

Условия достижения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности в интерметаллических полупроводниках структурного типа MgAgAs

© В.А. Ромака^{*,†,¶}, Д. Фрушарт[^], Ю.В. Стадник[≠], Я. Тобола^{*}, Ю.К. Гореленко[≠],
М.Г. Шеляпина[∇], Л.П. Ромака[≠], В.Ф. Чекурин^{*}

* Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Пидстрыгача Национальной академии наук Украины, 79060 Львов, Украина

† Национальный университет „Львовская политехника“, 79013 Львов, Украина

^ Лаборатория кристаллографии Национального центра научных исследований, BP 166, 38042 Гренобль, Франция

≠ Львовский национальный университет им. И. Франко, 79005 Львов, Украина

• Научно-технологический университет Горно-металлургической академии, 30-059 Краков, Польша

∇ Институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 февраля 2006 г. Принята к печати 17 марта 2006 г.)

Условием достижения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности Z^* в интерметаллических полупроводниках структурного типа MgAgAs является их сильное легирование акцепторными и (или) донорными примесями до концентраций, при которых уровень Ферми фиксируется порогом подвижности соответствующей зоны непрерывных энергий. Максимум коэффициента термоэлектрической мощности является термически стабильным при условии одинаковой природы типа примесей, вводимых в полупроводник, и типа примесной зоны, вызывающей появление максимума Z^* .

PACS: 71.20.Nr; 72.20.Pa, 71.55.Ht, 75.20.Ck

1. Введение

В представленной работе, продолжая теоретические и экспериментальные исследования влияния сильного легирования на физические свойства интерметаллических полупроводников со структурой MgAgAs, впервые определены условия появления и термической стабильности максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности Z^* в указанных полупроводниках на основе предложенных нами механизмов проводимости [1–8].

Уже первые исследования интерметаллических полупроводников показали их перспективность в качестве новых термоэлектрических материалов [9–12]. Возрастающий интерес на протяжении последних пяти–семи лет к нелегированным и легированным интерметаллическим полупроводникам обусловлен одновременно высокими значениями проводимости σ и коэффициента Зеебека S , что в свою очередь обеспечивает значительные величины коэффициента термоэлектрической мощности материала Z^* ($Z^* = S^2\sigma$) и делает данные полупроводники интенсивно изучаемыми термоэлектрическими материалами [13–24]. Анализ уровня проводимых исследований, включая цитируемые работы, показывает, что исследуются, как правило, различные способы и комбинации легирования полупроводников для получения наибольших значе-

ний Z^* без детального изучения механизмов токопереноса.

В данном контексте отметим результаты работ [14,17] и [18,19], авторы которых исследовали полупроводники TiNiSn и ZrNiSn, соответственно, легированные донорными примесями путем замещения атомов Sn ($4d^{10}5s^25p^2$) на Sb ($4d^{10}5s^25p^3$).

„Колоколообразный“ вид зависимости удельного электросопротивления от температуры $\rho(T)$ в TiNiSn с максимумом при ~ 170 К (~ 15 мэВ) свидетельствует, на наш взгляд, что уже в исходном, нелегированном сурьмой полупроводнике TiNiSn присутствуют значительные концентрации неконтролируемых донорных примесей и проводимость по примесной зоне носит не прыжковый, а металлический характер до $T \approx 170$ К (произошел переход Мотта в примесной зоне [7,25,26]). При $T > 170$ К включается активация электронов с уровня Ферми E_F примесной зоны в зону проводимости — $\rho(T)$ уменьшается. Легирование TiNiSn донорными примесями, начиная с концентраций $N_D = 8.7 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (состав с $x = 0.05$), приводит к ликвидации активационного участка на зависимостях $\rho(T)$ и связано, по нашему мнению, со слиянием примесной донорной зоны с порогом подвижности зоны проводимости [2–5]. При этом, как показано в [5], E_F фиксируется порогом подвижности. Именно при $x = 0.05$ в [14] наблюдали максимальные значения термоэлектрической мощности. При больших концентрациях донорных примесей E_F

¶ E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

дрейфует вглубь зоны проводимости (реализуется переход Андерсона [7,25]).

В работе [18] исследования сплавов $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$ проводились в температурном диапазоне 300–900 К и максимальные значения Z^* наблюдались для нелегированного полупроводника $ZrNiSn$. Как следует из [18], уже минимально достигнутое легирование донорными примесями (состав $ZrNiSn_{0.99}Sb_{0.01}$) приводит к ликвидации активационного участка на зависимости $\rho(T)$ в интервале 300–700 К и связано, по нашему мнению, с переходом E_F из примесной донорной зоны в зону проводимости вследствие термической активации электронов. Сравнивая результаты [14] и [18], отметим, что различные концентрации донорных примесей, которые приводят к максимальным значениям Z^* при $T < 300$ К и $T > 300$ К, связаны, по нашему мнению, с аддитивным характером влияния температуры и концентрации примесей на положение E_F . Авторы [19] считают, что особенности поведения $\rho(T)$ и $S(T)$ в [18] связаны исключительно с механизмами рассеяния носителей тока, игнорируя само понятие примесной проводимости.

