

УДК 537.32; 538.93

**Ромака В.А.** докт. техн. наук,  
канд. фіз.-мат. наук, професор<sup>1</sup>,  
**Стадник Ю.В.** канд. хім. наук<sup>2</sup>,  
**Ромака Л.П.** канд. хім. наук<sup>2</sup>,  
**Пашкевич В.З.** канд. техн. наук, доцент<sup>1</sup>,  
**Ромака В.В.** докт. техн. наук,  
канд. хім. наук, професор<sup>3</sup>,  
**Горинь А.М.** канд. хім. наук<sup>2</sup>,  
**Демченко П.Ю.** канд. хім. наук<sup>2</sup>

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

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

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

**ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ, ТЕРМОДИНАМІЧНИХ,  
ЕНЕРГЕТИЧНИХ, КІНЕТИЧНИХ ТА МАГНІТНИХ  
ВЛАСТИВОСТЕЙ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО  
МАТЕРІАЛУ  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$**

---

*Досліджено кристалічну та електронну структури, термодинамічні, кінетичні, енергетичні та магнітні властивості термоелектричного матеріалу  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  у діапазонах:  $T = 80-400$  К,  $x = 0-0.10$ . Встановлено механізми одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Показано, що у структурі базової сполуки  $LuNiSb$  присутні дефекти акцепторної природи як результат наявності вакансій у кристалографічних позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni відповідно, що обумовило появу у забороненій зоні  $\epsilon_g$  акцепторних рівнів (зон). Уведення до структури сполуки  $LuNiSb$  домішкових атомів Zr шляхом заміщення у позиції 4a атомів Lu генерує структурні дефекти донорної природи з одночасною ліквідацією вакансій у позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni відповідно (акцепторних рівнів). Співвідношення концентрацій наявних дефектів донорної та акцепторної природи визначає у  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  розташування рівня Фермі  $\epsilon_F$  та механізми провідності. Досліджений твердий розчин  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  є перспективним термоелектричним матеріалом. Бібл. 15, рис. 9.*

**Ключові слова:** електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

## **Вступ**

Новим перспективним класом напівпровідникових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну є тверді розчини заміщення на основі сполук  $RNiSb$  ( $R$  – рідкісноземельні метали підгрупи Ітрію) [1–4], які кристалізуються у

структурному типі  $MgAgAs$  (пр. група  $F\bar{4}3m$ ) [5]. У працях [1 – 6] при дослідженні структурних, кінетичних та магнітних характеристик сполук  $RNiSb$  було встановлено, що їхня кристалічна структура є дефектною, а самі сполуки є напівпровідниками діркового типу провідності. Отже, у кристалі існує механізм генерування структурних дефектів акцепторної природи. Однак на сьогодні відсутня модель структури  $RNiSb$  та механізм генерування дефектів, які адекватні результатам експерименту.

Відомо, що одним із способів отримання термоелектричних матеріалів з високими значеннями термоелектричної добротності  $Z$  є генерування у кристалі структурних дефектів донорної і/або акцепторної природи, що одночасно приводить до зміни значень коефіцієнтів термоЕРС  $\alpha(T,x)$  та теплопровідності  $\kappa(T,x)$ , а також питомої електропровідності  $\sigma(T,x)$  [7]. А тому для отримання нового термоелектричного матеріалу досліджено напівпровідниковий твердий розчин  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ , отриманий легуванням сполуки  $LuNiSb$  атомами  $Zr$  шляхом заміщення у кристалографічній позиції  $4a$  атомів  $Lu$ . При цьому, у напівпровіднику повинні генеруватися структурні дефекти донорної природи, оскільки атом  $Zr$  ( $4d^25s^2$ ) володіє більшим числом  $d$ -електронів, ніж  $Lu$  ( $5d^16s^2$ ).

З іншого боку, без знання особливостей просторового розташування атомів у сполуках  $RNiSb$  і, зокрема, у  $LuNiSb$ , практично неможливо зрозуміти механізм входження домішкових атомів у матрицю напівпровідника при отриманні відповідного твердого розчину. А це робить непрогнозованим отримання термоелектричного матеріалу з високими значеннями термоелектричної добротності. Так, автори [4, 6] за результатами розрахунку розподілу густини електронних станів DOS  $LuNiSb$  для різних варіантів розташування атомів у вузлах елементарної комірки і ступеню зайнятості позицій власними і/або чужими атомами припустили існування у сполуці вакансій (~6%) у позиції  $4c$  атомів  $Ni$ . При цьому у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні  $\epsilon_g$  виникають акцепторні рівні (зона)  $\epsilon_d^1$ , що відповідає результатам експерименту [6].

Представлені нижче результати дослідження структурних, термодинамічних, кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ ,  $x = 0-0.10$ , дозволять уточнити кристалічну та електронну структури базового напівпровідника  $LuNiSb$ . Це дозволить зрозуміти як природу дефектів  $LuNiSb$ , так і зробить процес оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  прогнозованим.

