

УДК 537.32; 538.93

Ромака В.А., док. тех. наук,
канд. фіз.-мат. наук, професор¹
Стадник Ю.В., канд. хім. наук²
Ромака Л.П., канд. хім. наук²
Плевачук Ю.О., док. фіз.-мат. наук,
професор²
Ромака В.В., докт. техн. наук,
канд. хім. наук, професор³
Горинь А.М., канд. хім. наук²
Пашкевич В.З., канд. техн. наук, доцент¹
Зелінський А.В., канд. хім. наук²

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

²Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна;
e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua

³Інститут дослідження твердого тіла ім. Лейбніца,
Гельмгольц штрассе, 20, 01069 Дрезден, Німеччина;
e-mail: vromakal@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Lu_{1-x}V_xNiSb$: МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Результатом моделювання кристалічної та електронної структур, термодинамічних та кінетичних властивостей $Lu_{1-x}V_xNiSb$ є встановлення природи генерованих енергетичних станів. Показано, що напівпровідниковий твердий розчин $Lu_{1-x}V_xNiSb$ є перспективним термоелектричним матеріалом, а за температури $T \approx 620$ K та концентрації $Lu_{0.99}V_{0.01}NiSb$ значення добротності досягають максимальних значень $ZT = 0.62$. Встановлено, що домішкові атоми V ($3d34s2$), уведений до структури сполуки $LuNiSb$, одночасно у різних співвідношеннях займають кристалографічні позиції 4a атомів Lu ($5d16s2$) та 4c атомів Ni ($3d84s2$), генеруючи в забороненій зоні eg домішкові донорні ϵ_D^V та акцепторні ϵ_A^{Ni} енергетичні стани. Співвідношення концентрацій донорів та акцепторів визначає розташування рівня Фермі ϵ_F та механізми електропровідності.

Ключові слова: електронна структура, термоелектрична добротність, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

Вступ

Одними з найбільш досліджених термоелектричних матеріалів, які мають високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну, є напівпровідникові тверді розчини заміщення на основі напівгейслерових фаз, зокрема, $MNiSn$ ($M - Ti, Zr, Hf$) та $RNiSb$ ($R - Y, Gd-Lu$) [1, 2], які кристалізуються в структурному типі $MgAgAs$ (просторова група $Fm\bar{4}3m$) [3]. Моделювання динаміки кристалічної та електронної структур, термодинамічних і кінетичних властивостей напівпровідника $Lu_{1-x}V_xNiSb$ дозволить зрозуміти механізм генерації в забороненій зоні ϵ_g енергетичних станів, що визначають його властивості. На практиці це реалізується шляхом вибору умов легування: виду і концентрації домішки, способу введення, і режимів гомогенізаційного відпалу. В цьому полягає суть оптимізації значень питомої електропровідності $\sigma(T)$, коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$ і теплопровідності $\kappa(T)$ до значень, які будуть відповідати умовам отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$) [2, 4].

Напівпровідникові матеріали, на відміну від металів або металевих сплавів, зручні для оптимізації їх характеристик і отримання максимальних значень термоелектричної добротності. Справа в тому, що в метадах і металевих сплавах значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$ малі, а зміна значень коефіцієнта теплопровідності $\kappa(T)$ і питомої електропровідності $\sigma(T)$ за рахунок сталості числа Лоренца не може суттєво змінити значення термоелектричної добротності Z . Ось чому оптимізація характеристик відповідним легуванням напівпровідників дозволяє досягти умов, за яких значення термоелектричної добротності Z будуть максимальними [4].

У зв'язку з цим, надзвичайно важливим є розуміння структурних особливостей базового напівпровідника $p-LuNiSb$. Оскільки оптимізація характеристик здійснюється легуванням $p-LuNiSb$, то для досягнення максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну необхідний вибір типу та концентрації домішки при наближенні рівня Фермі ϵ_F до зони безперервних енергій [2, 4]. А це неможливо без всебічного знання кристалічної та електронної структур напівпровідника та їх перетворення при легуванні.

Дослідженням структурних, кінетичних і магнітних властивостей сполук напівгейслерових фаз $RNiSb$ ($R - Y, Gd-Lu$) [5, 6] встановлено, що їх кристалічна структура є неупорядкованою. Крім того, було показано, що сполуки $RNiSb$ є напівпровідниками, а дірки є основними носіями струму при всіх досліджених температурах. Детальний аналіз кристалічної та електронної структур напівгейслерових фаз $RNiSb$ дозволив авторам [7] встановити природу неупорядкованості в їх структурі. Показано наявність вакансій (V_{ac}) у кристалографічних позиціях $4a$ атомів рідкоземельних металів і $4c$ атомів Ni (рис. 1). У свою чергу, вакансії кристалічної структури $RNiSb$ є точковими дефектами акцепторної природи, які породжують відповідні акцепторні стани ϵ_A^{Vac} у забороненій зоні ϵ_g [7]. Тому природа діркової провідності напівгейслерових фаз $RNiSb$ є зрозумілою, про що свідчать результати кінетичних і гальваномагнітних досліджень [5 – 7].

