

УДК 37.32; 538.93

Ромака В.А. докт. техн. наук,
канд. фіз.-мат. наук, професор¹,
Стадник Ю.В. канд. хім. наук²,
Ромака В.В. докт. техн. наук,
канд. хім. наук, професор³,
Демченко П.Ю. канд. хім. наук²
Ромака Л.П. канд. хім. наук²,
Пашкевич В.З. канд. техн. наук, доцент¹,
Горинь А.М. канд. хім. наук²,
Горпенюк А.Я. канд. техн. наук¹

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;

³Дрезденський технічний університет, Бергштрассе 66,
Дрезден, 01069 Німеччина, e-mail: vromakal@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВОГО ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Досліджено кристалічну та електронну структури, термодинамічні, кінетичні, енергетичні та магнітні властивості термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ за температур $T = 80 - 400$ К. У залежності від концентрації легуючого компоненту у твердому розчині $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ встановлено різні механізми входження атомів Sc у матрицю напівпровідника, що приводить до різних швидкостей генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Співвідношення концентрацій наявних дефектів донорної та акцепторної природи визначає у $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ положення рівня Фермі ϵ_F та механізми провідності. Досліджений твердий розчин $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ є перспективним термоелектричним матеріалом. Бібл. 18, рис. 8.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

Вступ

В роботах [1 – 7] започатковано дослідження нового класу напівпровідникових термоелектричних матеріалів на основі сполук $RNiSb$ ($R - Y, Gd - Lu$), які володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [8]. Дослідження сполук $RNiSb$ показало, що вони кристалізуються у структурному типі $MgAgAs$ (пр. група $F\bar{4}3m$) [9], а їхня кристалічна структура є дефектною: у кристалографічних позиціях $4a$ атомів R та $4c$ атомів Ni присутні вакансії. У свою чергу, ці вакансії формують у забороненій зоні ϵ_g напівпровідників $p-RNiSb$ структурні дефекти акцепторної природи та відповідні акцепторні рівні (зони), що підтверджують результати кінетичних досліджень [10].

Термоелектричні матеріали на основі $p-RNiSb$ ($R - Er, Lu$) [4 – 6] отримували легуванням напів-

провідників атомами Zr або Sc шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів рідкісноземельних металів. Це супроводжувалося генеруванням структурних дефектів донорної або нейтральної природи, що дозволяло оптимізувати значення коефіцієнтів термоЕРС $\alpha(T, x)$, теплопровідності $\kappa(T, x)$ та питомої електропровідності $\sigma(T, x)$ [8]. Так, легування p - $(Er, Lu)NiSb$ атомами Zr ($4d^25s^2$) [4, 5] приводило до таких змін кристалічної та електронної структури:

– заміщення у позиції $4a$ атомів Er або Lu на атоми Zr генерує структурні дефекти донорної природи, оскільки Zr володіє більшим числом d -електронів, ніж, наприклад, атом Lu ($5d^16s^2$). При цьому у забороненій зоні ε_g з'являється домішкова донорна зона ε_D^1 ;

– зайняття атомами Zr вакансій у позиції $4a$ одночасно ліквідує структурні дефекти акцепторної природи та породжує дефекти донорної природи та донорну зону ε_D^2 .

У випадку легування p - $ErNiSb$ атомами Sc ($3d^14s^2$) у напівпровіднику $Er_{1-x}Sc_xNiSb$ не утворювався донорний рівень, оскільки атоми Er та Sc розташовані в одній групі Періодичної системи елементів [6]. Натомість зайняття атомами Sc вакансій у позиції $4a$ породжує дефекти донорної природи з появою у забороненій зоні ε_g донорної зони ε_D^2 .

Представлені нижче результати дослідження структурних, термодинамічних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ дозволять встановити природу структурних та енергетичних дефектів, що зробить процес оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу прогнозованим для отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

Методики досліджень

Досліджено кристалічну структуру, розподіл густини електронних станів (DOS), магнітні, термодинамічні, кінетичні та енергетичні властивості $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$. Зразки синтезовані сплавленням шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері аргону з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Масиви дифракційних даних отримані з використанням порошкового дифрактометра STOE STADI P ($CuK\alpha_1$ -випромінювання). Кристалографічні параметри розраховували за допомогою програми Fullprof [11]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали методом скануючої електронної мікроскопії (ЕДРС) [12]. Розрахунки DOS, функції локалізації електрона (ELF), ентальпії змішування (ΔH_{mix}), а також оптимізацію параметрів кристалічної структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ проводили з використанням як методу Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) та локальної густини (LDA), так і повнопотенціального методу лінеаризованих плоских хвиль (FLAPW). Моделювання методом KKR проводились з використанням пакету програм AkaiKKR [13] у наближенні локальної густини для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi, Janak, Williams [14] в напів-релятивістському врахуванні основного (core) рівня та спин-орбітальної взаємодії. При розрахунках методом FLAPW використали пакет програм Elk [15]. Розрахунки здійснювались для k -сітки $10 \times 10 \times 10$ у наближенні як LDA, так і узагальненого градієнта (GGA). Зона Бріллюена була розбита на 1000 k -точок, які використовували для розрахунків спектральної функції Блоха (зонного спектру) та густини електронних станів. Ширина енергетичного вікна вибиралась так, щоб захопити напів-остовні (semi-core) стани p -елементів. Візуалізація об'ємних даних здійснювалась за допомогою програми VESTA [16]. Топологічний аналіз та інтерпретація DOS та ELF проведено в рамках теорії Бейдера [10]. Точність розрахунків положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 6$ меВ. Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термоЕРС (α) відносно міді і магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) зразків $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $x = 0 - 1.0$, у діапазоні температур $T = 80 - 400$ К.