## Методики досліджень

Досліджено кристалічну структуру, розподіл густини електронних станів (DOS), магнітні, термодинамічні, кінетичні та енергетичні характеристики  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ . Зразки твердого розчину  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  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 [8]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали мікрозондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури, розподілу густини електронних станів (density of states – DOS), функції локалізації електрона (ELF), термодинамічних характеристик, а також оптимізація параметрів кристалічної структури термоелектричного матеріалу  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  проводились з використанням як методу Корінгі-Кона-Ростокера (Korringa-Kohn-Rostoker, далі KKR) у наближенні

когерентного потенціалу (Coherent Potential Approximation – CPA) та локальної густини (Local Density Approximation – LDA), так і повнопотенціального методу лінеаризованих плоских хвиль (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves – FLAPW). Моделювання методом KKR проводились з використанням пакетів програм AkaiKKR [9] у наближенні локальної густини для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi, Janak, Williams (MJW) [10] в напів-релятивістському врахуванні основного (core) рівня та спин-орбітальної взаємодії. Для проведення розрахунків методом FLAPW використовували пакет програм Elk [11]. Моделювання здійснювалось для  $k$ -сітки  $10 \times 10 \times 10$  у наближенні як локальної густини (LDA), так і узагальненого градієнта GGA. Зона Бріллюена була розбита на 1000  $k$ -точок, які використовували для розрахунків спектральної функції Блоха (зонного енергетичного 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 [12]. Топологічний аналіз та інтерпретація DOS та ELF проведено в рамках теорії Бейдера [13]. Точність розрахунків положення рівня Фермі  $\varepsilon_F \pm 6$  меВ. Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого опору ( $\rho$ ) та коефіцієнта термоЕРС ( $\alpha$ ) відносно міді та магнітної сприйнятливості ( $\chi$ ) (метод Фарадея) зразків  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ ,  $x = 0-0.10$ , у діапазоні температур  $T = 80-400$  К.

### Дослідження структурних характеристик $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків включно до складу  $x = 0-0.1$  індексуються у структурному типі  $MgAgAs$  (пр. група  $Fm\bar{4}3m$  [5]) і не містять слідів інших фаз (рис. 1а).

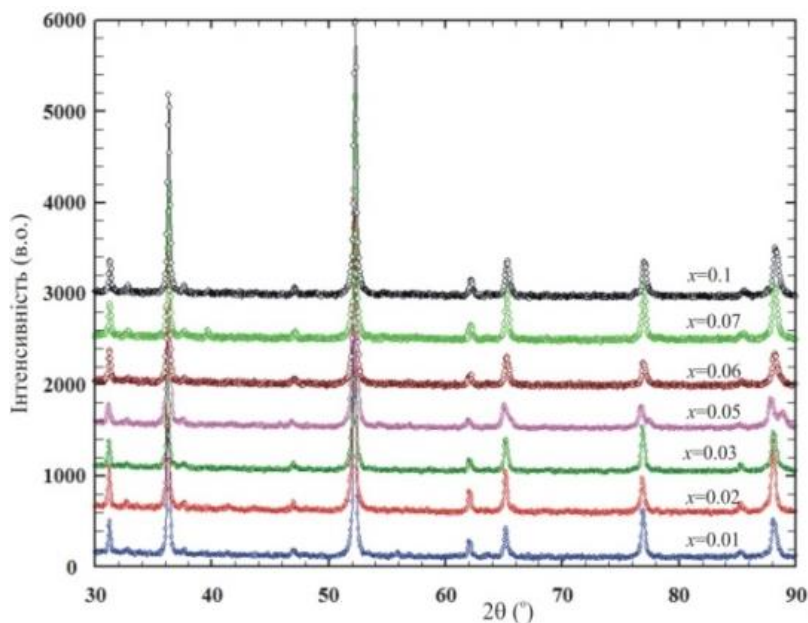
За допомогою структурних досліджень встановлено зміну значень періода елементарної комірки  $a(x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ . Оскільки атомний радіус  $Lu$  ( $r_{Lu} = 0.173$  нм) більший, ніж  $Zr$  ( $r_{Zr} = 0.160$  нм), логічно було очікувати зменшення значень періоду елементарної комірки  $a(x)$  при заміщенні у позиції  $4a$  атомів  $Lu$  на атоми  $Zr$ . При цьому, як згадувалося вище, у кристалі будуть генеруватися структурні дефекти донорної природи, а у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  з'являться домішкові донорні рівні (зона)  $\varepsilon_D^1$ .

Однак результати структурного аналізу  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  показують (рис. 1б), що на ділянці концентрацій  $x = 0-0.02$  значення періоду  $a(x)$  стрімко зростають, проходять через максимум і за  $x > 0.02$  так само стрімко спадають. У спорідненому напівпровідниковому твердому розчині  $Er_{1-x}Zr_xNiSb$  ми спостерігали схожу поведінку періоду елементарної комірки  $a(x)$ : на ділянці  $x = 0-0.02$  значення  $a(x)$  збільшувалися, а за концентрацій  $x > 0.05$  зменшувалися [3].