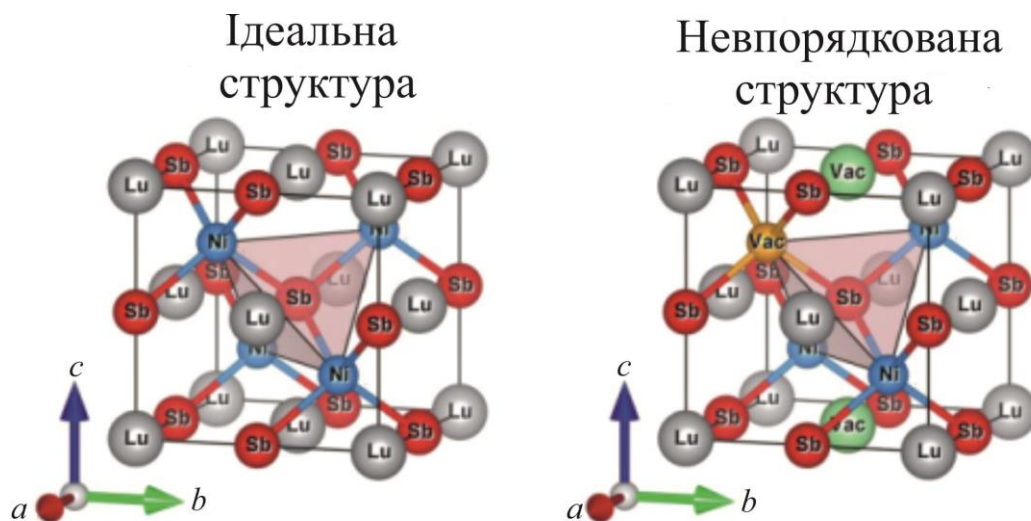


Рис. 1. Моделі кристалічної структури напівгейслерової фази $LuNiSb$

Попередні дослідження напівпровідникових термоелектричних матеріалів, отриманих легуванням $p-RNiSb$ ($R - Er, Tm, Lu$) атомами Zr або Sc шляхом заміщення атомів рідкоземельних металів у кристалографічній позиції $4a$ [8 – 14] дозволили зрозуміти механізми генерації енергетичного стану. Так, заміщення атомів Er ($5d^06s^2$) чи Lu на атоми Zr ($4d^25s^2$) або зайняття останніх вакансій у позиції $4a$ породжує структурні дефекти донорної природи (Zr має більше d -електронів, ніж Er чи Lu) [8 – 10]. Одночасно виникають відповідні донорні стани в забороненій зоні ε_g напівпровідників $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ або $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. У разі заміщення атомів R на атоми Sc в позиції $4a$ в напівпровідниках $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Tm_{1-x}Sc_xNiSb$ і $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, утворюються дефекти нейтральної природи (атоми Er, Tm, Lu і Sc знаходяться в одній групі Періодичної системи хімічних елементів) [11–14]. Однак, коли атоми Sc займають вакансії в позиції $4a$ [7], зникають дефекти акцепторної природи і відповідні акцепторні стани ε_A^{Vac} , і утворюються дефекти донорної природи і донорні стани. У той же час при всіх концентраціях $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Tm_{1-x}Sc_xNiSb$ і $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, носіями струму залишаються дірки, а рівень Фермі ε_F лежить поблизу валентної зони ε_V .

Першим кроком у дослідженні нрвого напівпровідникового термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}V_xNiSb$ є моделювання його властивостей, що є предметом даної роботи. Складність такого моделювання полягає в непередбачуваності поведінки атомів V . По-перше, атоми V можуть перебувати в різних валентних станах (від +1 до +5). По-друге, коли атоми V вводяться в структуру сполуки $LuNiSb$ шляхом заміщення атомів Lu в позиції $4a$, вони можуть займати інші кристалографічні позиції.

Зрештою, атомний радіус V ($r_V = 0.134$ нм) набагато менший, ніж радіус Lu ($r_{Lu} = 0.173$ нм) і Sb ($r_{Sb} = 0.159$ нм) і близький до атомного радіуса Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм). Таким чином, можливі зміни в структурі напівпровідника $Lu_{1-x}V_xNiSb$, пов'язані з зайняттям різних положень атомами V .

Зокрема, атоми V здатні займати позицію $4c$, займаючи вакансії та/або заміщаючи атоми Ni . Останнє приведе до генерації структурних дефектів акцепторної природи. Наступні результати моделювання властивостей напівпровідникового твердого розчину $Lu_{1-x}V_xNiSb$ вкажуть на перспективність його використання як ефективного термоелектричного матеріалу.

Методики досліджень

Проведено моделювання термодинамічних, структурних, енергетичних та кінетичних властивостей нового напівпровідникового твердого розчину $Lu_{1-x}V_xNiSb$, отриманого легуванням напівпровідника p - $LuNiSb$ заміною атомів Lu на атоми V у кристалографічній позиції $4a$. Розрахунки DFT проводили з використанням Vienna Ab initio Simulation Package VASP v.5.4.4 [15] з потенціалами типу PAW [16]. Використовувався обмінно-кореляційний функціонал Perdew-Burke-Enzerhoff в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) Monkhorst-Pack [17] для k -сітки $11 \times 11 \times 11$ [18]. У всіх розрахунках обрізка плоскої хвилі була встановлена на рівні 400 eV. Для кристалічних структур змішаного розташування використовувався підхід суперкомірки. У цьому випадку симетрія решітки була зменшена і всі унікальні розподіли атомів були згенеровані за допомогою комбінаторного підходу [19]. Параметри ґратки для таких структур оптимізувалися змінним об'ємом ґратки, який потім вибирався за допомогою універсального рівняння стану [20]. Електронні кінетичні коефіцієнти розраховували за допомогою коду Exciting [21] (FLAPW – повнопотенціального методу лінеаризованих плоских хвиль) шляхом розв'язання лінеаризованого рівняння Больцмана в наближенні постійного часу релаксації [22 – 25]. Моделювання розподілу густини електронних станів (DOS) проводилось за допомогою метода Корінґи-Кона-Ростокера (KKR) (пакет програм AkaiKKR [26]) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) та наближенні локальної густини (LDA) для потенціалу кореляції обміну з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW) [27]. Точність розрахунків положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 6$ meV.

Моделювання структурних і термодинамічних властивостей $Lu_{1-x}V_xNiSb$

Виходячи з припущення про існування суцільного твердого розчину заміщення $Lu_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0-1.0$, розраховано зміну значень періоду елементарної комірки $a(x)$ для впорядкованого варіанту кристалічної структури (рис. 2, крива1). При цьому, всі кристалографічні позиції зайняті атомами, що відповідають структурному типу $MgAgAs$ [1], а атоми V замінюють атоми Lu в позиції $4a$. Моделювання зміни періоду $Lu_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 1.0$ показує монотонне зменшення значень $a(x)$ (рис. 2, крива 1). Отриманий результат є логічним, оскільки заміщення великих атомів Lu ($r_{Lu} = 0.173$ нм) на значно менші атоми V ($r_V = 0.134$ нм) у позиції $4a$ має призвести до зменшення періоду елементарної комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}V_xNiSb$. Такі структурні зміни призведуть до утворення дефектів донорної природи в кристалічній структурі напівпровідника, а в забороненій зоні ε_g $Lu_{1-x}V_xNiSb$ генеруватимуться домішкові донорні стани ε_D^V [28] (V має більше d -електронів, ніж Lu).

Моделювання термодинамічних характеристик у наближенні гармонійних коливань атомів для гіпотетичного твердого розчину of $Lu_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 1.0$, дозволяє встановити енергетичну можливість існування такого твердого розчину заміщення. Для цього було проведено моделювання зміни значень ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ $Lu_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 1.0$ (рис.2, крива 2). Розрахунок показує енергетичну доцільність існування твердого розчину заміщення $Lu_{1-x}V_xNiSb$ лише при концентраціях $x = 0 - 0.10$. Про це свідчать низькі значення ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$. При вищих концентраціях V , $x > 0.10$, відбувається розшарування (розпад спиноїдної фази).