Дослідження структурних характеристик $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків встановив їхню відповідність вихідним складам шихти (рис. 1), а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $x=0-0.1$, та $ScNiSb$ індексуються у структурному типі $MgAgAs$ [9] і не містять слідів інших фаз (рис. 2а).

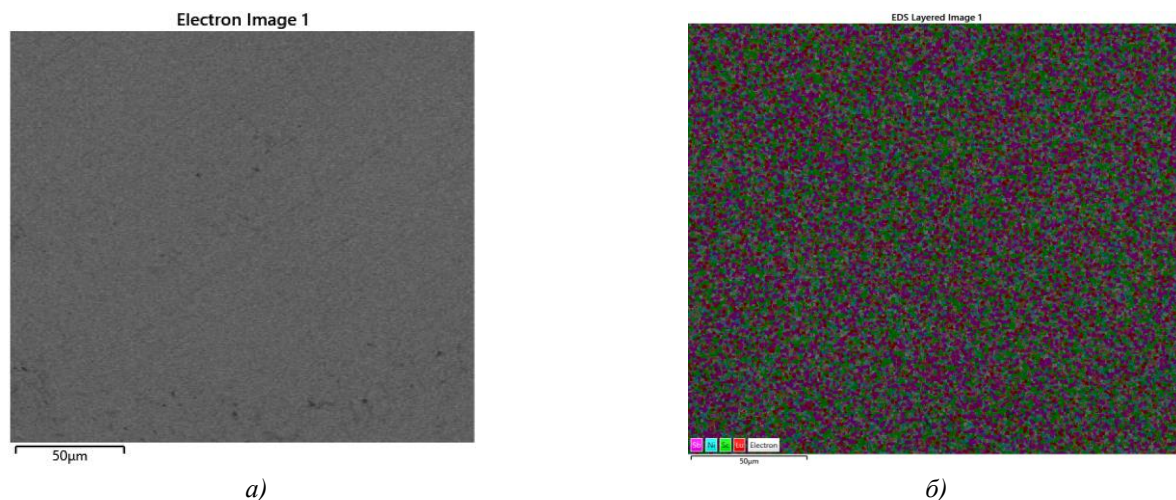
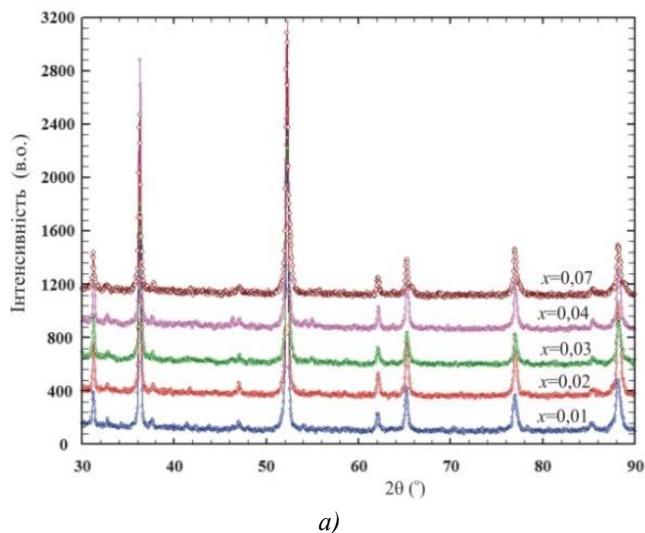


Рис. 1. Фотографія поверхні (а) та розподілу компонентів (б) зразка $Lu_{0.98}Sc_{0.02}NiSb$

Враховуючи, що атомний радіус Lu ($r_{Lu} = 0.173$ нм) більший, ніж Sc ($r_{Sc} = 0.164$ нм), передбачуваним є зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ при заміщенні у позиції $4a$ атомів Lu на атоми Sc (рис. 2б). При цьому у напівпровіднику $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ генеруються структурні дефекти нейтральної природи (атоми Lu та Sc містять однакове число зовнішніх d -електронів). Однак, як видно зі вставки рис. 2б, зменшення значень періоду $a(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ за концентрацій $x = 0-0.1$ носить не лінійний характер, що може свідчити про складніші структурні зміни, ніж заміщення атомів Lu на Sc . Такі зміни можуть бути викликані частковим зайняттям атомами Sc вакансій у позиціях $4a$ атомів Lu і/або $4c$ атомів Ni . Це призведе до деформації елементарної комірки та зміни її періоду $a(x)$. Однак точність рентгеноструктурних досліджень не дозволяє безпосередньо ідентифікувати ці зміни.



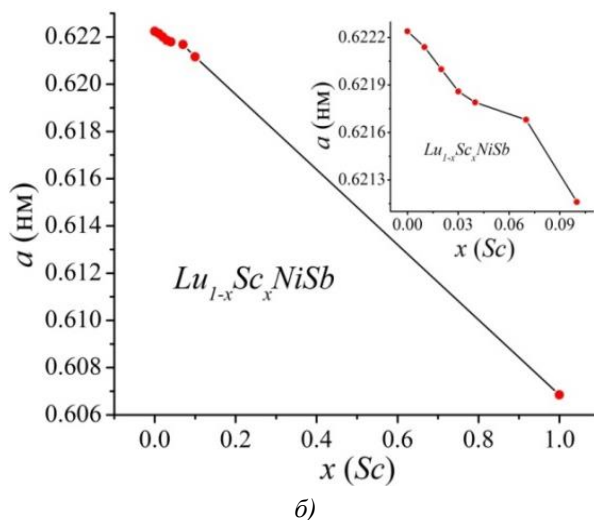
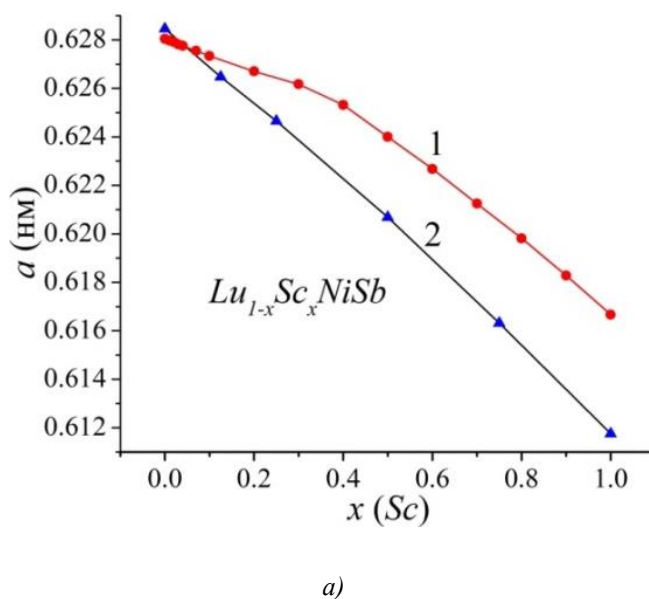