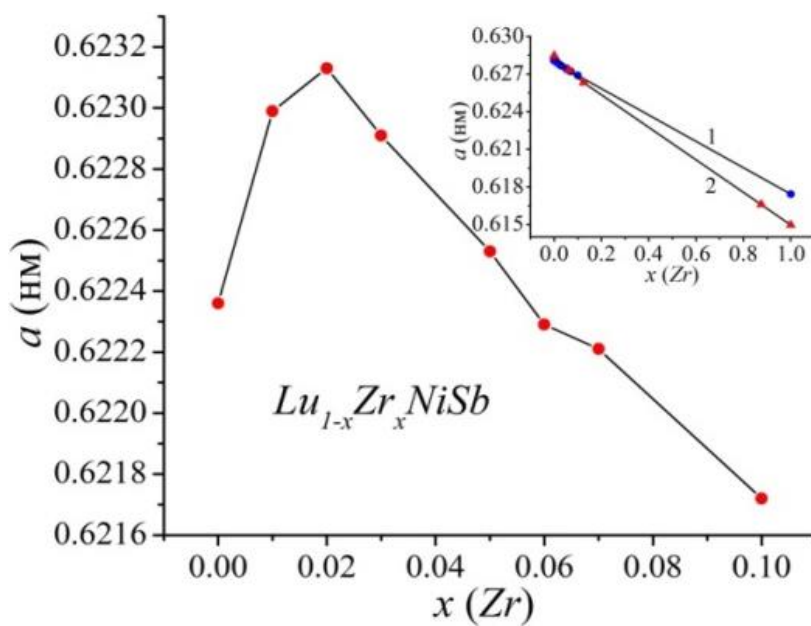
Той факт, що у  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  має місце немонотонна зміна значень періоду елементарної комірки  $a(x)$  (рис. 1б) дозволяє припустити, що домішкові атоми  $Zr$ , введені у матрицю сполуки  $LuNiSb$  не лише заміщають у позиції  $4a$  атоми  $Lu$ , а можуть також частково займати як різні кристалографічні позиції, так і генерувати появу атомів у тетраедричних пустотах структури, які складають  $\sim 24$  % об'єму елементарної комірки [6].

Формально, виходячи з геометричних міркувань, можна припустити, що збільшення значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  могло спричинити часткове зайняття атомами  $Zr$  кристалографічної позиції  $4c$  атомів  $Ni$ . Адже атомний радіус атома  $Ni$  ( $r_{Ni} = 0.124$  нм) є найменшим серед компонентів  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  ( $r_{Sb} = 0.159$  нм). Однак таке припущення є малоімовірним через значну різницю атомних радіусів  $Zr$  та  $Ni$ . З іншого боку, високою є ймовірність повернення атомів  $Ni$  у позицію  $4c$  (заповнення вакансій сполуки  $LuNiSb$  [4, 6]), що

може привести до збільшення значень  $a(x)$  та ліквідації вакансій. Ми також не виключаємо наявності вакансій у кристалографічній позиції  $4a$ , що породжує структурні дефекти акцепторної природи. Зайняття цих вакансій домішковими атомами  $Zr$  також генерує появу структурних дефектів донорної природи та приводить до росту значень  $a(x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ . Однак точність рентгеноструктурних досліджень не дозволяє експериментально виявити ці вакансії.



a)



б)

Рис. 1. Дифрактограми зразків (а) та зміна значень періоду елементарної комірки  $a(x)$  (б)  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ ; вставка: моделювання  $a(x)$ :  
1 – за допомогою програми AkaiKKR, 2 – програми Elk

Формально, виходячи з геометричних міркувань, можна припустити, що збільшення значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  могло спричинити часткове зайняття атомами  $Zr$  кристалографічної позиції  $4c$  атомів  $Ni$ . Адже атомний радіус атома  $Ni$  ( $r_{Ni} = 0.124$  нм) є найменшим серед компонентів  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  ( $r_{Sb} = 0.159$  нм). Однак таке припущення є малоімовірним через значну різницю атомних радіусів  $Zr$  та  $Ni$ . З іншого боку, високою є ймовірність повернення атомів  $Ni$  у позицію  $4c$  (заповнення вакансій сполуки  $LuNiSb$  [4, 6]), що може привести до збільшення значень  $a(x)$  та ліквідації вакансій. Ми також не виключаємо наявності вакансій у кристалографічній позиції  $4a$ , що породжує структурні дефекти акцепторної природи. Зайняття цих вакансій домішковими атомами  $Zr$  також генерує появу структурних дефектів донорної природи та приводить до росту значень  $a(x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ . Однак точність рентгеноструктурних досліджень не дозволяє експериментально виявити ці вакансії.

Отже, з результатів експериментальних результатів впливає, що у структурі  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  одночасно можуть відбуватися наступні процеси:

- заміщення у позиції  $4a$  атомів  $Lu$  на атоми  $Zr$ , що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи та появу у забороненій зоні  $\epsilon_g$  донорних рівнів (зони)  $\epsilon_D^1$ ;
- повернення атомів  $Ni$  у позицію  $4c$  і ліквідація вакансій генерує дефекти донорної природи, а в забороненій зоні з'являється домішкові донорні рівні (зон)  $\epsilon_D^2$ . Одночасно при цьому зникає вакансія та у забороненій зоні  $\epsilon_g$  відповідний акцепторний рівень (зона)  $\epsilon_A^1$ .
- зайняття атомами  $Zr$  вакансій у позиції  $4a$  одночасно ліквідує структурний дефект акцепторної природи та породжує тепер дефект донорної природи з появою у забороненій зоні  $\epsilon_g$  відповідного донорного рівня (зони)  $\epsilon_D^3$ .