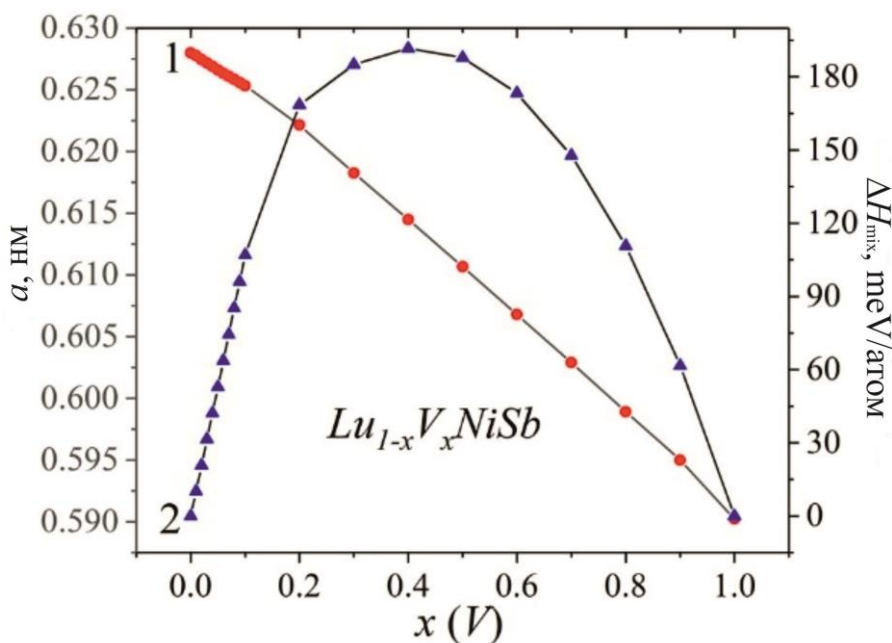
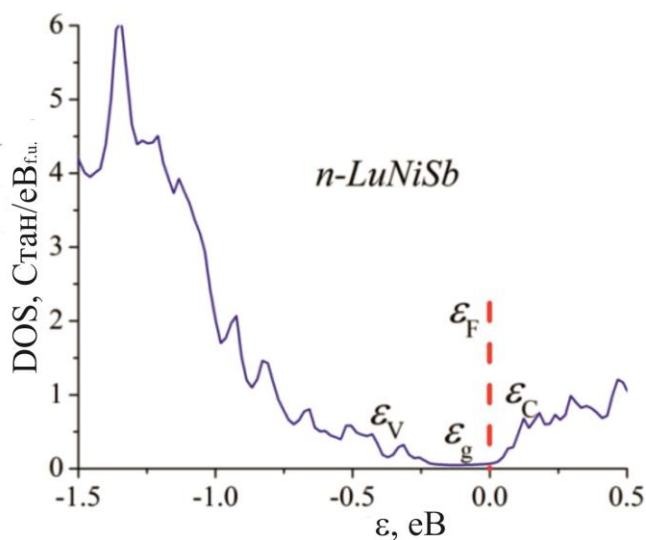


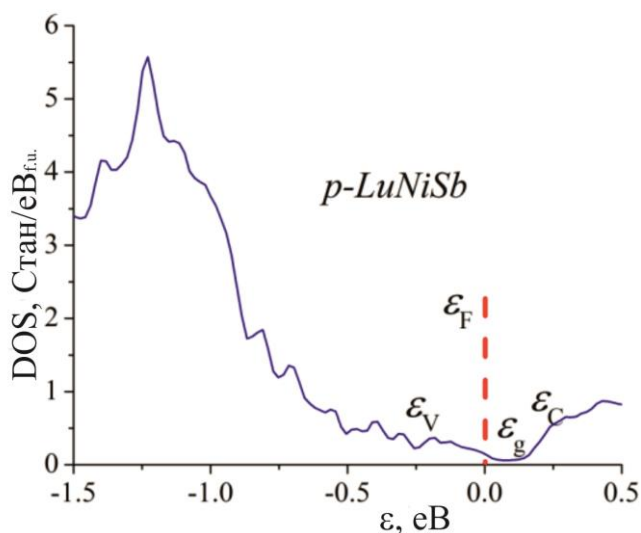
Рис. 2. Моделювання змін в значеннях періоду елементарної комірки $a(x)$ (1) та ентальпії перемішування $\Delta H_{mix}(x)$ (2) $Lu_{1-x}V_xNiSb$

Моделювання електронної структури $Lu_{1-x}V_xNiSb$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g , і кінетичних характеристик $Lu_{1-x}V_xNiSb$, спочатку було розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) для двох варіантів структури сполуки $LuNiSb$ (рис. 3). Як видно з рис. 3, результати моделювання діаметрально протилежні. Таким чином, для першого, впорядкованого варіанту структури, коли атоми V заміщають атоми Lu в позиції $4a$ (рис. 3а), моделювання DOS розміщує рівень Фермі ϵ_F поблизу зони провідності ϵ_c . Це характерно для напівпровідників типу електронної провідності [28]. У випадку невпорядкованої версії структури $LuNiSb$ (рис. 3б), коли є вакансії (Vac) в позиціях $4a$ атомів Lu та $4c$ атомів Ni (рис. 1), рівень Фермі ϵ_F лежить поблизу валентної зони ϵ_v . У цьому випадку моделювання DOS відповідає дірковим напівпровідникам [28].



а)



б)

Рис. 3. Розрахунок розподілу густини DOS електронних станів для впорядкованого (а) та невпорядкованого (б) варіантів структури сполуки $LuNiSb$

Оскільки заміщення атомів Lu на атоми V породжує структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні ϵ_g напівпровідника $Lu_{1-x}V_xNiSb$ поблизу зони провідності ϵ_C , виникають донорні стани ϵ_D^V , які утворюють донорну зону, то вже при $Lu_{0.99}V_{0.01}iSb$, рівень Фермі ϵ_F наблизиться до краю зони провідності ϵ_C (рис. 4). При вищих концентраціях атомів V , концентрація донорних станів ϵ_D^V і потужність донорної зони зростуть, і рівень Фермі ϵ_F наблизиться, а згодом і перетне зону провідності ϵ_C : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал, який є переходом Андерсона [28]. Наближення рівня Фермі ϵ_F до зони провідності ϵ_C

також призведе до зміни знака коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ з позитивного (для p - $LuNiSb$) на негативний, а основними носіями струму $Lu_{1-x}V_xNiSb$ стануть електрони. Крім того, перетин рівня Фермі ϵ_F і краю зони провідності ϵ_C призведе до зміни типу провідності напівпровідника з активаційної (для p - $LuNiSb$) на металеву [28]: в експерименті на температурних залежностях питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ $Lu_{1-x}V_xNiSb$ зникнуть зони активації, а значення опору ρ збільшаться з температурою.