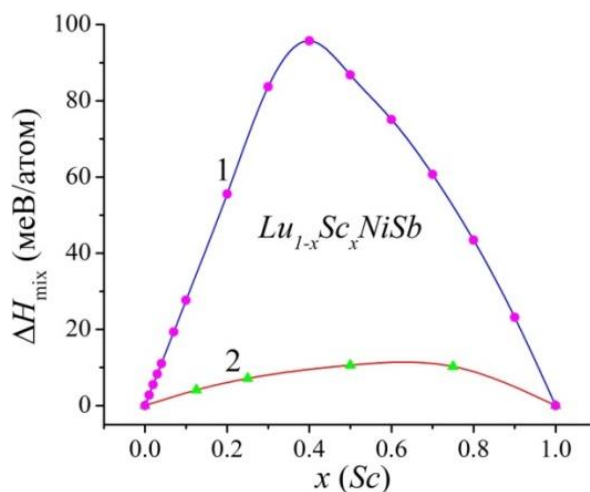
Рис. 2. Дифрактограми зразків (а) та зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ (б) $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Отже, з результатів рентгеноструктурних досліджень можемо припустити, що у структурі напівпровідника $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ одночасно можуть відбуватися наступні зміни:

- заміщення у позиції $4a$ атомів Lu на атоми Sc генерує дефекти нейтральної природи;
- зайняття атомами Sc вакансій у позиції $4a$ одночасно ліквідує структурний дефект акцепторної природи та відповідну акцепторну зону ε_A^1 у забороненій зоні ε_g . При цьому утворюються структурні дефекти донорної природи та відповідна донорна зона ε_D^1 .
- зайняття атомами Sc вакансій у позиції $4c$ атомів Ni одночасно ліквідує структурні дефекти акцепторної природи та відповідну акцепторну зону ε_A^2 , а в забороненій зоні ε_g утворюється структурний дефект донорної природи з появою донорної зони ε_D^2 .

Нами проведено моделювання зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ для упорядкованого варіанту її кристалічної структури (всі атоми займають власні кристалографічні позиції) з використанням пакетів програм AkaiKKR [13] та Elk [15] (рис. 3а).





б)

Рис. 3. Розрахунок зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ (а) та ентальпії змішування $\Delta H(x)$ (б) твердого розчину $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$: 1 – пакет програм AkaiKKR, 2 – пакет програм Elk

Результати моделювання $a(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ близькі до результатів рентгеноструктурних досліджень (рис. 2б). І якщо при використанні пакету програм Elk отримуємо лінійне зменшення $a(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, то при моделюванні за допомогою пакету програм AkaiKKR на залежності $a(x)$ є перегин за $x \approx 0.4$. Моделювання електронної структури та експериментальні дослідження властивостей $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ покажуть ступінь адекватності зроблених припущень та дозволять зрозуміти механізм входження атомів Sc у матрицю p - $LuNiSb$.

Моделювання термодинамічних характеристик та електронної структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Моделювання термодинамічних характеристик для гіпотетичного твердого розчину $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, $x = 0 - 1.0$, у наближенні гармонійних коливань атомів у рамках теорії функціоналу густини DFT дозволяє встановити енергетичну доцільність існування твердого розчину заміщення. На рис. 3б наведено результати моделювання методами KKR [13] та FLAPW [15] зміни значень ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. Характер поведінки залежностей $\Delta H_{mix}(x)$, отриманих обома методами моделювання, показує енергетичну доцільність існування твердого розчину заміщення для досліджених зразків $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, $x = 0 - 1.0$. У свою чергу, залежності $\Delta H_{mix}(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ незначно відрізняються. Так, залежність $\Delta H_{mix}(x)$, отримана з використанням пакету програм Elk [15], засвідчує, що її ріст у концентраційному діапазоні $x = 0 - 0.4$ пов'язаний з енергетичною доцільністю утворення твердого розчину заміщення, коли атоми Lu у кристалографічній позиції 4a заміщаються на атоми Sc. Окрім того, з рис. 3б, крива 1, також видно, що залежність ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ проходить через максимум за $x \approx 0.4$, а далі монотонно спадає. У свою чергу, залежність $\Delta H_{mix}(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, отримана з використанням пакету програм AkaiKKR [13], містить максимум за $x \approx 0.7$.