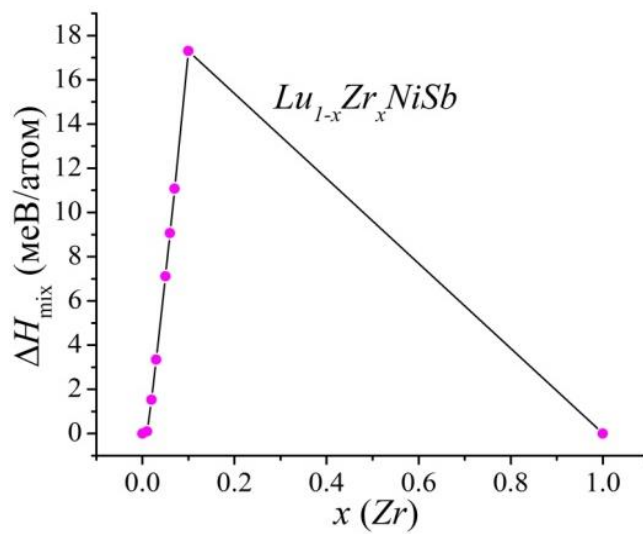
Для глибшого розуміння структурних перетворень у  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  нами розраховано зміну значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  з використанням пакетів програм AkaiKKR [9] та Elk [11] (рис. 1б, вставка). Результати розрахунку зміни  $a(x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  обома методами, на відміну від результатів експерименту, показують лише монотонне зменшення значень періоду комірки, що цілком логічно та передбачувано за умови, що має місце лише заміщення атомів  $Lu$  на  $Zr$ .

Зі вставки рис. 1б також видно, що значення періоду елементарної комірки сполуки  $LuNiSb$ , отримані моделюванням пакетом програм AkaiKKR [9], є меншими за такі, отримані при запровадженні пакету програм Elk [11]. У той же час результат моделювання для гіпотетичної сполуки  $ZrNiSb$  (інша сторона твердого розчину  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  за  $x = 1$ ) показало протилежний результат: значення періоду а сполуки  $ZrNiSb$ , отримані AkaiKKR [9], є більшими за такі, отримані Elk [11]. Отже, хід залежностей  $a(x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ , отриманих різними методами моделювання, відбувається за різними законами. У даному випадку різними є кути нахилу залежностей  $a(x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ . Виявилось, що кут нахилу зміни значень періоду комірки  $a(x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ , отриманий з експерименту, співпадає з таким при використанні пакету програм Elk [11]. Даний результат свідчить про вищу точність моделювання структурних характеристик  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  методом FLAPW у порівнянні з методом KKR.

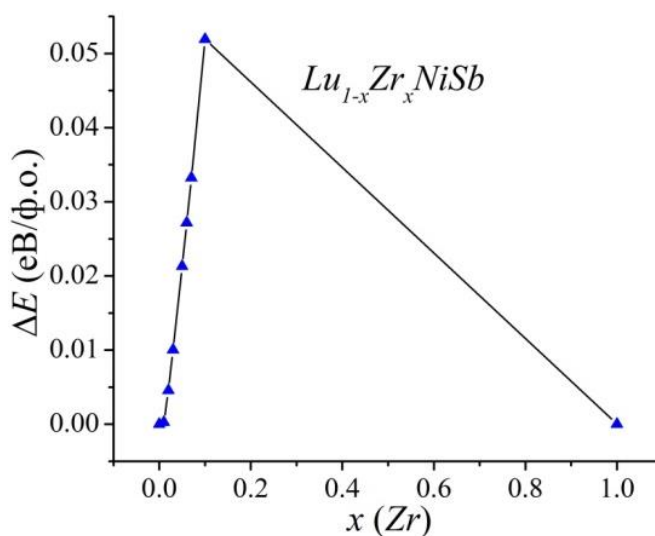
## Дослідження термодинамічних характеристик $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$

Виходячи з того, що не існує сполуки  $ZrNiSb$  зі структурою  $MgAgAs$ , а значить і 100 % заміщення атомів  $Lu$  на  $Zr$  і навпаки, важливо встановити межі можливого існування твердого розчину  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ . Для цього проведено 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. Зміна значень ентальпії змішування  $\Delta H$  (рис. 2а) та

повної енергії  $\Delta E$  (рис. 2б)  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ ,  $x=0-1.0$ , дозволяє стверджувати, що термоелектричний матеріал існує у вигляді твердого розчину заміщення у діапазоні концентрацій  $x < 0.20$ .