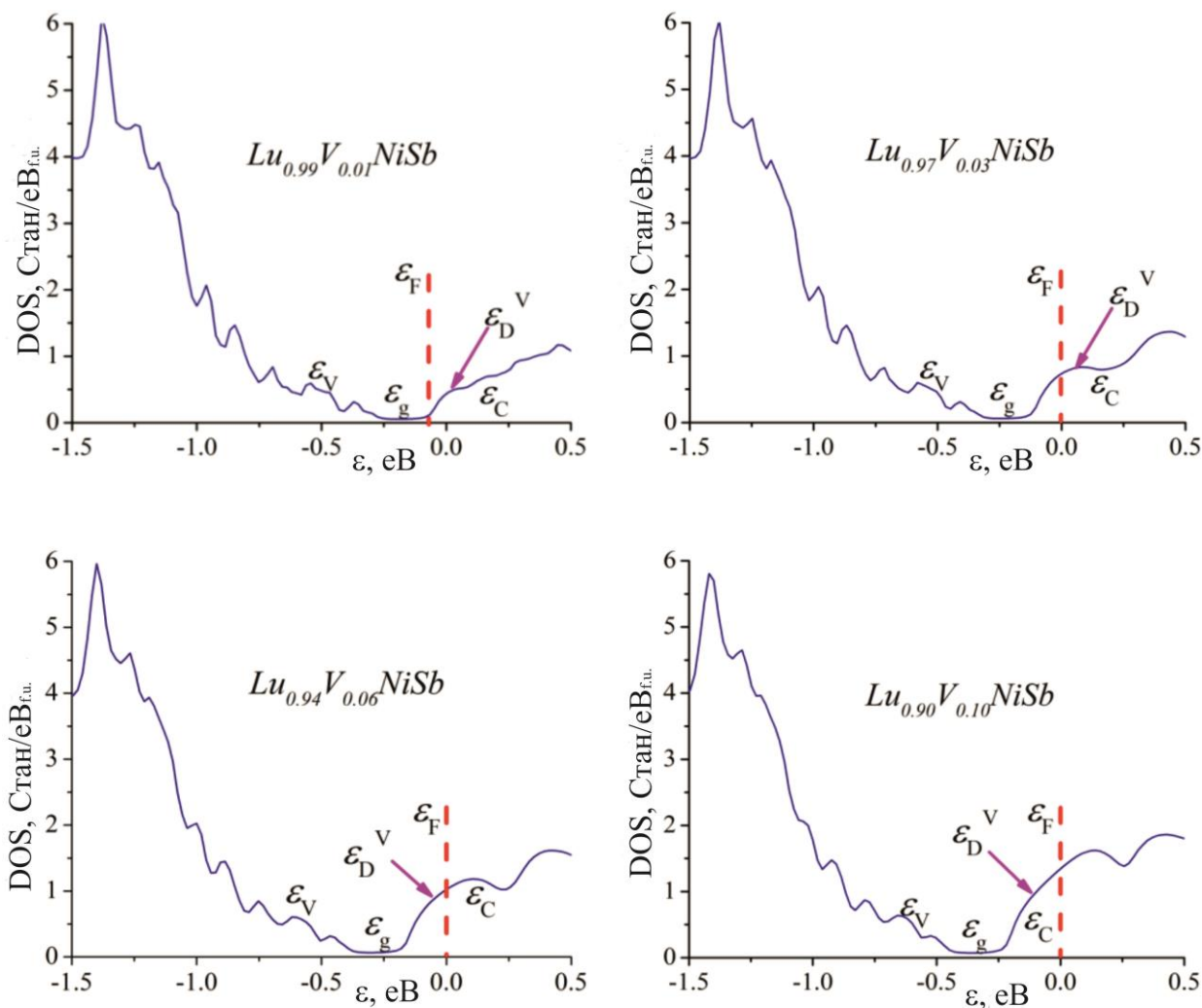


Рис. 4. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS $Lu_{1-x}V_xNiSb$

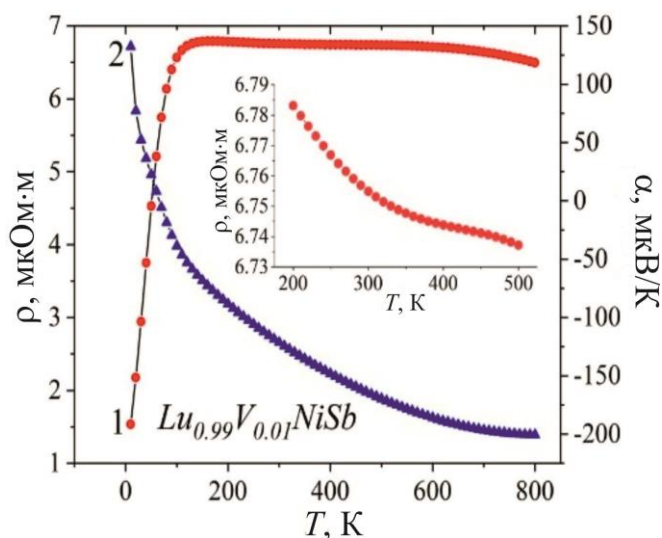
Моделювання електрокінетичних властивостей $Lu_{1-x}V_xNiSb$

На Рис.5 наведено результати моделювання температурних залежностей питомого опору $\rho(T, x)$ і коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ $Lu_{1-x}V_xNiSb$, $x \leq 0.10$. Результат розрахунку температурних залежностей $\rho(T)$ і $\alpha(T)$ для p - $LuNiSb$ збігається з отриманим раніше [2, 8, 9] і демонструє зменшення значень опору при активації дірок із акцепторних станів ϵ_A^{vac} у валентну зону ϵ_V .

Водночас дірки є основними носіями струму, про що свідчать додатні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$. Така поведінка електричного опору $\rho(T)$ характерна для напівпровідників, коли кількість вільних носіїв струму збільшується за рахунок їх термічної активації від рівня Фермі ε_F до зони безперервної енергії [28].

Легування p - $LuNiSb$ атомами V шляхом заміщення атомів Lu в позиції $4a$ генерує структурні дефекти донорної природи в напівпровіднику $Lu_{1-x}V_xNiSb$, і відповідні донорні стани ε_D^V виникають у забороненій зоні ε_g . Як видно з рис. 5, при найменшій концентрації домішки ($x = 0.01$) в інтервалі температур $T = 10 - 170$ К, значення питомого електричного опору $\rho(T)$ у напівпровіднику $Lu_{0.99}V_{0.01}NiSb$ зростають. При цьому, основними носіями струму, як і у випадку p - $LuNiSb$, є дірки, про що свідчать додатні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$.