Важливими параметрами, що характеризують результати легування напівпровідника $LuNiSb$ атомами Sc для отримання термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, є поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g та зон неперервних енергій. Виходячи з припущення, що кристалічна структура $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ упорядкована, за допомогою пакету програм Elk [15] проведено моделювання розподілу густини електронних станів DOS (рис. 4а). Видно, що у $LuNiSb$ рівень Фермі ϵ_F лежить посередині забороненої зони ϵ_g , що є характерним для власних напівпровідників [17], а ширина забороненої зони $\epsilon_g = 190.5$ меВ.

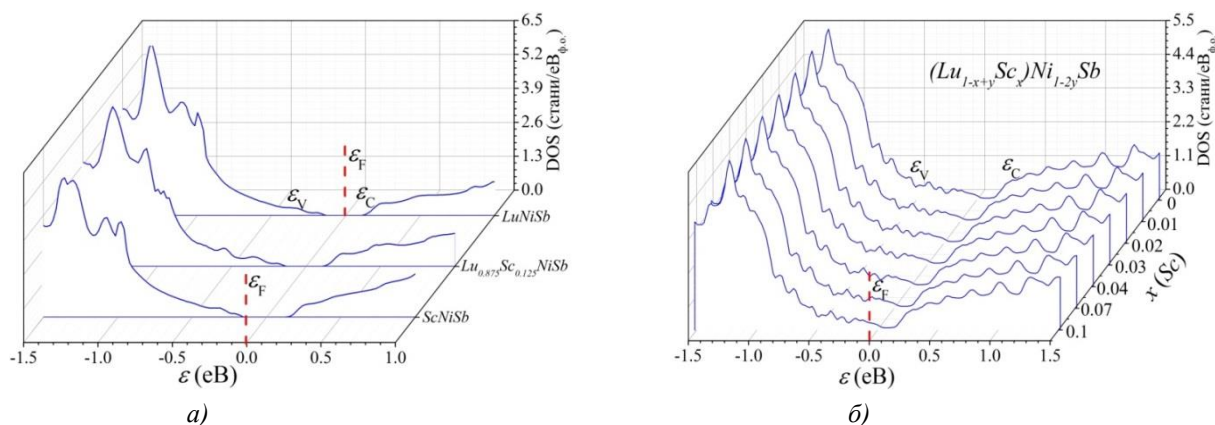


Рис. 4. Розрахунок DOS $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ (пакет програм Elk) для упорядкованого (а) та неупорядкованого (пакет програм AkaiKKR) (б) варіантів кристалічної структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Результати моделювання DOS для упорядкованого варіанту кристалічної структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ $x = 0.125$, (пакет програм Elk [15]) показують перерозподіл густини електронних станів DOS (рис. 4а) та збільшення ширини забороненої зони ϵ_g . При цьому рівень Фермі ϵ_F лежить посередині забороненої зони ϵ_g , оскільки атоми Lu та Sc розташовані в одній групі Періодичної системи елементів, а генеровані структурні дефекти мають нейтральну природу.

Моделювання DOS для упорядкованого варіанту кристалічної структури $ScNiSb$ ($Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ за $x = 1.0$) дає ширину забороненої зони $\epsilon_g = 247,6$ меВ, що більше, ніж у $LuNiSb$. При цьому рівень Фермі ϵ_F також лежить посередині забороненої зони ϵ_g . Можемо прогнозувати, що p - $ScNiSb$ стане базовим напівпровідником для отримання термоелектричних матеріалів.

Отже, моделювання DOS для упорядкованого варіанту структури $LuNiSb$ та $ScNiSb$ не відповідають результатам експерименту [2, 3, 5, 6], які показують, що основними носіями є дірки (p -тип провідності), а рівень Фермі ϵ_F лежить біля валентної зони ϵ_V . Саме на основі цих результатів було запропоновано модель кристалічної структури p - $LuNiSb$ та p - $ScNiSb$, суть якої у наявності вакансій у позиціях 4а та 4с атомів $Lu(Sc)$ та Ni , відповідно.

Розрахунок DOS для неупорядкованого варіанту кристалічної структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ (рис. 4б) проведено із застосуванням моделі, запропонованої нами при розрахунках DOS для сполуки $YNiSb$ [7]. Розглядається модель структури напівпровідника $Lu_{1-x+y}Sc_xNi_{1-2y}Sb$, в якій у позиції 4а атоми Lu замінюються на атоми Sc . Окрім цього, атоми Lu частково переходять у позицію 4с атомів Ni і в цій позиції одночасно виникає вакансія (Vac). При чому, скільки атомів Lu переходить додатково у позицію 4с атомів Ni стільки й виникає вакансій у цій позиції. Тобто, якщо атоми Lu за кількості $x = 0.01$ переходять у позицію 4с атомів Ni , то там виникають додатково вакансії з концентрацією $x = 0.01$. Отже, у позиції 4с атомів Ni знаходиться: $Ni - x = 0.98$, $Lu - x = 0.01$, $Vac - x = 0.01$. За такої моделі кристалічної структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ розрахунок розподілу густини електронних станів DOS показує наявність забороненої зони ϵ_g , а рівень Фермі ϵ_F лежить біля валентної зони ϵ_V (рис. 4б). Це означає, що в експерименті будуть додатні значеннями термоЕРС $\alpha(T, x)$ за усіх досліджених концентрацій та температур.

Зрозуміло, що дана модель є коректною лише за незначного числа домішкових атомів Sc , оскільки навіть часткове зайняття атомами Lu позиції 4с атомів Ni суттєво деформує структуру з подальшим її розпадом. Недоліком даної моделі також є генерування у забороненій зоні ϵ_g значного числа енергетичних рівнів, які перетинаються із зонами неперервних енергій та фіксують рівень Фермі ϵ_F . Це

утруднює визначення реальної ширини забороненої зони ϵ_g та значення енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ϵ_F у валентну зону ϵ_V .