а)



б)

Рис. 2. Розрахунок методом Elk зміни значень ентальпії змішування  $\Delta H$  (а) та повної енергії  $\Delta E$  (б) твердого розчину  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$

На цій концентраційній ділянці значення ентальпії змішування  $\Delta H(x)$  та повної енергії  $\Delta E(x)$  зростають, вказуючи на енергетичну доцільність заміщення атомів  $Lu$  на  $Zr$ . Однак за більших концентрацій домішкових атомів  $Zr$ ,  $x > 0.20$ , залежності  $\Delta H(x)$  та  $\Delta E(x)$  спадають, що свідчить про енергетичну невідповідність утворення твердого розчину заміщення. Відбувається розшарування (спіноїдальний розпад фази) і термоелектричний матеріал не існує. Отже, область існування твердого розчину заміщення  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  обмежена концентрацією  $x = 0.20$ .

### Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору  $\rho$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  зразків  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ ,  $x = 0-0.10$ , наведені на рис. 3 – 7. Як можемо бачити з рис. 3, для базової сполуки  $LuNiSb$  залежність  $\ln(\rho(1/T))$  є характерною для напівпровідників [14] і апроксимується за допомогою відомого співвідношення (1):

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^{\rho}}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3^{\rho}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

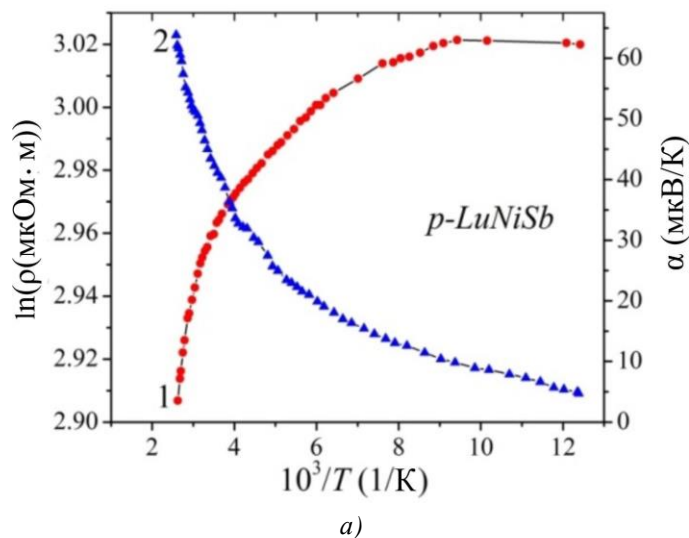
де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму  $\varepsilon_1^{\rho}$  з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по домішкових донорних станах  $\varepsilon_3^{\rho}$  з енергіями, близькими до рівня Фермі  $\varepsilon_F$ . Розрахунки показали, що у напівпровіднику  $p-LuNiSb$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  розташовується на відстані  $\varepsilon_1^{\rho} = 10.2$  меВ від стелі валентної зони  $\varepsilon_V$ .

Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$   $p-LuNiSb$  (рис. 3а) описуються відомим виразом (2) [15]:

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

де  $\gamma$  – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання. З високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежності  $\alpha(1/T)$  обчислено відповідно значення енергій активації  $\varepsilon_1^{\alpha} = 35.3$  меВ та  $\varepsilon_3^{\alpha} = 1.9$  меВ які, як показано в [6], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації сильнолегованого та сильнокомпенсованого напівпровідника [14].

Наявність високотемпературної активаційної ділянки на температурній залежності питомого опору  $\ln(\rho(1/T))$   $p-LuNiSb$  свідчить про розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  напівпровідника, а додатні значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T)$  за цих температур уточнюють його положення – поблизу валентної зони  $\varepsilon_V$ . Отже, дірки є основними носіями електричного струму. Отримані значення енергій активації  $\varepsilon_1^{\rho}$  і  $\varepsilon_1^{\alpha}$  для  $p-LuNiSb$  узгоджуються з результатами попередніх досліджень [4, 6].



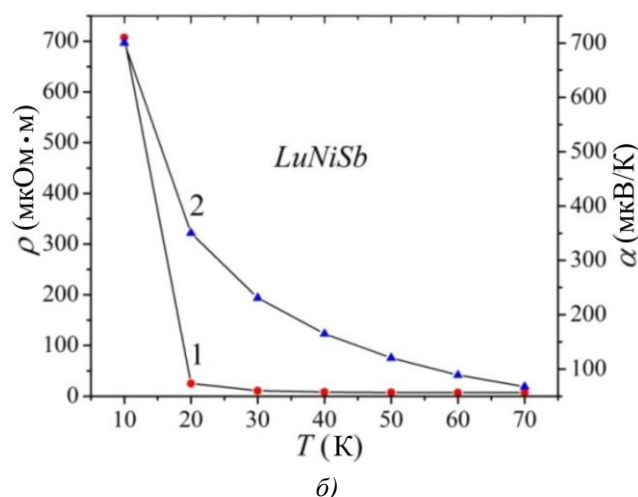


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору  $\rho$  (1) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  (2)  $LuNiSb$ ; а) – результати експерименту, б) – розрахунку у діапазоні  $T = 4.2-70$  К

Моделювання температурних залежностей кінетичних характеристик сполуки  $LuNiSb$  у температурному діапазоні  $T = 4.2-70$  К показує стрімке зменшення значень питомого електроопору  $\rho(T)$  у діапазоні  $T = 4.2-20$  К (рис. 3б). Така поведінка  $\rho(T)$  є характерною для напівпровідників, коли має місце збільшення числа вільних носіїв струму за рахунок їхньої активації з рівня Фермі  $\epsilon_F$ . Такими носіями є дірки, на що вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T)$   $LuNiSb$ , і це узгоджується з результатами експерименту.