Таке збільшення значень електричного опору $\rho(T)$ не є проявом металевої провідності, коли збільшення опору пов'язане з дією механізмів розсіювання носіїв струму. У випадку напівпровідника $Lu_{0.99}V_{0.01}NiSb$, збільшення значень питомого електричного опору $\rho(T)$ за температур $T = 10 - 170$ К має концентраційний характер. Адже базовий напівпровідник p - $LuNiSb$ містить акцепторні стани ε_A^{vac} , які в $Lu_{0.99}V_{0.01}NiSb$ з підвищенням температури захоплюють електрони з генерованих лонорних станів ε_D^V , що зменшує концентрацію вільних дірок і підвищує ступінь компенсації та значення електричного опору $\rho(T)$. У той же час рівень Фермі ε_F дрейфує від краю валентної зони ε_V до середини забороненої зони ε_g , яку він перетне при температурі $T \approx 65$ К. При більш високих температурах $T > 65$ К, знак коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$ $Lu_{0.99}V_{0.01}NiSb$ стає негативним, рівень Фермі ε_F тепер дрейфує в зону провідності ε_C . Екстремум на залежності питомого опору $\rho(T)$ $Lu_{0.99}V_{0.01}NiSb$ за температури $T \approx 170$ К і подальше зменшення електроопору (рис. 5, вставка) також має концентраційний характер. Усі акцепторні стани скомпенсовані, але рівень Фермі ε_F лежить у забороненій зоні ε_g біля краю зони провідності ε_C , а концентрація вільних електронів зростає під час іонізації донорних станів ε_D^V .



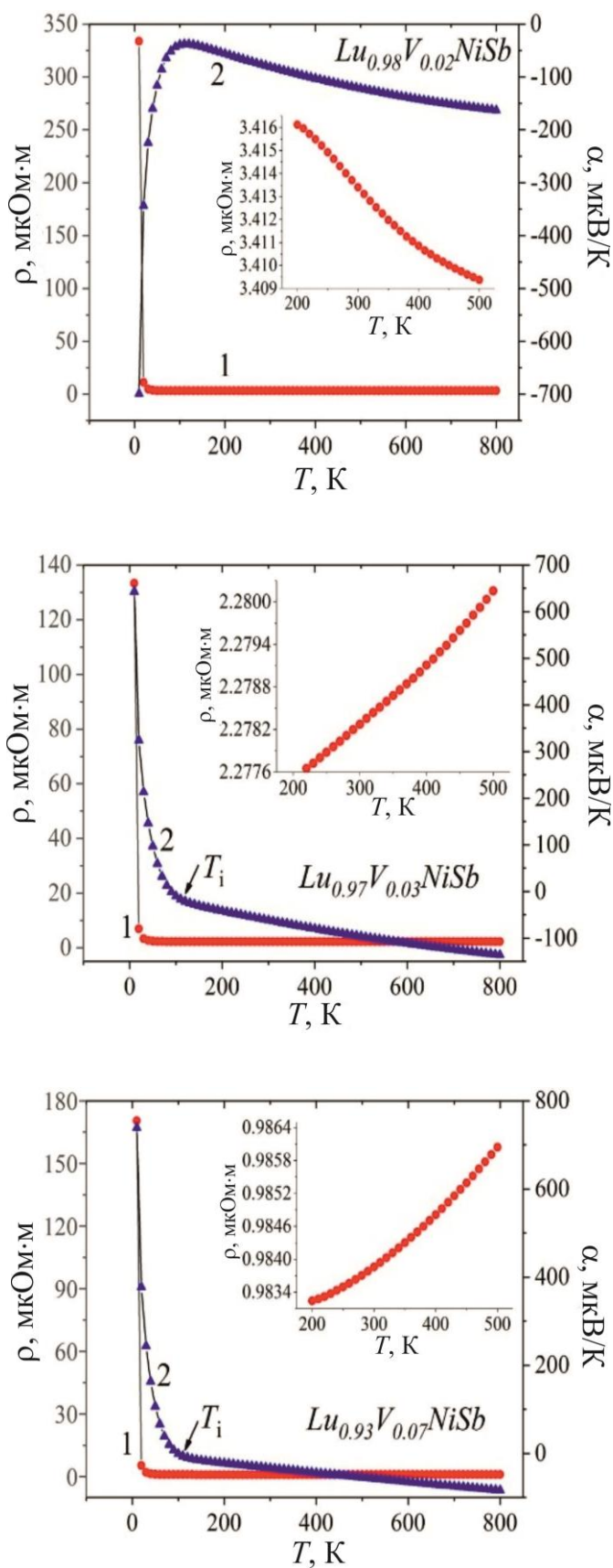


Рис. 5. Моделювання зміни значень питомого електричного опору $\rho(T,x)$ (1) і коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T,x)$ (2) $Lu_{1-x}V_xNiSb$

У напівпровіднику $Lu_{0.98}V_{0.02}NiSb$ температурна залежність питомого опору $\rho(T, x)$ при низьких температурах не включає область зростання значень опору, яка була в $Lu_{0.99}V_{0.01}NiSb$ і пов'язана зі зменшенням концентрації дірок при компенсації акцепторних станів ε_A^{Vac} електронами іонізованих донорних станів ε_D^V . Моделювання показує лише швидке зменшення значень питомого опору $\rho(T, x)$ від $\rho_{10 K} = 333.7$ мкОм·м до значень $\rho_{20 K} = 11.2$ мкОм·м та $\rho_{30 K} = 4.9$ мкОм·м. Водночас знак коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ $Lu_{0.98}V_{0.02}NiSb$ залишається від'ємним за всіх досліджуваних температур. Така поведінка температурних залежностей $\rho(T, x)$ і $\alpha(T, x)$ $Lu_{0.98}V_{0.02}NiSb$ свідчить про те, що всі акцепторні стани ε_A^{Vac} компенсовані, рівень Фермі ε_F фіксується при донорних станах ε_D^V і знаходиться в забороненій зоні ε_g біля крайових зон провідності ε_c .