В [20] легировали $ZrNiSn$ акцепторными и (или) донорными примесями путем замещения атомов Ni ($3d^8 4s^2$) на Co ($3d^7 4s^2$) и (или) на Cu ($3d^{10} 4s^2$). Авторы [20] объясняют поведение $\rho(T)$ и $S(T)$ исходя из разного числа валентных электронов в сплавах $ZrNi_{1-x-y}Co_xCu_ySn$. Подобные исследования и их трактовка приведены в работе [21], авторы которой легировали $NbCoSn$ акцепторными и (или) донорными примесями путем замещения атомов Nb ($4d^4 5s^1$) на Ti ($3d^2 4s^2$) и (или) на Mo ($4d^5 5s^1$). Легирование сплавов $TiNiSn$ нейтральными по отношению к Ti примесями Zr ($4d^2 5s^2$) и Hf ($4f^{14} 5d^2 6s^2$) позволило получить максимальные значения Z^* при 800 К для сплава $(Zr_{0.7}Hf_{0.3})_{0.7}Ti_{0.3}NiSn$ [22].

Реализация случая сильного легирования и сильного компенсирования полупроводника $TiCoSb$ путем одновременного введения донорных (замещение атомов Ti на Nb и Ta ($4f^{14} 5d^3 6s^2$)) и акцепторных примесей (замещение атомов Sb на Sn и создание сплава $Ti_{1-x}Nb_{x/2}Ta_{x/2}CoSb_{1-x}Sn$) позволила авторам [23] получить высокотемпературный максимум Z^* при $T = 936$ К.

Авторы [15] и [24] наблюдали максимальные значения Z^* при одинаковых концентрациях донорных примесей в $TiCoSb$, легированном путем замещения атомов Co на Ni, что соответствует составу $x \approx 0.05$.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что до настоящего времени отсутствует понимание закономерностей легирования интерметаллических полупроводников со структурой $MgAgAs$, приводящих к появлению максимальных значений Z^* .

Следует также отметить, что в различных исследовательских лабораториях при всем разнообразии способов подготовки шихты исходных компонентов и степени их чистоты общим методом является сплавление шихты с последующим неконтролируемым охлаждением расплава. При этом реализуется один из путей получе-

ния неупорядоченных твердых тел [25], приводящий, в частности, к структурным разупорядочениям, локальным деформациям кристаллитов поликристаллических образцов, а также к разупорядочениям, вызванным флуктуациями значительных концентраций заряженных примесей ($10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$) [26]. Все перечисленное обуславливает появление в запрещенной зоне полупроводника примесных состояний и формирует „хвосты“ зон непрерывных энергий с локализованными состояниями.

Понимание реальных механизмов проводимости в интерметаллических полупроводниках позволяет получить полупроводники с заданным расположением E_F путем выбора оптимальных концентраций легирующих примесей, условий синтеза, режимов гомогенизирующего отжига и последующего охлаждения, что в конечном итоге обеспечит максимальные значения Z^* в широком диапазоне температур. Кроме того, важным является вопрос временной стабильности параметров материала при термоударах и термоциклировании.

Расчет электронных структур, экспериментальные исследования кинетических, магнитных, резонансных и структурных характеристик сильно легированных и компенсированных полупроводников $ZrNiSn$, $TiNiSn$ и $TiCoSb$ позволили нам установить доминирующие механизмы проводимости в широких температурном и концентрационном интервалах, определить роль примесных зон в проводимости данных полупроводников и предположить модели их перестройки при изменении концентрации примесей и степени компенсации полупроводников [1–8]. Следующим логическим шагом является исследование условий появления и термической стабильности максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности Z^* в изучаемых полупроводниках. Практическому решению данного вопроса посвящен цикл выполненных работ [1–8], а также предложенная статья, в частности.

Исследовались поведение электропроводимости σ , коэффициента Зеебека S (по отношению к меди), магнитной восприимчивости χ (метод Фарадея) в диапазоне 80–380 К, структурные характеристики, выполнен расчет электронной структуры $ZrNiSn$ и $TiCoSb$ при их легировании акцепторными или донорными примесями различными способами и различными концентрациями (от $N_A, N_D = 8.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.005$) до $5.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.3$)):

- 1) легирование $ZrNiSn$ акцепторными примесями путем замещения атомов Zr на Sc ($3d^1 4s^2$);
- 2) легирование $TiCoSb$ донорными примесями путем замещения атомов Co на Ni;
- 3) легирование $ZrNiSn$ акцепторными примесями путем замещения атомов Ni на Co. В данном способе исследовались как отпущенные образцы (охлажденные до комнатной температуры после гомогенизирующего отжига на протяжении 24 ч), так и закаленные (быстрое охлаждение).