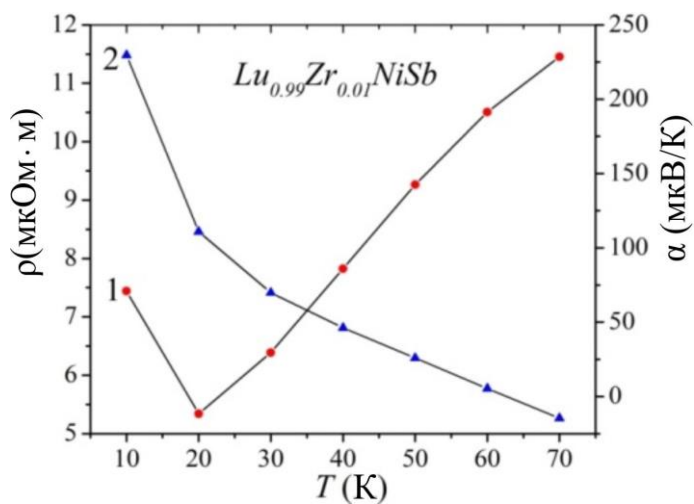
Уведення у структуру сполуки  $LuNiSb$  атомів  $Zr$  шляхом заміщення у позиції  $4a$  атомів  $Lu$  генерує у  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  структурні дефекти донорної природи. Моделювання зміни значень питомого опору  $\rho(x, T)$  за найменшої концентрації атомів  $Zr$  ( $x = 0.01$ ) показує дві принципово різні ділянки: за температур  $T = 4.2-20$  К значення  $\rho(T)$  зменшуються, що характерно для напівпровідників, а з ростом температури – зростають, вказуючи на металічний тип провідності (рис. 4). При цьому значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T)$   $Lu_{0.99}Zr_{0.01}NiSb$  стрімко зменшуються від значень  $\alpha_{4.2\text{К}} = 225$   $\mu\text{В/К}$  до  $\alpha_{70\text{К}} = -20$   $\mu\text{В/К}$ . Зміна знаку коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T)$  засвідчує зміну типу провідності, коли основними носіями струму є електрони. При цьому рівень Фермі  $\epsilon_F$  розташується у зоні провідності  $\epsilon_C$ .

За ще більшої концентрації атомів  $Zr$  ( $x = 0.07$  та  $x = 0.10$ ) у діапазоні температур  $T = 4.2-70$  К знак коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T)$  залишається від'ємним, а характер зміни значень питомого опору  $\rho(T)$  подібний, як і для випадку, коли концентрація атомів  $Zr$  становила  $x = 0.01$  (рис. 4).

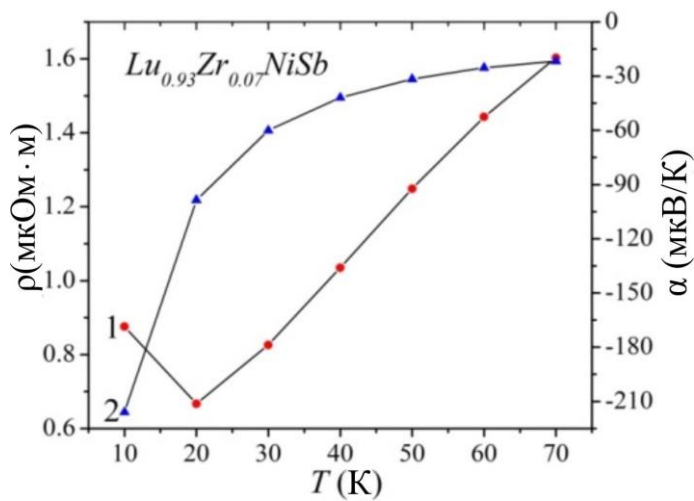
Те, що за усіх концентрацій атомів  $Zr$  у температурному діапазоні  $T = 4.2-20$  К значення питомого електроопору  $\rho(T, x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  спадають, вказує на глибину залягання у забороненій зоні  $\epsilon_g$  донорних станів. За низьких температур ( $T < 20$  К) теплової енергії недостатньо, щоб відбулася активація електронів у зону провідності  $\epsilon_C$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ . Однак, за температур  $T > 20$  К концентрація вільних електронів стає значною і рівень Фермі  $\epsilon_F$  заходить у зону провідності  $\epsilon_C$ , засвідчуючи перехід провідності діелектрик метал, що є переходом Андерсона [15].

Легування  $p$ - $LuNiSb$  найменшою в експерименті концентрацією атомів  $Zr$  ( $x = 0.01$ ) радикально змінює як характер поведінки температурних залежностей питомого опору  $\rho(T, x)$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T, x)$ , так і тип основних носіїв електричного струму (рис. 5а, 6а).