Результати моделювання кінетичних характеристик $Lu_{1-x}V_xNiSb$ при вищих концентраціях домішки V , $x \geq 0.03$, вказують на появу в напівпровіднику значної кількості структурних дефектів акцепторної природи. Про це свідчать позитивні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ при температурах $T \leq 90$ К у напівпровіднику $Lu_{0.97}V_{0.03}NiSb$ і $T \leq 100$ К у напівпровіднику $Lu_{0.93}V_{0.07}NiSb$ (рис. 5). Вище ми зазначали, що атоми V ($3d^34s^2$) можуть займати різні кристалографічні позиції в $Lu_{1-x}V_xNiSb$, зокрема позицію $4c$ атомів Ni ($3d^84s^2$). Останнє призведе до генерації структурних дефектів акцепторної природи (V має менше $3d$ -електронів, ніж Ni) і появи в забороненій зоні домішкових акцепторних станів ε_A^N . При цих температурах основними носіями струму є дірки.

При вищих температурах $T > T_i$, знак коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ змінюється з позитивного на негативний (рис. 5), і основними носіями струму стають електрони. Той факт, що інверсія знака коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ відбувається при температурах $T_i > 90 - 100$ К свідчить про те, що в забороненій зоні ε_g напівпровідника глибина донорних станів ε_D^V відносно краю зони провідності ε_c більша, ніж у акцепторних станів ε_A^{Ni} відносно краю валентної зони ε_v . Тому при низьких температурах спочатку іонізуються акцептори, а при вищих, $T > T_i$, донори. Така зміна знака коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ $Lu_{1-x}V_xNiSb$ (типу основних носіїв струму) показує, що за концентрацій атомів V , $x \geq 0.03$, кількість структурних дефектів донорної природи переважає над кількістю дефектів акцепторної природи.

Моделювання температурних залежностей питомого електричного опору $\rho(T, x)$ $Lu_{1-x}V_xNiSb$, $x \geq 0.03$, показує, що в напівпровіднику $Lu_{0.97}V_{0.03}NiSb$, значення опору зменшуються в інтервалі температур $T = 10 - 160$ К, а зростають лише при вищих температурах (рис. 5, вставка). У випадку напівпровідника $Lu_{0.93}V_{0.07}NiSb$, зменшення значень питомого опору $\rho(T, x)$ відбувається при температурах $T = 10 - 110$ К, після чого опір зростає. Така поведінка $\rho(T, x)$ $Lu_{1-x}V_xNiSb$, $x \geq 0.03$, показує, що при низьких температурах рівень Фермі ε_F знаходиться в забороненій зоні ε_g напівпровідника, а при вищих температурах перетинає край зони провідності ε_c і рухається вздовж смуги безперервних енергій. Відбудеться перехід провідності діелектрик-метал, який є переходом Андерсена [28]. У разі проведення експериментальних вимірювань температурної залежності питомого електричного опору $\ln(\rho(1/T))$ $Lu_{1-x}V_xNiSb$

високотемпературних ділянок активації не буде, а значення опору ρ зростатимуть із підвищенням температури.

Моделювання термоелектричних характеристик $Lu_{1-x}V_xNiSb$

Вичерпною характеристикою термоелектричного матеріалу з точки зору ефективності перетворення теплової енергії в електричну є значення термоелектричного коефіцієнта при різних температурах. На Рис.6 наведено результати моделювання ZT в інтервалі температур $T = 10 - 800$ К для твердого розчину напівпровідника $Lu_{1-x}V_xNiSb$, $x \leq 0.10$. Зазначимо, що при моделюванні значень термоелектричної добротності Z враховували електронну складову теплопровідності κ_e .

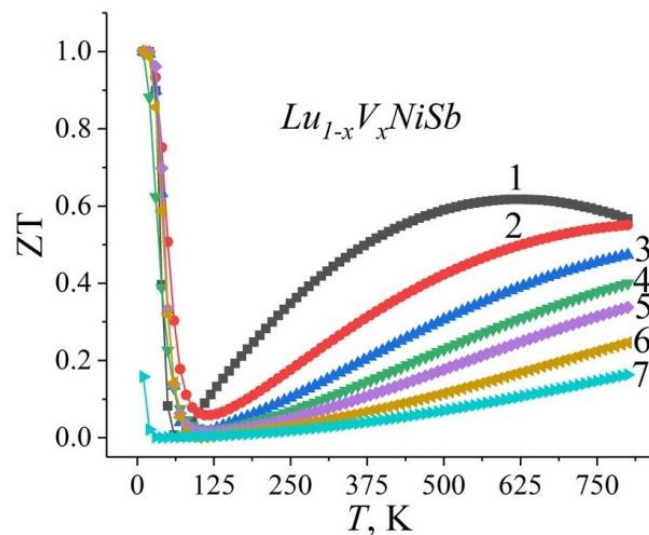


Рис. 6. Моделювання зміни значень ZT $Lu_{1-x}V_xNiSb$ при підвищенні температури:

1 – $x=0,01$; 2 – $x=0,02$; 3 – $x=0,03$;
4 – $x=0,04$; 5 – $x=0,05$; 6 – $x=0,07$; 7 – $x=0,10$

З рис. 6 видно, що в твердому розчині напівпровідника $Lu_{0.99}V_{0.01}NiSb$ при температурі $T \approx 620$ К, значення термоелектричної добротності Z максимальні і досягають $ZT = 0.62$. Отримані за допомогою математичного моделювання значення термоелектричної добротності для $Lu_{1-x}V_xNiSb$, $x \leq 0.10$, свідчать про перспективність отриманого твердого розчину напівпровідника як термоелектричного матеріалу.

Висновки

Результатом моделювання кристалічної та електронної структур, термодинамічних і кінетичних властивостей з $Lu_{1-x}V_xNiSb$ є встановлення природи генерованих енергетичних станів.

Показано, що напівпровідниковий твердий розчин $Lu_{1-x}V_xNiSb$ є перспективним термоелектричним матеріалом, причому при температурі $T \approx 620$ К і концентрації $Lu_{0.99}V_{0.01}NiSb$, значення термоелектричної добротності Z максимальні і досягають $ZT = 0.62$. Встановлено, що домішкові атоми V ($3d^34s^2$), введені в структуру сполуки $LuNiSb$, одночасно займають кристалографічні позиції $4a$ атомів Lu ($5d^16s^2$) і $4c$ атомів Ni ($3d^84s^2$) у різних співвідношеннях, генеруючи в забороненій зоні ε_g домішковий донорний ε_D^V і акцепторний ε_A^{Ni} енергетичні стани. Співвідношення концентрацій донорів і акцепторів визначає розташування рівня Фермі ε_F і механізми електропровідності.