Методики получения образцов, их структурные исследования, измерения $\sigma(T)$, $S(T)$ и $\chi(T)$ приведены в [2]. Отметим, что исследуемые образцы являются парамагнетиками Паули в интервале температур 80–380 К. Расчеты электронной структуры осуществлены в рамках самосогласованного метода Корринги–Кона–Ростокера в приближении когерентного потенциала и локальной плотности [27] и приведены в [1,3,7,8].

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости коэффициента термоэлектрической мощности Z^* от концентрации акцепторных примесей (замещение атомов Zr на Sc) в ZrNiSn и донорных примесей в TiCoSb. На зависимостях $Z^*(x)$ для $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ наблюдаются максимумы в районе $x \approx 0.08$, расположение которых слабо зависит от температуры и которые смещаются в область больших значений Z^* при увеличении температуры. Зависимости $Z^*(x)$ для $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ несколько отличаются от аналогичных зависимостей для $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$. Во-первых, максимумы на зависимостях $Z^*(x)$ проявляются слабо, но начиная с $x > 0.04$ наблюдается резкий излом, незначительный максимум при $x \approx 0.05$ и выход зависимостей $Z^*(x)$ на квазинасыщение. Во-вторых, правые крылья зависимостей $Z^*(x)$ слабо изменяются при изменении концентраций донорных примесей.

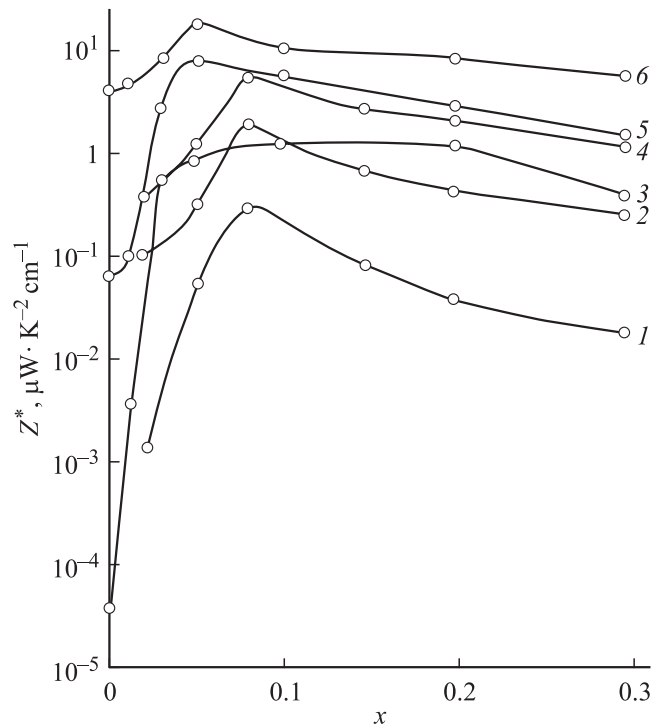


Рис. 1. Зависимости коэффициента термоэлектрической мощности от концентрации акцепторных примесей $Z^*(x)$ для образцов $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ при 80 К (1), 200 К (2) и 375 К (4) и донорных примесей для образцов $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ при 80 (3), 200 (5) и 375 К (6).

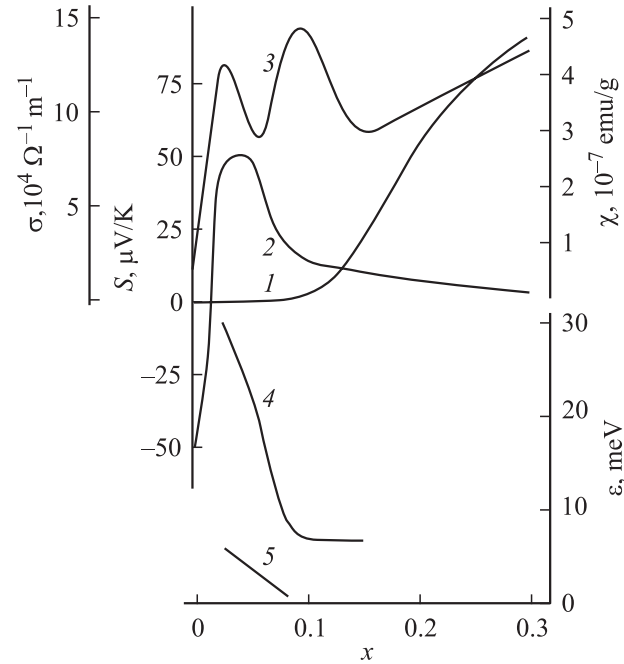


Рис. 2. Зависимости проводимости σ (1), коэффициента Зеебека S (2), магнитной восприимчивости χ (3), энергий активации ϵ_1 (4) и ϵ_2 (5) от концентрации акцепторных примесей для образцов $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ при 80 К.

Исходя из механизмов проводимости ZrNiSn и TiCoSb при их легировании акцепторными или донорными примесями, соответственно [2–7], проанализируем условия появления максимумов на зависимостях $Z^*(x)$.