Модельовання розподілу електронної густини та функції локалізації електрона Elf при уведенні до структури сполуки $LuNiSb$ атомів Sc шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Lu (рис. 5) дають наочне уявлення про зміни у кристалічній та електронній структурах термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$.

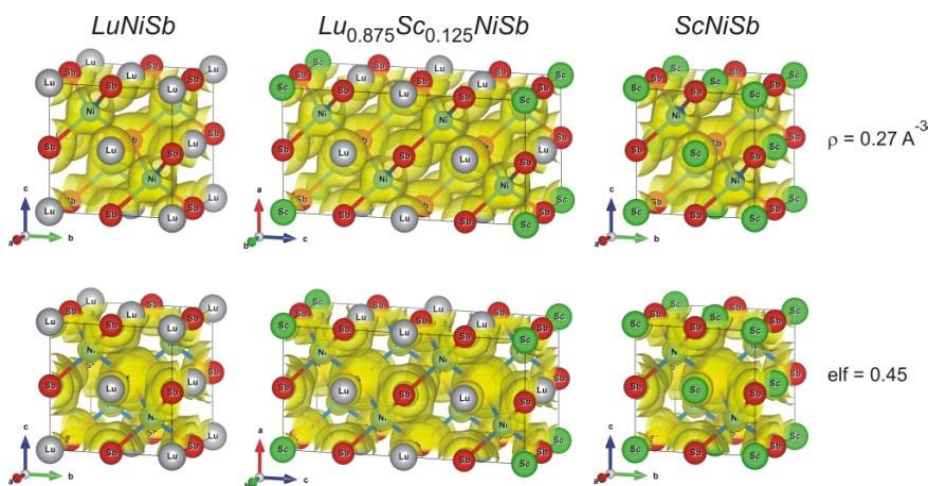


Рис. 5. Модельовання електронної густини $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $x = 0 - 1.0$ (пакет програм Elk)

Наведені нижче результати експериментальних досліджень кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей покажуть ступінь адекватності запропонованої неупорядкованої моделі кристалічної структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ реальній структурі напівпровідника.

Дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термоЕРС α зразків $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ наведені на рис. 6, 7.

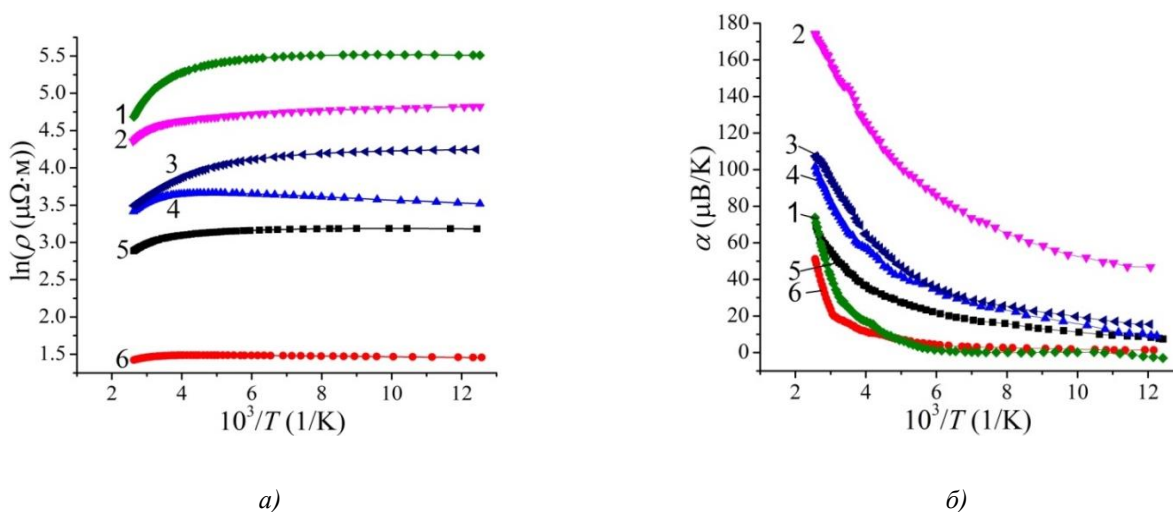


Рис. 6. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (б) $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$; 1 – $x = 0.1$; 2 – $x = 0.07$; 3 – $x = 1$; 4 – $x = 0.04$; 5 – $x = 0$; 6 – $x = 0.01$

Залежності $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, що вказує на наявність кількох активаційних механізмів провідності [17]. Окрім того, високотемпературні активаційні ділянки на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ для усіх досліджених зразків $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ (рис. 6а) показує, що рівень Фермі ϵ_F розташований у забороненій ϵ_g , а додатні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$ (рис. 6б) уточнюють його положення – поблизу валентної зони ϵ_v . Отже, дірки є основними носіями електрики $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ практично за усіх досліджених температур.

Зміна значень питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ описується відомим виразом (1):

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_1^p}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_3^p}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму $\epsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по домішкових станах $\epsilon_3^p(x)$ з енергіями, близькими до рівня Фермі ϵ_F .

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ (рис. 6б) описуються за допомогою виразу (2) [18]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\epsilon_i^\alpha}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання. З високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежності $\alpha(1/T)$ обчислено відповідно значення енергій активації $\epsilon_1^\alpha(x)$ та $\epsilon_3^\alpha(x)$ які, як показано в [10], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації сильнолегованого та компенсованого напівпровідника [17].