Література

1. Romaka V.V., Rogl P.F., Carlini R., Fanciulli C. (2017). Prediction of the Thermoelectric Properties of Half-Heusler Phases from the Density Functional Theory. – P. 286-323. In “Alloys and Intermetallic Compounds. From Modeling to Engineering”. Genova, Italy: CRC Press Taylor & Francis Group. International Standard Book Number–13: 978–1–4987–4143–9.
2. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Romaka L.P., Guk O.P., Romaka V.V., Mykyuchuk M.M., Horyn A.M. (2020). *Novitni termochutlyvi materialy ta peretvoriuvachi temperatury [New thermosensitive materials and temperature converters]*. Lviv: Lvivska Polytechnika [in Ukrainian]. DOI: <https://opac.lpnu.ua/bib/1131184>.
3. Hartjes K., Jeitschko W. (1995). Crystal structure and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides $LnNiSb$ ($Ln=La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$). *J. Alloys Compd.*, 226, 81-86. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01573-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01573-6).
4. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskiie ustroistva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
5. Karla I., Pierre J., Skolozdra R.V. (1998). Physical properties and giant magnetoresistance in $RNiSb$ compounds. *J. Alloys Compd.*, 265, 42–48. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2).
6. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Rogl P., Stadnyk Yu., Melnychenko N., Orlovskyy M., Krayovskyy V. (2016). Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in $Gd-Ni-Sb$ and $Lu-Ni-Sb$ ternary systems. *J. Solid State Chem.*, 239, 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.029>.
7. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Stadnyk Yu. (2021). Experimental and theoretical investigation of the $Y-Ni-Sb$ and $Tm-Ni-Sb$ systems. *J. Alloys Compd.*, 855, 157334–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157334>.
8. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Pashkevych V.Z., Romaka V.V., Horyn A.M., Demchenko P.Yu. (2021). Study of structural, thermodynamic, energy, kinetic and magnetic properties of thermoelectric material $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. *J. Thermoelectricity*, 1, 32-48. DOI: http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_01_en.pdf.
9. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Horyn A., Pashkevych V., Nychporuk H., Garanyuk P. (2022). Investigation of Thermoelectric Material Based on $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ Solid Solution.

10. I. Experimental Results. *J. Phys. Chem. Sol. State*, 23, 235-241. DOI: 10.15330/pcss.23.2.235-241.
11. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Krayovskyy V., Horyn A., Klyzub P., Pashkevych V. (2020). Study of structural, electrokinetic and magnetic characteristics of the $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ Semiconductor. *J. Phys. Chem. Sol. State*, 21, 689-694. DOI: 10.15330/pcss.21.4.689-694.
12. Wolańska I., Synoradzki K., Ciesielski K., Załęski K., Skokowski P., Kaczorowski D. (2019). Enhanced thermoelectric power factor of half-Heusler solid solution $Sc_{1-x}Tm_xNiSb$ prepared by high-pressure hightemperature sintering method. *Materials Chemistry and Physics*, 227, 29–35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.056>.
13. Romaka V.V., Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Demchenko P.Y., Pashkevych V.Z., Horyn A.M. (2022). Features of mechanisms of electrical conductivity in semiconductive solid solution $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$. *Ukr. J. Phys.*, 67, 370-379. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe67.5.370>.
14. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka V.V., Demchenko P.Yu., Romaka L.P., Pashkevych V.Z., Horyn A.M., Horpeniuk A.Ya. (2021). Investigation of properties of new thermoelectric material $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$. *J. Thermoelectricity*, 2, 18–30. DOI: http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_02_en.pdf.
15. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Krayovskyy V., Klyzub P., Pashkevych V., Horyn A., Garanyuk P. (2021). Synthesis and Electrical Transport Properties of $Er_{1-x}Sc_xNiSb$ Semiconducting Solid Solution. *J. Phys. Chem. Sol. State*, 22, 146–152. DOI:10.15330/pcss.22.1.146-152.
16. Kresse G., Hafner J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev.*, B 47, 558–561.
17. Kresse G., Joubert D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev.*, B 59, 1758–1775.
18. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1976). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18), 3865–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
19. Monkhorst H.J., Pack J.K. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev.*, B 13, 5188–5192.
20. Okhotnikov K., Charpentier T., Cadars S. (2016). Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals. *J. Cheminform*, 8(17), 1–15.
21. Vinet P., Rose J.H., Jr Ferrante J.S. (1989). Universal features of the equation of state of solids. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1, 1941–1964.
22. Gulans A., Kontur S., Meisenbichler C., Nabok D., Pavone P., Rigamonti S., Sagmeister S., Werner U., Draxl C. (2014). Exciting – a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory. *J. Phys.: Condens Matter.*, 26, 363202, 1–24.
23. Nag B.R. (1996). *Electron Transport in Compound Semiconductors*. Berlin: Springer Verlag.
24. Mahan G.D. and Sofo J.O. (1996). The best thermoelectric. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 93 7436.
25. Scheidemantel T.J., Ambrosch-Draxl C., Thonhauser T., Badding H.V., and Sofo J.O. (2003). Transport coefficients from first-principles calculations. *Phys. Rev.*, B 68, 125210.
26. Babak V.P., Babak S.V., Myslovykh M.V., Zaporozhets A.O., Zvaritch V.M. (2020). Technical provision of diagnostic systems *Studies in Systems, Decision and Control*, 281, 91–133.

https://doi.org/10.1007/978-3-030-44443-3_4

27. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. (1995). First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys. *Phys. Rev. B* 52, 188–209
28. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated Electronic Properties of Metals*. NY: Pergamon Press.
29. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4.

Надійшли до редакції: 15.02.2022

V.A.Romaka, *doc. techn sciences,*
*cand phis.-mat. science, professor*¹
Yu.V. Stadnyk, *cand. chem. of science*²
L.P. Romaka, *cand. chem. of science*²
Yu.O. Plevachuk, *cand. chem. of science*²
V.V. Romaka, *doc. techn sciences,*
*cand. chem. of science*³
A.M. Horyn, *cand. chem. of science*²
V.Z. Pashkevych, *cand. tehn. of science*¹
A.V. Zelinskiy, *cand. chem. of science*¹

¹National University “Lvivska Politechnika”,
12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine;
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

²Ivan Franko National University of Lviv,
6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine;
e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua

³Leibniz Institute for Solid State and Materials Research,
IFW-Dresden, Helmholtzstr. 20, 01069 Dresden, Germany;
e-mail: vromakal@gmail.com

RESEARCH OF THE THERMOELECTRIC MATERIAL
 $Lu_{1-x}V_xNiSb$: MODELING OF PROPERTIES

The result of modeling the crystal and electronic structures, thermodynamic and kinetic properties of $Lu_{1-x}V_xNiSb$ is establishing the nature of the generated energy states. It is shown that the semiconductor solid solution $Lu_{1-x}V_xNiSb$ is a promising thermoelectric material, and at a temperature of $T \approx 620$ K and a concentration of $Lu_{0.99}V_{0.01}NiSb$, the thermoelectric factor Z values reach the maximum values of $ZT = 0.62$. It was established that the impurity atoms of V ($3d^34s^2$), introduced into the structure of the $LuNiSb$ compound, simultaneously occupy the crystallographic positions 4a of Lu atoms ($5d^16s^2$) and 4c of Ni atoms ($3d^84s^2$) in different ratios, generating in the band gap ε_g impurity donor ε_D^V and acceptor ε_A^{Ni} energy states. The ratio of concentrations of donors and acceptors determines the location of the Fermi level ε_F and the mechanisms of electrical conductivity.