Сравнивая поведение зависимостей $Z^*(x)$, $S(x)$, $\sigma(x)$ и $\chi(x)$ для $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ (рис. 1, 2), можно заметить, что максимумы на зависимостях $Z^*(x)$ практически совпадают со вторым максимумом зависимости $\chi(x)$ и располагаются на участке наибольшей крутизны в зависимости $S(x)$, что соответствует составу $x \approx 0.08$. Кроме того, именно с этих концентраций акцепторных примесей начинается экспоненциальный рост проводимости. Из рис. 2 следует, что в области состава $x \approx 0.08$ исчезает прыжковая проводимость по локализованным состояниям ϵ_2 , энергия активации с E_F в валентную зону ϵ_1 достигает своих наименьших значений. В [3] показано, что при $x \approx 0.08$ пропадает кулоновская щель примесной зоны, наблюдается наибольший рост плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ с последующим выходом на квазинасыщение. Экспоненциальный рост $\sigma(x)$ вызван экспоненциальным увеличением концентрации свободных дырок, обусловленным ионизацией акцепторов из-за уменьшения энергетической щели между примесной зоной и порогом подвижности валентной зоны до термически преодолимой свободными дырками. Мы считаем, что в районе концентраций акцепторных примесей, которые соответствуют составу $x \approx 0.08$, исчезает энергетическая щель между примесной акцепторной зоной и порогом подвижности валентной зо-

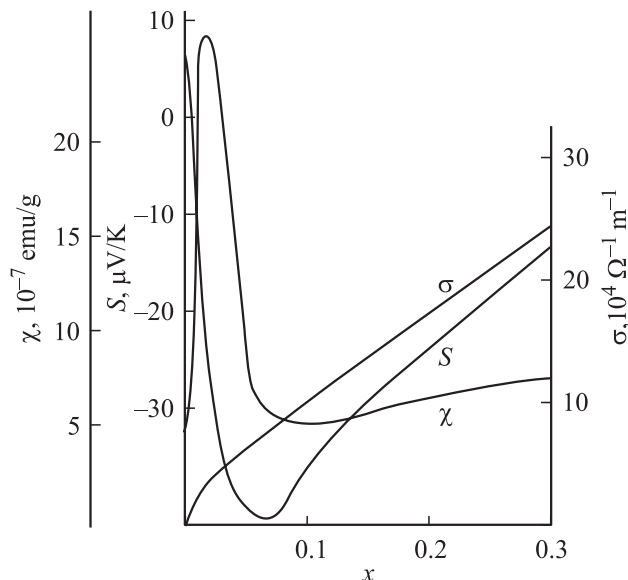


Рис. 3. Зависимости проводимости σ (1), коэффициента Зеебека S (2), магнитной восприимчивости χ (3) от концентрации донорных примесей в образцах $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ при 80 К.

ны, а E_F фиксируется порогом подвижности валентной зоны [2,3].

При ббльших концентрациях акцепторных примесей ($x \geq 0.1$), когда E_F заходит в валентную зону и реализуется переход проводимости диэлектрик–металл [5,24], величина термоэдс существенно уменьшается [2–5]. Поскольку $Z^* = S^2\sigma$, именно поведение коэффициента термоэдс в большей степени определяет поведение $Z^*(x)$, что мы и наблюдаем на рис. 1.

Резюмируя изложенное выше, сделаем первый промежуточный вывод: максимум коэффициента термоэлектрической мощности в интерметаллическом полупроводнике ZrNiSn , легированном акцепторной примесью путем замещения атомов Zr на Sc , наблюдается при концентрациях примеси, фиксирующих E_F порогом подвижности валентной зоны.

В полупроводниках $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ наблюдается выход зависимостей $Z^*(x)$ на квазинасыщение после незначительного максимума при $x \approx 0.05$ (рис. 1). Следует отметить, что максимум зависимостей $Z^*(x)$ располагается на участках падения зависимостей $S^*(x)$ и $\chi(x)$ в точках их наибольшей крутизны (рис. 3), что соответствует составу $x \approx 0.05$. Поведение $Z^*(x)$, особенно в области максимума, также в большей степени определяется поведением $S(x)$, нежели $\sigma(x)$.

Как показано в [7], начиная с концентраций донорных примесей, которые соответствуют составам $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ при $x > 0.03$, в них исчезает прыжковая проводимость по примесным состояниям донорной зоны, нет активации электронов с E_F в зону проводимости (ϵ_1), исчезает кулоновская щель примесной донорной зоны и наблюдается существенное изменение в поведении $\sigma(x)$, плотность состояний на уровне Ферми

достигает своих наибольших значений и выходит на квазинасыщение. Мы считаем, что в области концентраций донорных примесей, соответствующих составу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ с $x \approx 0.05$, пропадает энергетическая щель между примесной донорной зоной и порогом подвижности зоны проводимости, а E_F фиксируется порогом подвижности. При ббльших концентрациях донорных примесей ($x > 0.05$), когда E_F заходит в зону проводимости и реализуется переход проводимости диэлектрик–металл, имеет место незначительное уменьшение величин термоЭДС, что и определяет поведение $Z^*(x)$.

