

ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Ti_{1-x}Al_xNiSn$

Горинь А.М.¹, Ромака Л.П.¹, Стадник Ю.В.¹, Гладішевський Р.Є.¹,
Ромака В.А.², Рокоманюк М.В.²

¹Львівський національний університет ім. І. Франка, Україна, andriy.horyn@lmu.edu.ua

²Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна,

Представлена робота продовжує програму пошуку нових термоелектричних матеріалів на основі фаз пів-Гейслера (стр. тип $MgAgAs$). Досліджено структурні, термодинамічні, електрокінетичні та енергетичні властивості напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xNiSn$, $x=0-0.10$. Відомо, що термоелектричні матеріали, отримані шляхом легування фаз пів-Гейслера, зокрема, напівпровідників $n-TiNiSn$, $n-ZrNiSn$ та $n-HfNiSn$ акцепторними і/або донорними домішками, володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Так, для окремих зразків твердих розчинів термоелектрична добротність Z досягає значень $ZT \sim 1,4$ за температури $T=800$ К, що відповідає кращим показникам термоелектричних матеріалів на основі телуридів, клатратів, скуттерудитів тощо ($Z=\alpha^2 \cdot \sigma/\kappa$, де σ – питома електропровідність, α та κ – коефіцієнти термо-ерс та теплопровідності) [1].

Дослідження структурних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникових твердих розчинів заміщення на основі фаз пів-Гейслера дозволяє зрозуміти природу процесів переносу. Адаптація електрокінетичних характеристик термоелектричних матеріалів для підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну здійснюється відповідним легуванням фаз пів-Гейслера.

У роботі [1] показано, що кристалічна структура фази пів-Гейслера $TiNiSn$ є неупорядкованою у силу часткового (~ 0.5 ат.%) зайняття атомами Ni ($3d^8 4s^2$) позиції $4a$ атомів Ti ($3d^2 6s^2$). Враховуючи, що атоми Ni володіють більшим числом $3d$ -електронів, у кристалі формуються структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні ϵ_g з'являються донорні стани, які визначають тип провідності напівпровідника.

Метою представленої роботи є встановлення механізмів електропровідності напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xNiSn$, отриманого шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Ti ($3d^2 6s^2$) на Al ($3s^2 3p^1$). Легування напівпровідника $n-TiNiSn$ домішковими атомами Al супроводжується генеруванням дефектів акцепторної природи, а в забороненій зоні ϵ_g $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ повинні з'явитися домішкові акцепторні стани.

Досліджено структурні, термодинамічні, електрокінетичні та енергетичні властивості напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xNiSn$, $x=0-0.10$. Мікросондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків встановив їхню відповідність складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи не виявили слідів інших фаз. Дифрактограми зразків $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ індексуються у структурному типі $MgAgAs$. Враховуючи, що атомні радіуси Ti ($r_{Ti}=0.146$ нм) та Al ($r_{Al}=0.143$ нм) є близькими, ми очікували на незначну зміну значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Ti_{1-x}Al_xNiSn$. Однак рентгеноструктурні дослідження виявили стрімкий ріст значень $a(x)$ на ділянці концентрацій $x=0-0.02$, а за концентрацій $x>0.02$ ця зміна є незначною. Таку поведінку $a(x)$ $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ за концентрацій $x=0-0.02$ ми пов'язуємо з частковим зайняттям атомами Al кристалографічної позиції $4c$ атомів Ni ($r_{Ni}=0.124$ нм), а за концентрацій $x>0.02$ – позиції $4a$ атомів Ti . В обох випадках у кристалі $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ генеруватимуться структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні утворюються акцепторні стани, які будуть визначати його провідність.

Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ для $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ (рис. 1) є типовими для легованих напівпровідників з активаційними ділянками, що вказує на наявність кількох активаційних механізмів провідності [1]. Окрім того, високотемпературні активаційні ділянки на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ для $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ показують, що рівень Фермі ϵ_F розташований у забороненій ϵ_g , а від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ уточнюють його положення – поблизу зони провідності ϵ_C . Отже, електрони є основними носіями електрики $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ за усіх досліджених температур.