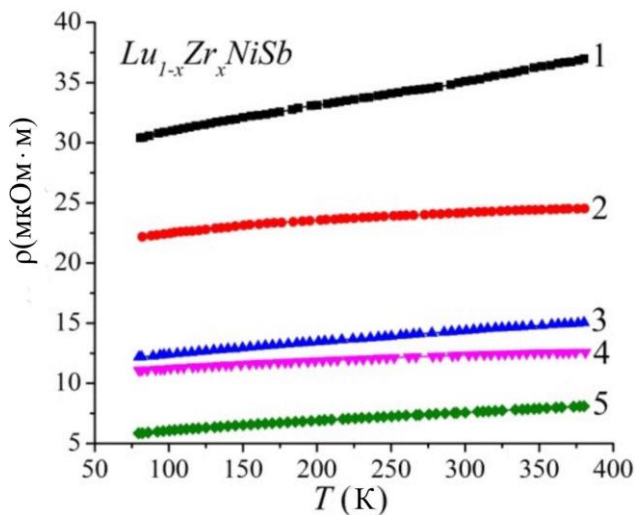


a)

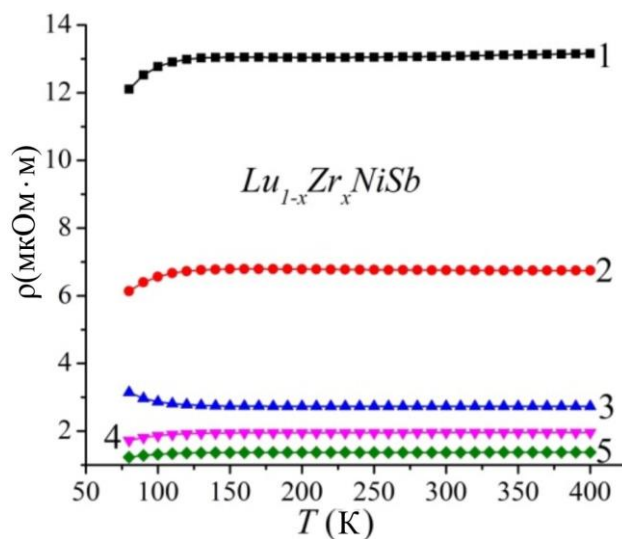


б)

Рис. 4. Результати моделювання температурних залежностей питомого опору  $\rho(T, x)$  (1) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T, x)$  (2)  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  за температур  $T = 4.2-70$



a)

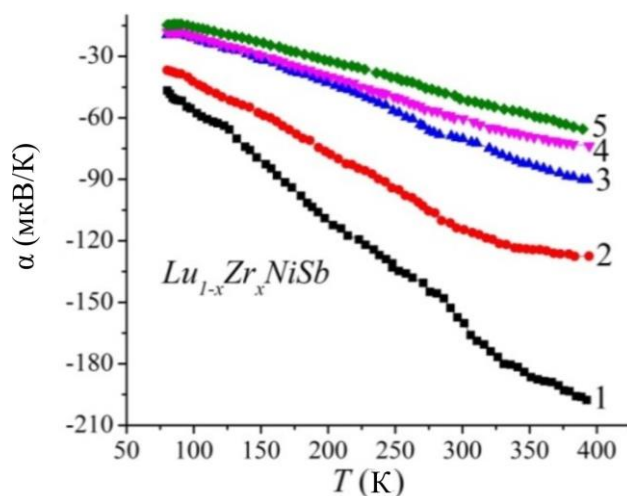


б)

Рис. 5. Температурні залежності питомого опору  $\rho(T,x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ :  
 а – результати експерименту, б – розрахунку; 1 –  $x=0.01$ ;  
 2 –  $x=0.02$ ; 3 –  $x=0.05$ ; 4 –  $x=0.07$ ; 5 –  $x=0.1$

Металічний характер поведінки температурних залежностей питомого опору  $\rho(T,x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  (рис. 5а) вказує, що рівень Фермі  $\epsilon_F$  покинув заборонену зону  $\epsilon_g$  і знаходиться у зоні неперервних енергій. Те, що такою зоною є зона провідності  $\epsilon_C$ , можна стверджувати на основі від'ємних значень коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T,x)$  (рис. 6а) за всіх концентрацій та температур. Зрозуміло, що збільшення значень  $\rho(T,x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  з ростом температури обумовлене наявними у напівпровіднику механізмами розсіювання носіїв струму.

Отже, з наведеного вище можемо відзначити близькість результатів експериментальних досліджень та розрахунків зміни значень кінетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  (рис. 4 – 6). Це є свідченням як коректності експерименту, так і обраного методу моделювання.