Таким образом, выход на квазинасыщение значений коэффициента термоэлектрической мощности при увеличении концентрации донорных примесей в интерметаллических полупроводниках $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ наблюдается при концентрациях примесей, которые фиксируют положение E_F порогом подвижности зоны проводимости. Это — второй промежуточный вывод.

Случай легирования интерметаллических полупроводников ZrNiSn акцепторными примесями путем замещения атомов Ni на Co более сложный, чем предыдущие. Напомним, что мы исследовали как отпущенные, так и закаленные образцы $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. На рис. 4 и 5 представлены зависимости термоэлектрической мощности от концентрации акцепторных примесей в ZrNiSn для отпущенных и закаленных образцов, соответственно.

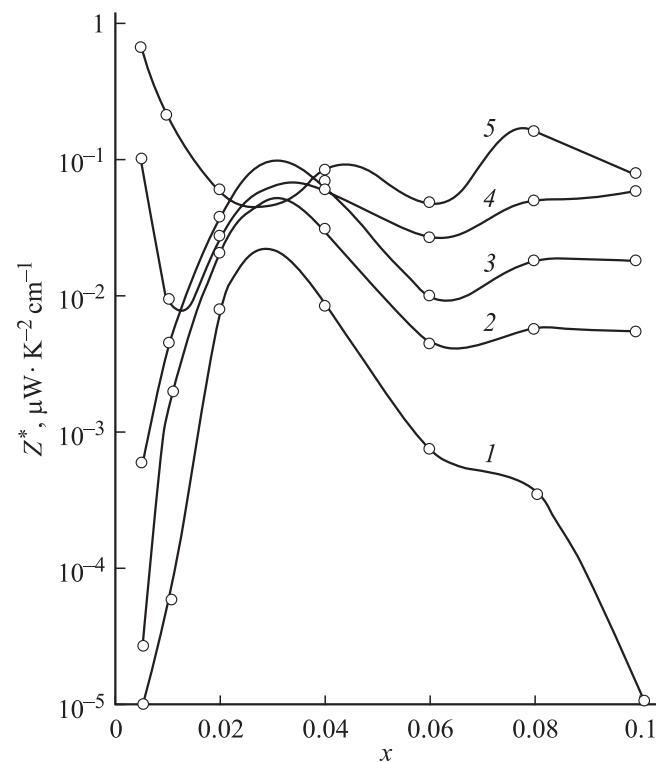


Рис. 4. Зависимости коэффициента термоэлектрической мощности от концентрации акцепторных примесей $Z^*(x)$ для отпущенных образцов $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ при 80 (1), 150 (2) 200 (3), 300 (4), 350 К (5).

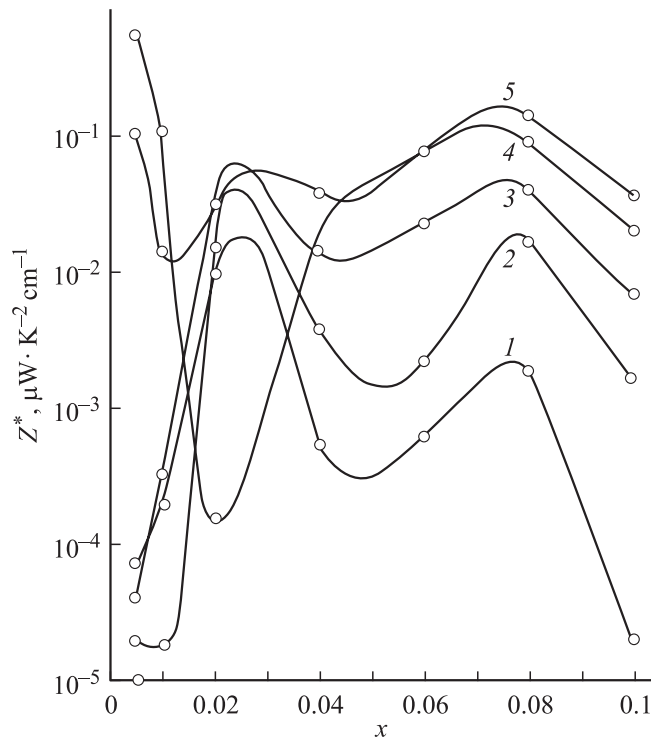


Рис. 5. Зависимости коэффициента термоэлектрической мощности от концентрации акцепторных примесей $Z^*(x)$ для закаленных образцов $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ при 80 (1), 150 (2), 200 (3), 300 (4), 350 К (5).

Для случая отпущенных образцов в температурном интервале 80–300 К для концентраций акцепторных примесей, которые соответствуют составу $x \approx 0.03$, на зависимостях $Z^*(x)$ наблюдаются первые максимумы. Кроме того, в районе концентрации примесей, которые соответствуют составу $x \approx 0.08$, сначала наблюдается изгиб зависимости $Z^*(x)$ (при $T = 80$ К), который с увеличением температуры переходит во второй максимум, положение которого мало изменяется с температурой.