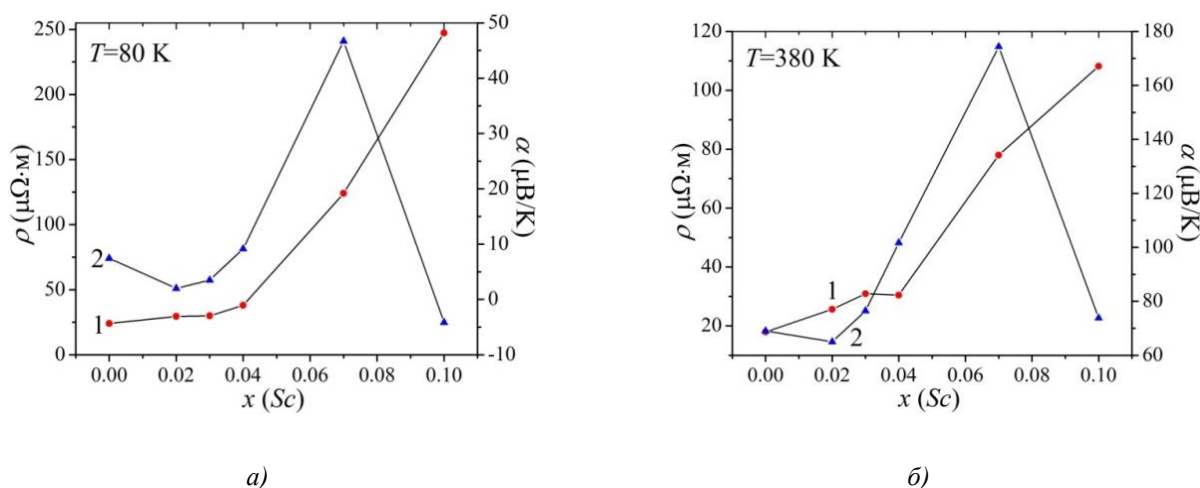


Рис. 7. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ (1) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (2) $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ за різних температур

Так, у випадку p - $LuNiSb$ рівень Фермі ϵ_F розташований на відстані $\epsilon_1^p = 10.2$ меВ від рівня протікання валентної зони ϵ_v , а амплітуда модуляції зон неперервних енергій дорівнює $\epsilon_1^\alpha = 35.7$ меВ. Щодо напівпровідника p - $ScNiSb$, то рівень Фермі ϵ_F лежить на відстані $\epsilon_1^p = 30.1$ меВ від рівня протікання валентної зони ϵ_v , а амплітуда модуляції зон неперервних енергій дорівнює $\epsilon_1^\alpha = 23.1$ меВ. Високі значення енергії активації ϵ_1^α в обох напівпровідниках p - $LuNiSb$ та p - $ScNiSb$ вказують на присутність у них значного числа неконтрольованих донорів, а положення рівня Фермі ϵ_F визначається

співвідношенням концентрацій іонізованих акцепторів і донорів. І якщо природа акцепторів у $p-LuNiSb$ та $p-ScNiSb$ пов'язана з наявністю структурних дефектів у вигляді вакансій, то походження донорів лежить у площині чистоти вихідних компонентів та технології отримання зразків.

Зауважимо, що лише у напівпровідниках $p-LuNiSb$, $Lu_{0.93}Sc_{0.07}NiSb$, $Lu_{0.90}Sc_{0.10}NiSb$ та $p-ScNiSb$ на низькотемпературних ділянках залежностей $\ln(\rho(1/T))$ присутні активаційні ділянки, вказуючи на механізм стрибкової ϵ_3^p -провідності по локалізованих станах. З іншого боку, наявність ϵ_3^p -провідності у напівпровіднику p -типу зі значною концентрацією акцепторів (вакансійна природа дефектів структури $p-LuNiSb$ та $p-ScNiSb$) свідчить про присутність компенсуючої донорної домішки. І якщо у видку $p-LuNiSb$ та $p-ScNiSb$ наявність донорів можна пояснити ступенем чистоти компонентів та особливостями його синтезу і гомогенізуючого відпалу, то що породжує стрибкову ϵ_3^p -провідність за концентрацій Sc , $x = 0.07$ та $x = 0.10$?

І чому для інших зразків $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ за низьких температур значення питомого електроопору зростають зі збільшенням температури (металічна провідність)?

Відповіді на ці питання лежать у площині змін структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, що буде показано нижче. Металізація низькотемпературної провідності для окремих зразків $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ свідчить про близьке розташування рівня Фермі ϵ_F до рівня протікання валентної зони, що суттєво полегшує іонізацію акцепторів та появу значного числа вільних дірок валентної зони ϵ_V . Адже відомо, що енергія активації стрибкової провідності ϵ_3^p показує ступінь заповнення дірками у напівпровіднику p -типу провідності дрібномасштабних флуктуацій. Як тільки дірки заповняють дрібномасштабні флуктуації активація дірок між потенціальними ямами не буде здійснюватися, а на залежностях питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ будуть відсутні низькотемпературні активаційні ділянки. Очевидно, що у зразках $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $x = 0.01 - 0.04$, за низьких температур є значне число іонізованих акцепторів, що приводить до перекриття хвильових функцій домішкових станів поблизу рівня Фермі ϵ_F і, як наслідок, до відсутності стрибкового механізму ϵ_3^p -провідності. При цьому домішкова акцепторна зона перетинається з валентною зоною ϵ_V , утворюючи «хвіст», що проявляється металічною провідністю за низьких температур. Ці експериментальні результати є близькими до розрахованих при моделюванні розподілу густини електронних станів DOS для неупорядкованого варіанта структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ (рис. 4б).

На рис. 8а наведено зміну значень енергії активації носіїв струму ϵ_1^p з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання валентної зони (додатні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (рис. 6б, 7)). Можемо бачити, що легування базового напівпровідника $p-LuNiSb$ нейтральною домішкою Sc приводить до дрейфу рівня Фермі ϵ_F від рівня протікання валентної зони у напрямку середини забороненої зони ϵ_g $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$. Нагадаємо, що у $p-LuNiSb$ рівень Фермі знаходився на відстані $\epsilon_1^p = 10.2$ меВ від рівня протікання валентної зони ϵ_V , а у випадку $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $x = 0.10$, – на відстані $\epsilon_1^p = 67.9$ меВ. Таке можливо або у випадку появи та збільшення числа донорів, або зменшення числа акцепторів за сталого числа донорів.

