

Механізми електропровідності термометричного матеріалу $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Катерина Ревенко¹, Віталій Ромака²

¹ Кафедра інформаційно-вимірювальних технологій, Національний університет “Львівська політехніка”, Україна, м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12;

² Кафедра неорганічної хімії Львівського національного університету ім. І. Франка, Україна, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, E-mail: romakav@yhoo.com

Abstract – Crystal structure, density of electron states and electrotransport characteristics of the heavy, Co impurity, doped n-TiNiSn intermetallic semiconductor ($N^{Co} = 9,5 \cdot 10^{19} \div 1,9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) were investigated in the $T = 80 \div 380 \text{ K}$ temperature range. The variable degree of the occupation of Ni and Ti atomic positions Co atomic in the $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $x < 0,03$, lattices was established. It is equivalent to introduction in this semiconductor the of acceptor and donor impurities.

Key words – temperature, thermometric element, semiconductor.

I. ВСТУП

У роботі наведені результати впливу сильного легування акцепторною домішкою Co на структурні, енергетичні та кінетичні характеристики та розподіл електронної густини (DOS) інтерметалічного напівпровідника n-TiNiSn. Ідея досліджень, окрім отримання практичних результатів щодо перспективних термометричних матеріалів, полягала у пошуку зв'язку між концентрацією домішки, структурною досконалістю матеріалу та електрокінетичними властивостями.

Синтез $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ супроводжується реалізацією кількох способів отримання частково неупорядкованих кристалічних структур (локальна аморфізація [1]). Це – швидке охолодження після розплаву [2] та сильне легування [3, 4]. У свою чергу, локальна аморфізація призводить до флуктуації зон неперервних енергій, які проявляються, зокрема, у різниці між величинами енергій активації ϵ_1^p та ϵ_1^a , отриманих, відповідно, з температурних залежностей питомого опору та коефіцієнту термо. Таку різницю було виявлено у $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ [5], однак у авторів були відсутні експериментальні докази локальної аморфізації кристалічного напівпровідника. У запропонованій роботі наведено такі результати для n-TiNiSn.

Пошук причин одночасної генерації дефектів донорної і/або акцепторної природи при легуванні інтерметалічних напівпровідників дозволить глибше зрозуміти умови отримання термометричних матеріалів з покращеними метрологічними характеристиками [6]. У даному контексті цікавими видаються результати легування n-TiNiSn атомами, радіуси яких значно менші за радіуси раніше досліджених домішок Sc та In.

У запропонованій роботі наведені результати дослідження впливу домішки Co на структурні, електрокінетичні та енергетичні характеристики n-TiNiSn. Вимірювалися температурні залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнту термо-ЕРС (α), структурні характеристики, а також здійснений розрахунок DOS n-TiNiSn, сильнолегованого домішкою Co ($3d74s2$), уведеною шляхом заміщення атомів Ni ($3d84s2$); співвідношення атомних радіусів $r_{\text{Ti}}/r_{\text{Co}}=1,17$ і $r_{\text{Ni}}/r_{\text{Co}}=0,99$.

Концентрація домішок змінювалася у діапазоні $N_{\text{Co}} \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,005$) $\div 1,9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x=0,10$). Методики отримання зразків, розрахунку кристалічної структури, вимірювання питомого електроопору, коефіцієнту термо-ЕРС у відношенні до міді в інтервалі температур $80 \div 380 \text{ K}$ наведені у [5], а розрахунку електронної структури релятивістським методом лінійної комбінації МТ-орбіталей (LMTO), програмний пакет “LMTART|6.20”, наведені у [7].

II. ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ ТА ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУР

Метою структурних досліджень було знайти варіант розташування атомів (або їх відсутності) у вузлах елементарної комірки $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, при якому брегівських фактор відповідності між модельним уявленням кристалічної структури та експериментальними результатами дифракції рентгенівського випромінювання буде найменшим [8]. Беручи до уваги, що атомний радіус Co ($r_{\text{Co}} = 0,1252 \text{ nm}$) незначно більший за атомний радіус Ni ($r_{\text{Ni}} = 0,1246 \text{ nm}$), очікувалося незначне збільшення значень періоду елементарної комірки $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. Однак, при уведенні найменшої концентрації домішки Co значення періоду різко зменшуються (рис. 1, крива 1).