Для закаленных образцов на зависимостях $Z^*(x)$ в температурном интервале 80–300 К также наблюдаются максимумы. Однако уже при $T \geq 350$ К на месте расположения первого максимума в районе $x \approx 0.03$ наблюдается глубокий минимум (рис. 5, кривая 5). В то же время во всем исследуемом интервале температур в районе состава $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ ($x \approx 0.08$) на зависимостях $Z^*(x)$ наблюдается второй максимум, положение которого, подобно как и для отпущенных образцов, также не изменяется с температурой.

Сравнивая поведение зависимостей $Z^*(x)$, $S(x)$, $\sigma(x)$ и $\chi(x)$ (рис. 6) для $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, можем отметить, что в отпущенных образцах первый максимум на зависимостях $Z^*(x)$ располагается на участке подъема зависимости $S(x)$ в области наибольшей ее крутизны, что соответствует составу $x \approx 0.03$. Приведенное утверждение справедливо также и для закаленных образцов.

В [8] было установлено, что в отличие от рассмотренных выше случаев [3,7] плотность состояний на уровне Ферми изменяется немонотонно и на зависимости $1/N(E_F)$ от концентрации примесей наблюдаются две осцилляции. Кроме того, было экспериментально установлено, что в исследуемых образцах одновременно присутствуют два сорта примесей — неконтролируемая донорная и контролируемая акцепторная. Можем отметить, что в обоих типах образцов первый максимум на зависимостях $Z^*(x)$ располагается на участке подъема зависимости $S(x)$ в точке наибольшей ее крутизны, что соответствует составу $x \approx 0.03$. Кроме того, в [8] было установлено, что в диапазоне концентраций акцепторных примесей, который соответствует составам $0.005 \leq x < 0.03$, имеет место активация электронов с примесной донорной зоны в зону проводимости, причем величина энергии активации уменьшается с увеличением концентрации акцепторных примесей. Такое поведение является типичным для полупроводников электронного типа проводимости при переходе от случая сильной компенсации ($1 - K \ll 1$) к слабой ($K = N_A/N_D \ll 1$) [26].

Из результатов [8] можно определить скорость изменения энергии активации ε_1 от концентрации акцепторных примесей в интервале составов от $x = 0$ до $x \approx 0.03$: $d\varepsilon_1/dx \approx 240$ мэВ/ат.%. Вычисления показывают, что при $x \approx 0.03$ величина $\varepsilon_1 \approx 0$. Это означает, что при таких концентрациях акцепторных примесей исчезает кулоновская щель примесной донорной зоны, примесная же зона сливается с порогом подвижности зоны проводимости, который фиксирует положение E_F . При увеличении концентрации примесей и (или) при увеличении температуры, что облегчает ионизацию ак-

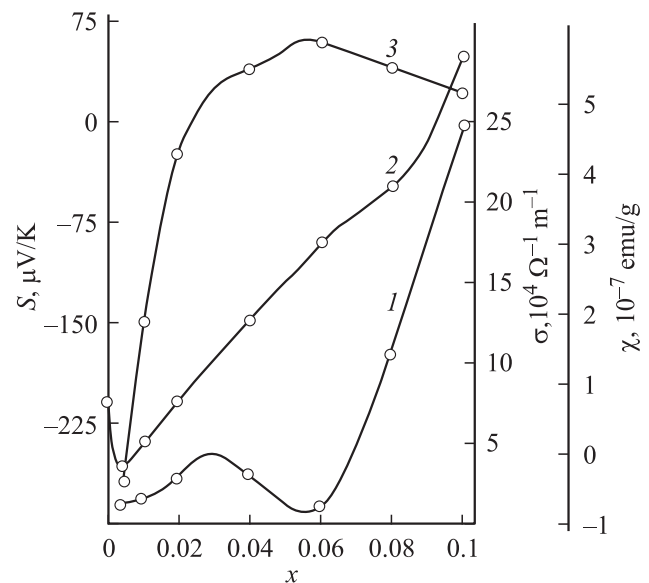


Рис. 6. Зависимости проводимости σ (1), магнитной восприимчивости χ (2), коэффициента Зеебека S (3) от концентрации акцепторных примесей в отпущенных образцах $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ при 375 К.

цепторов, происходит перекомпенсация полупроводника с n - на p -тип проводимости, а E_F разместится теперь в кулоновской щели примесной акцепторной зоны. Из изложенного становится понятным отсутствие первого максимума на $Z^*(x)$ при $T > 300$ К.

Таким образом, первый максимум коэффициента термоэлектрической мощности в полупроводниках $ZrNiSn$, легированных акцепторными примесями путем замещения Ni на Co , наблюдается при концентрациях примесей, которые фиксируют E_F на пороге подвижности зоны проводимости. Поскольку мы легируем полупроводник акцепторными примесями, максимум коэффициента термоэлектрической мощности, связанный с примесной донорной зоной, является термически нестабильным уже при $T > 300$ К.