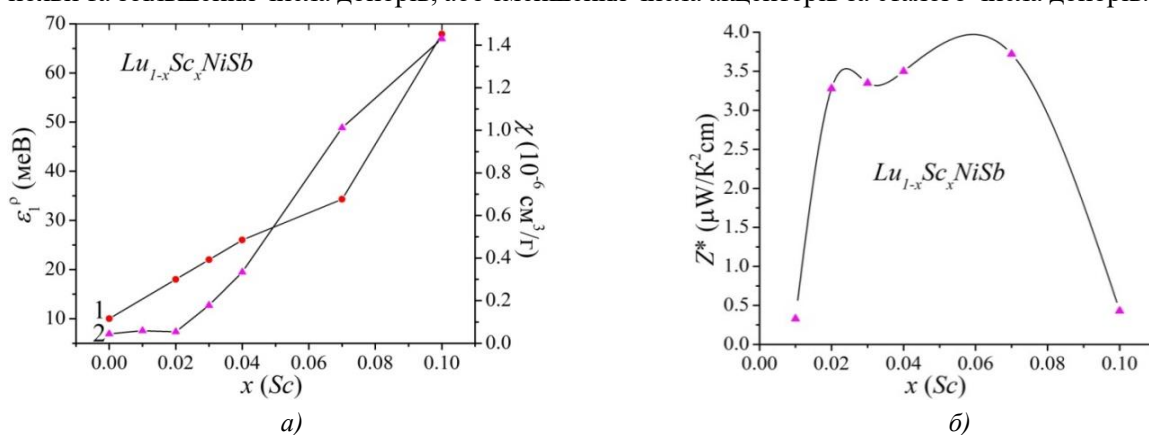


Рис. 8. Зміна значень енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ (1) і питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (2) (а) та термоелектричної потужності Z^* (б) $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

При аналізі структурних змін ми зазначали, що у результаті уведення атомів Sc до структури сполуки $LuNiSb$ можливим є зайняття атомами Sc вакансій у позиції $4a$, що одночасно ліквідує структурний дефект акцепторної природи та відповідний акцепторний рівень. При цьому утворюється структурний дефект донорної природи з появою у забороненій зоні ϵ_g відповідної донорної зони ϵ_D^1 , яка постачає вільні електрони, роблячи напівпровідник $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ сильно легованим та компенсованим. Саме цей механізм структурних змін $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, які генерують появу донорної зони ϵ_D^1 , є найбільш реальним у напівпровіднику та узгоджується з результатами кінетичних та енергетичних досліджень.

Із характеру поведінки $\epsilon_1^p(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ випливає наступна цікава особливість (рис. 8а). Можемо бачити, що на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.07$ зміна значень енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ є практично лінійною, а швидкість руху рівня Фермі ϵ_F від рівня протікання валентної зони ϵ_V є постійною і складає $\Delta\epsilon_F/\Delta x = 4.9$ меВ/% Sc . За концентрації $x \geq 0.07$ кут нахилу залежності $\epsilon_1^p(x)$ стає крутішим, що вказує на збільшення швидкості руху рівня Фермі ϵ_F від рівня протікання валентної зони ϵ_V до значень $\Delta\epsilon_F/\Delta x = 11.2$ меВ/% Sc . Різна швидкість руху рівня Фермі ϵ_F від рівня протікання валентної зони ϵ_V до середини забороненої зони ϵ_g $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ показує різні швидкості генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Видно, що за концентрації $x \geq 0.07$ кількість донорів зростає у ~ 2 рази швидше, ніж на ділянці $x = 0 - 0.07$. А причиною цього є різні зміни у кристалічній структурі $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ у залежності від концентрації домішкових атомів Sc .

Наведені результати зміни значень питомого опору $\rho(x, T)$, коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (рис. 7) та рівня Фермі ϵ_F (рис. 8а, крива 1) узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $x = 0 - 0.10$, за кімнатної температури (рис. 8а, крива 2). Дослідження показали, що напівпровідник $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ є парамагнетиком Паулі, в якого магнітна сприйнятливість визначається виключно електронним газом і є пропорційною густині станів на рівні Фермі ϵ_F . Як можна бачити з рис. 8а, крива 2, залежність $\chi(x)$, як і $\rho(x, T)$ та $\alpha(x, T)$ (рис. 7), має плато на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.02$, яке ми пов'язуємо із незначною концентрацією вільних електронів, породжених утвореною донорною зоною ϵ_D^1 . За більших концентрацій Sc швидкість зміни магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, як і $\rho(x, T)$ та $\alpha(x, T)$, наростає, показуючи збільшення швидкості генерування вільних електронів.

Отже, дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ показало за різних концентрацій різні швидкості генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, що пов'язано з різними механізмами входження атомів Sc у матрицю напівпровідника. Однак дане питання вимагає додаткових досліджень, зокрема структурних та моделювання електронної структури напівпровідникового твердого розчину $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ за різних умов входження у структуру атомів Sc , а наведені вище результати будуть слугувати реперними точками при розрахунках.

Проведені дослідження твердого розчину $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ показали, що він є перспективним термоелектричним матеріалом за концентрацій $x = 0.02 - 0.07$ з високими значеннями коефіцієнта термоелектричної потужності (рис. 8б).