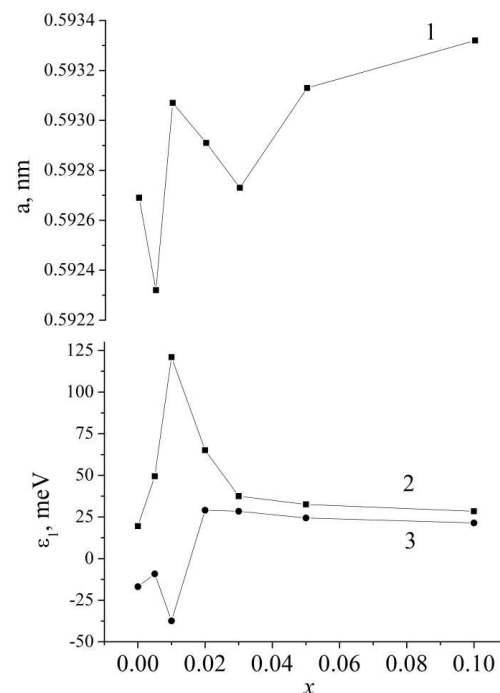


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки (1), енергій активації ϵ_1^a (2) та ϵ_1^p (3) $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

В інтервалі концентрації домішки $x = 0,005 \div 0,01$ значення періоду різко збільшуються, в інтервалі $x = 0,01 \div 0,03$ - зменшуються, а при $x > 0,03$ - зростають. Для більш детального вивчення причин такої поведінки $a(x)$ досліджені міжатомні відстані у кристалічній структурі $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, а також ступінь зайнятості кристалографічних позицій атомів. Виявилось, що на чотирьох умовних ділянках концентрації домішки, $x = 0 \div 0,005$, $x = 0,005 \div 0,01$, $x = 0,01 \div 0,03$ та $x > 0,03$ домішкові атоми Co одночасно у різних співвідношеннях займають як кристалографічні позиції атомів Ti, так і атомів Ni. Значення періоду зменшуються у разі зайняття у більшій мірі атомами Co кристалографічних позицій атомів Ti і зменшуються – у разі зайняття позицій атомів Ni.

Враховуючи, що атоми Co є донорами у відношенні до атомів Ti і акцепторами – у відношенні до атомів Ni, то легування n-TiNiSn домішкою Co супроводжується одночасним введенням дефектів донорної та акцепторної природи, співвідношення між якими буде змінюватися у міру зайняття вакантних позицій Ti та Ni. Такий характер одночасної генерації у напівпровіднику дефектів донорної та акцепторної природи неодмінно відобразиться на електрокінетичних характеристиках $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$.

Розрахунки розподілу електронної густини здійснені як для випадку зайняття домішковими атомами Co кристалографічних позицій Ni, так і Ti.

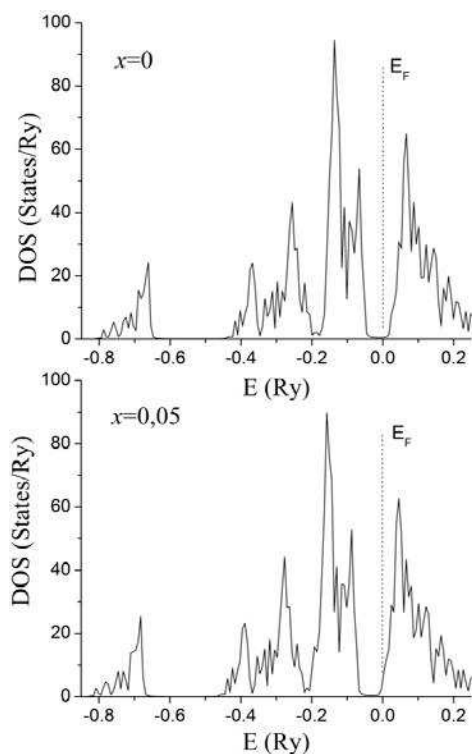


Рис. 2. Розрахунок DOS $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Із результатів розрахунків, наведених на рис. 2 слідує, що n-TiNiSn є напівпровідником, в якому енергетична щілина (ϵ_g) між зоною провідності та валентною зоною утворюється у результаті сильної гібридації d-станів перехідних елементів Ti та Ni:

електронна густина зони провідності визначається головним чином d-станами Ti, в той час як валентна зона - d-станами Ni, які перекриваються з d-станами Ti та p-станами Sn. Рівень Фермі у n-TiNiSn також, як і у випадку n-ZrNiSn, розташовується у забороненій зоні біля дна зони провідності, що в експерименті буде давати від'ємний знак коефіцієнту термо-ЕРС.

Із результатів DOS для кожного з компонентів твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ та сумарного розподілу для різних значень x, випливає, що заміщення атомів Ti чи Ni на Co не змінює спостережуваної форми розподілу електронної густини, а $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ залишається напівпровідниковим твердим розчином.

Легування n-TiNiSn акцепторною домішкою Co (атоми Co у більшій мірі займають кристалографічні позиції Ni) супроводжується зміною інтенсивності піків валентної зони та зони провідності, дрейфом рівня Фермі у напрямку валентної зони (рис. 2), що призведе до зміни типу основних носіїв струму (зміни знаку коефіцієнта термо-ЕРС). У експерименті буде мати місце зменшення значень енергії активації ϵ_{p1} із рівня Фермі на рівень протікання валентної зони $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. Уже при $x = 0,1$ рівень Фермі перетне рівень протікання валентної зони, а електропровідність $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ буде носити металічний характер.

Таким чином, легування інтерметалічного напівпровідника n-TiNiSn домішкою Co супроводжується складним характером зміни ступеню компенсації напівпровідника, зміною типу основних носіїв струму при $x \geq 0,01$ та монотонним дрейфом рівня Фермі у напрямку валентної зони з наступним перетином рівня протікання валентної зони, реалізацією переходу провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [8].

III. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Температурні залежності питомого електроопору $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ є характерними для напівпровідників – значення спадають із збільшенням температури, а на залежностях $\ln\rho(1/T)$ мають місце високотемпературні активаційні ділянки (рис. 3), які пов'язані із активацією носіїв струму у зони неперервних енергій. У той же час лише для двох зразків $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $x = 0$ та $x = 0,05$, на залежностях $\ln\rho(1/T)$ має місце низькотемпературна активація, пов'язана із стрибковою провідністю по локалізованих станах. Відсутність низькотемпературних активаційних ділянок на залежностях $\ln\rho(1/T)$ і наявність екстремумів на цих залежностях вказує на металізацію провідності по локалізованих станах через значні концентрації домішок та невисоку амплітуду потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації (тонкої структури великомасштабної флуктуації).

Температурні залежності коефіцієнту термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ (рис. 3) також виявляють напівпровідникові властивості наявністю високо- та низькотемпературних активаційних ділянок, які можуть бути апроксимовані за допомогою наступної залежності

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(\frac{\epsilon_1^\alpha}{kT} - \gamma + 1 \right),$$

де γ параметр, що залежить від природи розсіювання і у випадку n-TiNiSn складає 1,03. Із високотемпературних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$, використовуючи наведене вище співвідношення для коефіцієнту термо-ЕРС, для усіх досліджених зразків вираховані значення енергій активації $\epsilon_{1\rho}$ та $\epsilon_{1\alpha}$, відповідно (рис. 1), які у традиційних напівпровідниках дають значення енергетичного бар'єру між рівнем Фермі та рівнем протікання відповідної зони неперервних енергій.