Из сопоставления результатов, представленных на рис. 1, 4 и 5, можем заключить, что первый максимум $Z^*(x)$ в $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ и максимум $Z^*(x)$ в $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ имеют одну природу — фиксация E_F порогом подвижности зоны проводимости. Однако в полупроводник $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ вводится донорная примесь и максимум коэффициента термоэлектрической мощности связан с примесной донорной зоной, что делает этот максимум термически стабильным в $TiCo_{1-x}Ni_xSb$. Поскольку в $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ вводится акцепторная примесь, а первый максимум связан с примесной донорной зоной, первый максимум в $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ является термически нестабильным. Это — третий промежуточный вывод.

Относительно природы второго максимума на зависимостях $Z^*(x)$ при концентрациях акцепторных примесей, которые соответствуют составу $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ с $x \approx 0.08$, то он расположен на спадающих участках зависимости $S(x)$ (рис. 6) в области ее наибольшей крутизны. Нами также установлено [8], что после перекомпенсации полупроводника дальнейшее увеличение концентрации акцепторных примесей приводит к уменьшению и исчезновению энергии активации ϵ_1 и кулоновской щели примесной акцепторной зоны, а E_F дрейфует от вершины акцепторной зоны к ее дну, плотность состояний на уровне Ферми имеет наибольшие значения. При концентрациях акцепторных примесей, которые соответствуют составу $x \approx 0.08$, примесная акцепторная зона перекрывается с порогом подвижности валентной зоны, а E_F фиксируется порогом подвижности. При $x > 0.08$ уровень E_F заходит в область непрерывных энергий валентной зоны — реализуется переход проводимости диэлектрик–металл [8,25].

Можем констатировать, что второй максимум коэффициента термоэлектрической мощности в интерметаллических полупроводниках $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ ($x \approx 0.08$) наблюдается при концентрациях акцепторных примесей, которые фиксируют E_F порогом подвижности валентной зоны. Поскольку данный максимум связан с примесной акцепторной зоной при введении в полупроводник акцепторных примесей, он является термически стабильным и только увеличивается с ростом температуры

в исследуемом температурном интервале. Кроме того, сравнивая рис. 1, 4 и 5, можем отметить, что второй максимум на зависимостях $Z^*(x)$ в $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ и максимумы в зависимостях $Z^*(x)$ в $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ наблюдаются при одинаковых концентрациях акцепторных примесей и имеют одну природу — фиксация E_F порогом подвижности валентной зоны. Это — четвертый промежуточный вывод.

В заключение обращаем внимание на поведение зависимостей $Z^*(x)$ в $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ для незначительных (в данных исследованиях) концентраций акцепторных примесей ($x < 0.02$) при $T \geq 300$ К (рис. 4, 5, кривые 4 и 5). Спад зависимостей $Z^*(x)$ для отдельных образцов на 3 порядка при изменении концентрации примесей, соответствующих составам от $x = 0.05$ до $x = 0.02$, вызван, как мы считаем, аддитивным характером воздействия температуры и концентрации примесей на положение E_F . При $T \geq 300$ К уровень Ферми перейдет из примесной донорной зоны на порог подвижности зоны проводимости — реализуется возможность появления максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности. Как следует из рис. 4 и 5, именно при $T \geq 300$ К были получены максимальные значения Z^* , что является дополнительным штрихом в пользу высказанных в работе выводов.

3. Заключение

A priori, исходя из определения коэффициента термоэлектрической мощности, было понятно, что для получения максимальных значений Z^* необходимо, например, по типу проводимости реализовать ситуацию „еще не металл, но уже и не полупроводник“. Суммируя промежуточные выводы, сформулируем такие условия:

- условием достижения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности Z^* в интерметаллических полупроводниках структурного типа $MgAgAs$ является их сильное легирование акцепторными и (или) донорными примесями до концентраций, при которых E_F фиксируется порогом подвижности соответствующей зоны непрерывных энергий;
- максимум коэффициента термоэлектрической мощности является термически стабильным при условии одинаковой природы типа примесей, вводимых в полупроводник, и типа примесной зоны, вызывающей появление максимума Z^* ;
- в $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ или $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ примесные акцепторные зоны, сформированные различными акцепторными примесями, перекрываются с порогом подвижности валентной зоны при одинаковых концентрациях примесей, что соответствует составам с $x \approx 0.08$;
- в $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ примесная донорная зона перекрывается с порогом подвижности зоны проводимости при концентрациях донорных примесей, соответствующих составу $x \approx 0.05$.

Работа выполнена в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 0106U000594), Российского фонда фундаментальных исследований (№ 05-02-16731-а), ЕСO-NET (№ 08133 RA) и Министерства образования и науки Украины (№ 0103U001887, № 0104U002297).