Висновки

Результатом комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, термодинамічних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, отриманого легування p - $LuNiSb$ атомами Sc шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Lu , встановлено складний характер структурних змін. Показано, що у залежності від концентрації атомів Sc вони можуть займати різні кристалографічні позиції у матриці

напівпровідника $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, що приводить до різних швидкостей генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Співвідношення концентрацій наявних дефектів донорної та акцепторної природи визначає у $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ положення рівня Фермі ϵ_F та механізми провідності. Досліджений твердий розчин $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Література

1. Karla I., Pierre J., Skolozdra R.V. (1998). Physical properties and giant magnetoresistance in $RNiSb$ compounds. *J. Alloys Compd.*, 265, 42–48.
2. 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.
3. 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 high-temperature sintering method. *Materials Chemistry and Physics*, 227, 29–35.
4. 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(4), 689-694.
5. 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, 32–50.
6. 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(1), 146-152.
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.
8. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskie ustroystva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
9. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy ridskizozemelnykh ta perekhidnykh metaliv [Stannides of rare earth and transition metals]* Lviv: Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
10. 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].
11. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123.
12. Babak V.P., Shchepetov V.V. (2018). Wear Resistance of Amorphous-Crystalline Coatings with Lubricants. *J. Friction and Wear*, 39(1), 38–43.
13. Akai H. (1989). Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC $Ni-Fe$ systems. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1, 8045–8063.
14. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals*. NY: Pergamon Press.
15. Savrasov S.Y. (1996). Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach. *Phys. Rev. B*, 54(23), 16470–16486.
16. Momma K., Izumi F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, 41, 653–658.
17. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors* NY: Springer;

(1979) Moscow: Nauka.

18. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.

Надійшли до редакції: 06.04.2021

Ромака В.А., док. тех. наук, профессор,
канд. фіз.-мат. наук, професор¹,
Стадник Ю.В., канд. хим. наук²
Ромака В.В., док. тех. наук,
канд. хим. наук, профессор³
Демченко П.Ю., канд. хим. наук²
Ромака Л.П., канд. хим. наук²
Пашкевич В. З., канд. техн. наук¹
Горынь А.М., канд. хим. наук²
Гопернюк А. Я., канд. техн. наук¹

¹Национальный университет "Львовская политехника",
ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина,
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

²Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина,
e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua

³Technische Universität Dresden, Bergstrasse 66, 01069, Dresden, Германия

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, термодинамические, кинетические, энергетические и магнитные свойства термоэлектрического материала $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ при температуре $T = 80-400$ К. В зависимости от концентрации легирующего компонента в твердом растворе $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ установлены различные механизмы вхождения атомов Sc в матрицу полупроводника, что приводит к разным скоростям генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы. Соотношение концентраций имеющихся дефектов донорной и акцепторной природы определяет положение уровня Ферми ϵ_F и механизмы проводимости $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$. Исследованный твердый раствор $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ является перспективным термоэлектрическим материалом. Библиограф. 18, рис. 8.

Ключевые слова: электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

Romaka V.A. doc. tech. Science
cand. phys.-math. Science, professor¹,
Stadnyk Yu.V. nd. chem. Science²,

Romaka V.V. *c. tech. Science*³,
Demchenko P.Yu. *cand. chem. Science*²
Romaka L.P. *cand. chem. Science*²,
Pashkevych V.Z. *cand. tehn. Science, docent*¹,
Horyn A.M. *cand. chem. Science*²,
Horpenyuk A.Ya. *cand. tehn. 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;

³Technische Universität Dresden, Bergstrasse 66,
01069 Dresden, Germany, *e-mail*: vromakal@gmail.com

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF NEW THERMOELECTRIC MATERIAL $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

The crystalline and electronic structures, thermodynamic, kinetic, energy and magnetic properties of the thermoelectric material $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ at temperatures $T=80-400$ K have been studied. Depending on the concentration of the alloying component in the solid solution $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, different mechanisms of Sc atoms entering the semiconductor matrix have been established, which leads to different rates of generation of structural defects of acceptor and donor nature. The ratio of the concentrations of existing defects of donor and acceptor nature determines the position of the Fermi level ε_F and the conduction mechanisms in $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$. The investigated solid solution $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ is a promising thermoelectric material. Bibl. 18, Fig. 8.

Keywords: electronic structure, electric resistivity, Seebeck coefficient.

References

1. Karla I., Pierre J., Skolozdra R.V. (1998). Physical properties and giant magnetoresistance in $RNiSb$ compounds. *J. Alloys Compd.*, 265, 42–48.
2. 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.
3. 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 high-temperature sintering method. *Materials Chemistry and Physics*, 227, 29–35.
4. 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(4), 689-694.
5. 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, 32–50.
6. 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(1), 146-152.

7. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Stadnyk Yu. (2021). Experimental and theoretical investigation of the $Y\text{-Ni-Sb}$ and $Tm\text{-Ni-Sb}$ systems, *J. Alloys Compd.*, 855, 157334–12.
8. Anatyshchuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskie ustroystva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
9. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy rідkisnozemelnykh ta perekhidnykh metaliv [Stannides of rare earth and transition metals]* Lviv: Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
10. 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].
11. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123.
12. Babak V.P., Shchepetov V.V. (2018). Wear resistance of amorphous-crystalline coatings with lubricants. *J. Friction and Wear*, 39(1), 38–43.
13. Akai H. (1989). Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC $Ni\text{-Fe}$ systems. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1, 8045–8063.
14. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals*. NY: Pergamon Press.
15. Savrasov S.Y. (1996). Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach. *Phys. Rev. B*, 54(23), 16470–16486.
16. Momma K., Izumi F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, 41, 653–658.
17. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors* NY: Springer; (1979) Moscow: Nauka.
18. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.

Submitted: 06.04.2021