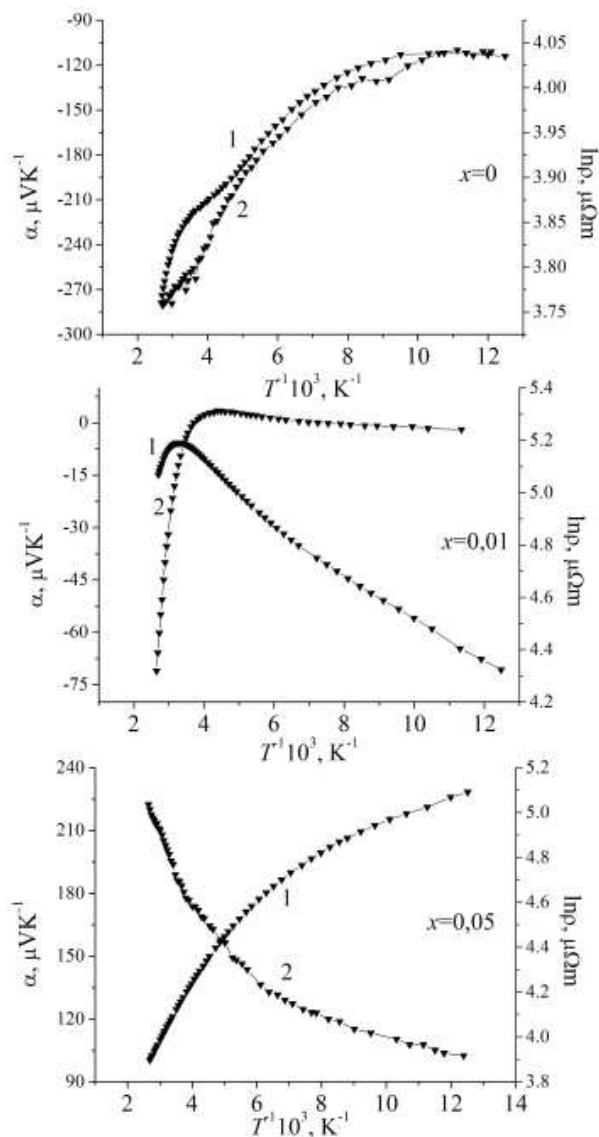


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору (1) та коефіцієнту термо-ЕРС (2) $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Зауважимо, що величина цього бар'єру не залежить від способу вимірювання. Як слідує із рис. 1, значення енергій активації $\epsilon_{1\rho}$ та $\epsilon_{1\alpha}$ суттєво відрізняються, що з урахуванням результатів структурних досліджень $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, вказує на наявність у зразках локальної аморфізації (флуктуації складу) [1], флуктуації заряджених домішок [6] і, як наслідок, флуктуації зон неперервних енергій [2, 3]. А тому

традиційні підходи, що використовуються при аналізі слабологованих напівпровідників, у даному випадку є неприйнятними.

Уведення найменш досяжної в експерименті концентрації домішки Co супроводжується зменшенням значень питомого електроопору (рис. 4), наприклад, при $T = 80 \text{ K}$ від $\rho_{x=0} = 43,3 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ до $\rho_{x=0,005} = 24,2 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Така поведінка $\rho(x)$ на ділянці $x = 0 \div 0,005$ засвідчує збільшення густини станів на рівні Фермі і можлива лише при уведенні у n-TiNiSn донорної домішки.