Список литературы

- [1] L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Horyn, M.G. Shelyapina, V.S. Kasperovich, D. Fruchart, E.K. Hlil, P. Wolfers. *J. Alloys Comp.*, **396**, 64 (2004).
- [2] Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, V.F. Chekurin. *J. Alloys Comp.*, **400**, 29 (2005).
- [3] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, М.Г. Шеляпина, Д. Фрушарт, В.Ф. Чекурин, Л.П. Ромака, Ю.К. Гореленко. *ФТП*, **40** (2), 136 (2006).
- [4] O.I. Bodak, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Yu.K. Gorelenko, V.F. Ghekurin. *Phys. Chem. Sol. St.*, **6** (1), 120 (2005).
- [5] Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorelenko, M.G. Shelyapina, L.P. Romaka. *Coll. Abstracts IX Int. Conf. on Crystal Chem. Intermetallic Compounds* (Lviv, Ukraine, Sept. 20–24, 2005) p. 17.
- [6] O.I. Bodak, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, M.G. Shelyapina, L.P. Romaka, V.F. Chekurin, Yu.K. Gorelenko. *Phys. Chem. Sol. St.*, **6** (2), 218 (2005).
- [7] В.А. Ромака, М.Г. Шеляпина, Ю.В. Стаднык, Д. Фрушарт, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурин. *ФТП*, **40** (7), 796 (2006).
- [8] В.А. Ромака, М.Г. Шеляпина, Ю.К. Гореленко, Д. Фрушарт, Ю.В. Стаднык, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурин. *ФТП*, **40** (6), 676 (2006).
- [9] K.H.J. Buschow, D.B. Mooij, T.T.M. Palstra, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh. *Philips J. Res.*, **40**, 313 (1985).
- [10] Yu.V. Stadnyk, Yu.K. Gorelenko, O.I. Bodak, R.V. Skolozdra. Patent USSR № 1492750 (1987).
- [11] S.J. Poon. *Adv. Phys.*, **41**, 303 (1992).
- [12] Yu.V. Stadnyk, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, R.V. Skolozdra. Patent Ukraine № 17952 A (1997).
- [13] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Buchert. *J. Phys. B: Condens. Matter.*, **11**, 1697 (1999).
- [14] S. Bhattacharya, A.L. Pope, R.T. Littleton IV, M. Terry, M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, S.J. Poon. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2476 (2000).
- [15] Yu. Stadnyk, Yu. Gorelenko, A. Tkachuk, A. Goryn, V. Davydov, O. Bodak. *J. Alloys Comp.*, **329**, 37 (2001).
- [16] A. Horyn, O. Bodak, L. Romaka, Yu. Gorelenko, A. Tkachuk, V. Davydov, Yu. Stadnyk. *J. Alloys Comp.*, **363**, 10 (2004).
- [17] S.W. Kiml, Y. Kimura, Y. Mishima. *Science and Techn. Adv. Mater.*, **5** (4), 485 (2004).
- [18] Y. Kawaharada, H. Uneda, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka. *J. Alloys Comp.*, **364**, 59 (2004).
- [19] Y. Kawaharada, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka. *J. Alloys Comp.*, **381**, 9 (2004).
- [20] S. Katsuyama, H. Matsushima, M. Ito. *J. Alloys Comp.*, **385**, 232 (2004).
- [21] Y. Kawaharada, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka. *J. Alloys Comp.*, **384**, 303 (2004).
- [22] K. Kurosaki, H. Muta, S. Yamanaka. *J. Alloys Comp.*, **384**, 51 (2004).
- [23] Y. Kawaharada, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka. *J. Alloys Comp.*, **384**, 308 (2004).
- [24] M. Zhou, C. Feng, L. Chen, X. Huang. *J. Alloys Comp.*, **391**, 194 (2005).
- [25] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982). [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979)].
- [26] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [27] H. Akai. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1**, 8045 (1989).

Редактор Л.В. Беляков

A condition of the maximum power factor achievement for intermetallic semiconductors of the MgAgAs structure type

V.A. Romaka^{*,+}, D. Fruchart[∨], Yu.V. Stadnyk[≠], J. Tobola[•], Yu.K. Gorelenko[≠], M.G. Shelyapina[^], L.P. Romaka[≠], V.F. Chekurin^{*}

* Ya. Pidstryhach Institute of Applied Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine,

79060 Lviv, Ukraine

+ National University „Lvivska Politechnika“, 79013 Lviv, Ukraine

∨ Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 38042 Grenoble Cedex 9, France

≠ Ivan Franko Lviv National University, 79005 Lviv, Ukraine

• AGH University of Science and Technology, 30-059 Krakow, Poland

^ V.A. Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University, 198504 St. Petersburg, Russia

Abstract Conditions for the maximum power factor Z^* arising in the ZrNiSn and TiCoSb intermetallic semiconductors is unambiguously a heavy doping these materials with both the acceptor and/or donor impurities up to the concentrations while the Fermi level becomes fixed by the mobility edge of one of the bands with the allowed energies (conduction or valence band). The maximum of the thermoelectric power factor becomes stable at the different temperatures as the imbedded in the semiconducting material impurities have the same origin as well as the impurity band type. This may give rise a maximum Z values in these semiconductors.