Keywords: electronic structure, figure of merit of thermoelectric material, resistivity, thermopower coefficient.

References

1. Romaka V.V., Rogl P.F., Carlini R., Fanciulli C. (2017). Prediction of the Thermoelectric Properties of Half-Heusler Phases from the Density Functional Theory. – P. 286-323. In “*Alloys and Intermetallic Compounds. From Modeling to Engineering*”. Genova, Italy: CRC Press Taylor & Francis Group. International Standard Book Number–13: 978–1–4987–4143–9.
2. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Romaka L.P., Guk O.P., Romaka V.V., Mykyuchuk M.M., Horyn A.M. (2020). *Novitni termochutlyvi materialy ta peretvoriuvachi temperatury [New thermosensitive materials and temperature converters]*. Lviv: Lvivska Polytechnika [in Ukrainian]. DOI: <https://opac.lpnu.ua/bib/1131184>.
3. Hartjes K., Jeitschko W. (1995). Crystal structure and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides $LnNiSb$ ($Ln=La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$). *J. Alloys Compd.*, 226, 81-86. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01573-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01573-6).
4. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelekticheskie ustroystva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
5. Karla I., Pierre J., Skolozdra R.V. (1998). Physical properties and giant magnetoresistance in $RNiSb$ compounds. *J. Alloys Compd.*, 265, 42–48. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2).
6. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Rogl P., Stadnyk Yu., Melnychenko N., Orlovskyy M., Krayovskyy V. (2016). Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in $Gd-Ni-Sb$ and $Lu-Ni-Sb$ ternary systems. *J. Solid State Chem.*, 239, 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.029>.
7. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Stadnyk Yu. (2021). Experimental and theoretical investigation of the $Y-Ni-Sb$ and $Tm-Ni-Sb$ systems. *J. Alloys Compd.*, 855, 157334–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157334>.
8. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Pashkevych V.Z., Romaka V.V., Horyn A.M., Demchenko P.Yu. (2021). Study of structural, thermodynamic, energy, kinetic and magnetic properties of thermoelectric material $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. *J. Thermoelectricity*, 1, 32-48. DOI: http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_01_en.pdf.

9. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Horyn A., Pashkevych V., Nychporuk H., Garanyuk P. (2022). Investigation of Thermoelectric Material Based on $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ Solid Solution. I. Experimental Results. *J. Phys. Chem. Sol. State*, 23, 235-241. DOI: 10.15330/pcss.23.2.235-241.
10. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Krayovskyy V., Horyn A., Klyzub P., Pashkevych V. (2020). Study of structural, electrokinetic and magnetic characteristics of the $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ Semiconductor. *J. Phys. Chem. Sol. State*, 21, 689-694. DOI: 10.15330/pcss.21.4.689-694.
11. Wolańska I., Synoradzki K., Ciesielski K., Załęski K., Skokowski P., Kaczorowski D. (2019). Enhanced thermoelectric power factor of half-Heusler solid solution $Sc_{1-x}Tm_xNiSb$ prepared by high-pressure hightemperature sintering method. *Materials Chemistry and Physics*, 227, 29–35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.056>.
12. Romaka V.V., Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Demchenko P.Y., Pashkevych V.Z., Horyn A.M. (2022). Features of mechanisms of electrical conductivity in semiconductive solid solution $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$. *Ukr. J. Phys.*, 67, 370-379. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe67.5.370>.
13. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka V.V., Demchenko P.Yu., Romaka L.P., Pashkevych V.Z., Horyn A.M., Horpeniuk A.Ya. (2021). Investigation of properties of new thermoelectric material $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$. *J. Thermoelectricity*, 2, 18–30. DOI: http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_02_en.pdf.
14. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Krayovskyy V., Klyzub P., Pashkevych V., Horyn A., Garanyuk P. (2021). Synthesis and Electrical Transport Properties of $Er_{1-x}Sc_xNiSb$ Semiconducting Solid Solution. *J. Phys. Chem. Sol. State*, 22, 146–152. DOI:10.15330/pcss.22.1.146-152.
15. Kresse G., Hafner J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev.*, B 47, 558–561.
16. Kresse G., Joubert D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev.*, B 59, 1758–1775.
17. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1976). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18), 3865–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
18. Monkhorst H.J., Pack J.K. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev.*, B 13, 5188–5192.
19. Okhotnikov K., Charpentier T., Cadars S. (2016). Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals. *J. Cheminform*, 8(17), 1–15.
20. Vinet P., Rose J.H., Jr Ferrante J.S. (1989). Universal features of the equation of state of solids. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1, 1941–1964.
21. Gulans A., Kontur S., Meisenbichler C., Nabok D., Pavone P., Rigamonti S., Sagmeister S., Werner U., Draxl C. (2014). Exciting – a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory. *J. Phys.: Condens Matter.*, 26, 363202, 1–24.
22. Nag B.R. (1996). *Electron Transport in Compound Semiconductors*. Berlin: Springer Verlag.
23. Mahan G.D. and Sofo J.O. (1996). The best thermoelectric. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 93 7436.
24. Scheidemantel T.J., Ambrosch-Draxl C., Thonhauser T., Badding H.V., and Sofo J.O. (2003). Transport coefficients from first-principles calculations. *Phys. Rev.*, B 68, 125210.
25. Babak V.P., Babak S.V., Myslovykh M.V., Zaporozhets A.O., Zvaritch V.M. (2020). Technical provision of diagnostic systems. *Studies in Systems, Decision and Control*, 281, 91–133. https://doi.org/10.1007/978-3-030-44443-3_4

- 26.Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. (1995). First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys. *Phys. Rev. B* 52, 188–209
- 27.Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated Electronic Properties of Metals*. NY: Pergamon Press.
- 28.Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4.

Submitted: 15.02.2022