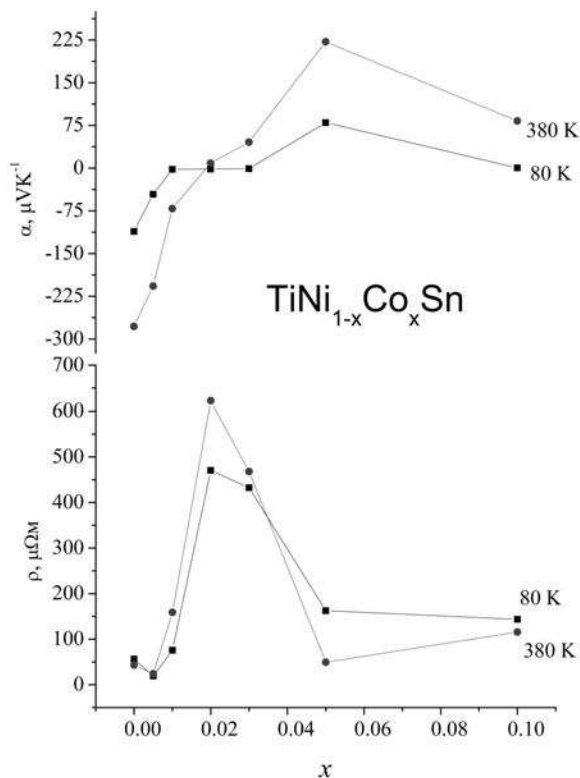


Рис. 4. Зміна значень коефіцієнту термо-ЕРС та питомого електроопору $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Збільшення значень електропровідності на ділянці $x = 0 \div 0,005$ можна пов'язати із збільшенням концентрації вільних електронів шляхом їх термічного закиду із рівня Фермі у зону провідності ($\sigma(\epsilon) \sim p(\epsilon)$). При цьому, рівень Фермі повинен дрейфувати у напрямку зони провідності. Поведінка $\rho(x)$ на ділянці $x = 0 \div 0,005$ підтверджує висновки рентгеноструктурних досліджень, що на цій концентраційній ділянці атоми Co у більшій мірі заміщують позиції атомів Ti, виступаючи як донорна домішка. Зміна значень коефіцієнту термо-ЕРС $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ підтверджує зроблені нами припущення про різний характер входження атомів Co у кристалічну структуру інтерметалічного напівпровідника. Те, що атоми Co на ділянці $x = 0 \div 0,005$ виступають як дефекти донорної природи засвідчують від'ємні значення коефіцієнту термо-ЕРС.

Даний висновок також підтверджують результати рис. 1, які відображають зміну значень енергії активації $\epsilon_{1\rho}$ із рівня Фермі на рівень протікання зон

неперервних енергій при зміні концентрації домішки Co у n-TiNiSn. Уведення найменшої концентрації домішки Co супроводжується дрейфом рівня Фермі у напрямку зони провідності від значень $\epsilon_1\rho(x=0) = 16,9$ меВ до $\epsilon_1\rho(x=0,005) = 9,2$ меВ (різні знаки $\epsilon_1\rho$ на рис. 1 відображають різну активацію носіїв струму: знак «мінус» – активація електронів із донорного рівня у зону провідності і знак «плюс» – активація дірок у валентну зону).

Збільшення значень питомого електроопору $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ на ділянці концентрацій $x = 0,005 \div 0,02$ можна пов'язати із зменшенням концентрації вільних електронів, при цьому рівень Фермі відійшов від рівня протікання зони провідності з $\epsilon_1\rho(x=0,005) = 9,2$ меВ до $\epsilon_1\rho(x=0,01) = 37,4$ меВ. Зменшення концентрації електронів і одночасне збільшення концентрації дірок на ділянці $x = 0,005 \div 0,01$ супроводжується збільшенням ступеню компенсації напівпровідника, що у відповідності до моделі сильно легованого та компенсованого напівпровідника Шкловського-Ефроса призведе до значного зростання амплітуди великомасштабної флуктуації [8, 9]. Як сліду з результатів рис. 1, максимальні значення $\epsilon_1\alpha$ досягаються саме на цій концентраційній ділянці. У діапазоні концентрацій домішки $x = 0,01 \div 0,02$ рівень Фермі перетне середину забороненої зони і підійде до краю рівня протікання валентної зони на відстань $\epsilon_1\rho(x=0,02) = 29,1$ меВ. Про це, зокрема, свідчить зміна знаку коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 3, 4).

Оскільки досліджувані зразки є сильнолегованими та сильнокомпенсованими, то збільшення концентрації дефектів акцепторної природи і вкладу у провідність вільних дірок проявиться інверсією знаку коефіцієнт термо-ЕРС ($T_{inv.}$) при нижчих температурах, що є додатковим підтвердженням дрейфу рівня Фермі у напрямку валентної зони (рис. 5). Практично лінійний характер зміни $T_{inv.}(x)$ вказує на такий же характер зміщенням рівня Фермі у напрямку валентної зони $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$.

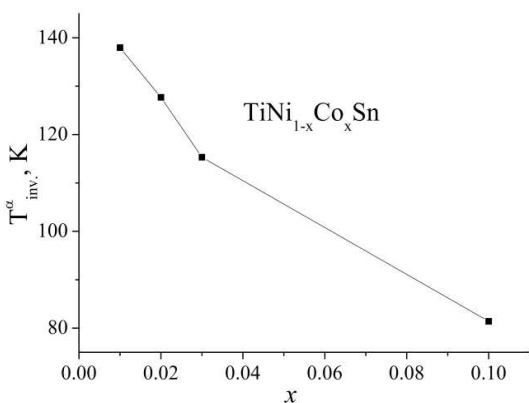


Рис. 5. Зміна значень температури інверсією знаку коефіцієнта термо-ЕРС ($T_{inv.}$) $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Спад залежності $\rho(x)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ при $x > 0,02$ пояснюється збільшенням концентрації вільних дірок, густини станів на рівні Фермі валентної зони при підході рівня Фермі до рівня протікання валентної зони. Виходячи із поведінки $\rho(x)$ та $\alpha(x)$ можемо припустити, що у даному діапазоні концентрацій домішок атоми Co виступають як акцепторна домішка, що підтверджують структурні дослідження. Перекомпенсація і збільшення у напівпровіднику тепер діркового типу провідності концентрації акцепторних домішок призведе до зменшення ступеню компенсації і спаду залежності $\epsilon_1\alpha(x)$ (рис. 1).

Conclusion

Таким чином, введення атомів Co у кристалічну структуру n-TiNiSn супроводжується одночасним заміщенням атомів Ni та Ti, однак ступінь такого заміщення залежить від концентрації атомів Co. Ми припускаємо, що механізм одночасного заміщення атомами одного сорту кількох різних позицій атомів у кристалічній структурі інтерметалічного напівпровідника є джелелом генерації одночасно кількох типів дефектів, концентрація та співвідношення яких також змінюється, що і проявляється на електрокінетичних характеристиках напівпровідника. Положення рівня Фермі у $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ буде визначатися ступенем заміщення атомами Co атомів Ni та Ti, а атоми Co хаотично (неупорядковано) розташовуються у кристалічній структурі інтерметалічного напівпровідника $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$.

Робота виконана в рамках грантів Міністерства освіти і науки України, № 0109U002069 та № 0109U001151.

References

- [1] Ромака В.А., Стадник Ю.В., Аксельруд Л.Г. и др., *ФТП*, т. **42**, № 7, с. 769-776, 2008.
- [2] Mott N.F., Davis E.A., *Electron processes in non-crystalline materials*. Clarend. Press, Oxford, 1979.
- [3] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л., *ЖЭТФ*, т. **61**, с. 816-824, 1971.
- [4] Шкловский Б.И., А.Л. Эфрос А.Л., *ibid.*, т. **62**, с. 1156-1164, 1972.
- [5] Ромака В.А., Шеляпина М.Г., Гореленко Ю.К. и др., *ФТП*, т. **42**, № 6, с. 676-682, 2006.
- [6] Ромака В.А., *Фізичні засади розроблення термометричних елементів на основі інтерметалічних напівпровідників*: Автореф. дис. д.т.н. / НУ "Львівська політехніка". – Львів, 2008. – 37 с.
- [7] Andersen O.K., *Phys. Rev. B – Solid State*, Vol. **5**, N 8, p. 864-871, 1975.
- [8] Pecharsky V.K., Zavalij P.U., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, NY, 2005.