а)

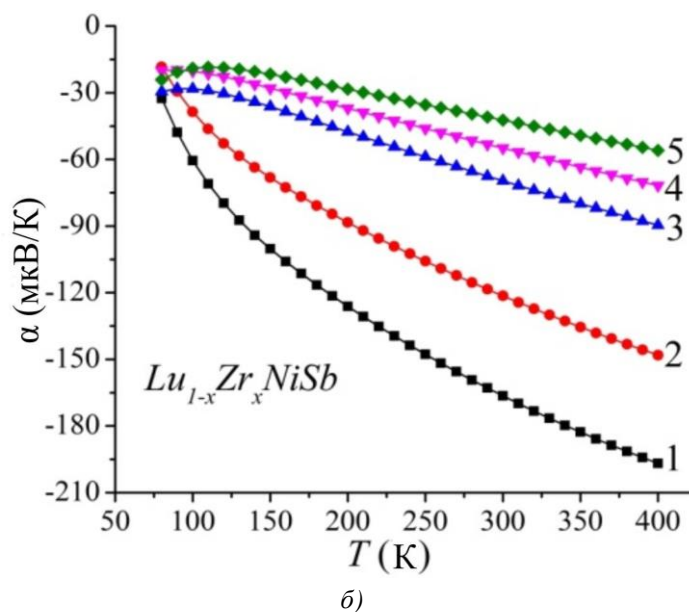
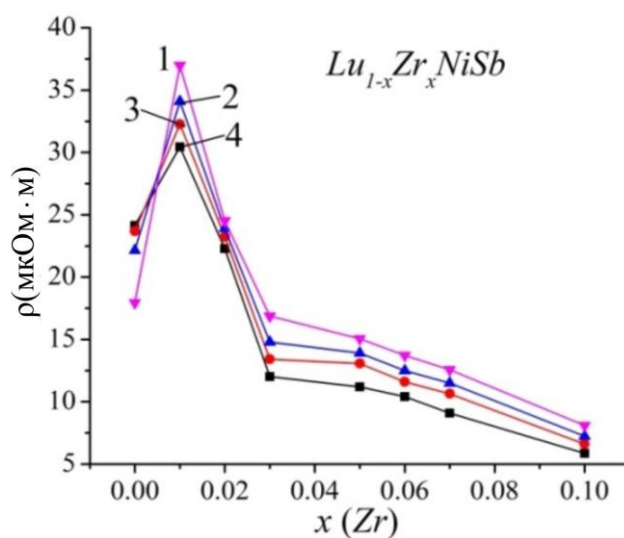


Рис. 6. Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T, x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ :  
 а – результати експерименту, б – розрахунку; 1 –  $x = 0.01$ ; 2 –  $x = 0.02$ ;  
 3 –  $x = 0.05$ ; 4 –  $x = 0.07$ ; 5 –  $x = 0.1$

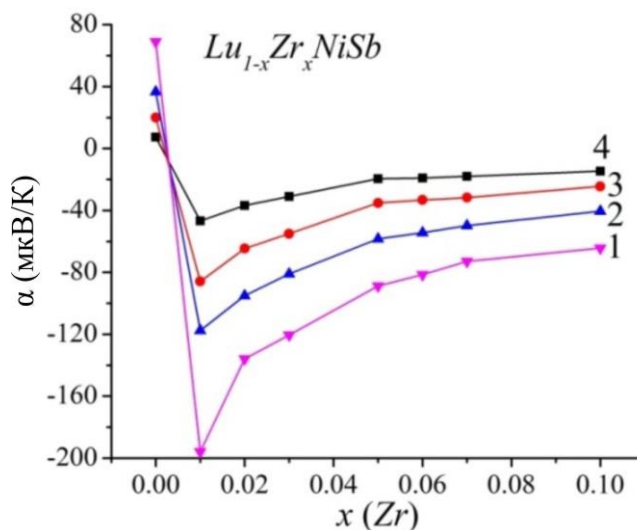
Неочікуваним виявився характер зміни значень питомого опору  $\rho(x, T)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  за всіх температур (рис. 7а). Відомо, якщо у напівпровіднику одночасно присутні два типи носіїв електричного струму, то максимум на залежності  $\rho(x, T)$  свідчить, що концентрації наявних іонізованих акцепторів та донорів урівноважені. Наявний на рис. 7а максимум на залежності  $\rho(x, T)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  за  $x \approx 0.01$  має іншу природу. Адже за  $x = 0$  маємо напівпровідник  $p$ -типу провідності, коли рівень Фермі  $\epsilon_F$  лежить на відстані 10.2 меВ біля валентної зони  $\epsilon_V$ . А вже за концентрації  $x=0.01$  він розташований глибоко у зоні провідності  $\epsilon_C$  і електрони є основними носіями. Це саме стосується і характеру зміни значень коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x, T)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ , зокрема, наявного мінімуму за  $x \approx 0.01$  (рис. 7б). Коректно вести мову лише про збільшення значень  $\rho(x, T)$  та  $\alpha(x, T)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  за всіх температур на ділянці концентрацій  $0.01 \leq x \leq 0.10$  (рис. 7а), коли рівень Фермі  $\epsilon_F$  розташований у зоні провідності  $\epsilon_C$ . А причиною такої поведінки  $\rho(x, T)$  та  $\alpha(x, T)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  є збільшення концентрації вільних електронів та густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ . Це зрозуміло, адже атоми Zr, заміщаючи Lu, генерують структурні дефекти донорної природи, які постачають у напівпровідник електрони.

Надзвичайно цікавими та інформативними виявилися результати обчислення з низькотемпературних активаційних ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  енергій активації  $\epsilon_1^\alpha(x)$  (рис. 8а), значення яких пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій СЛСКН, викликаних флуктуаційним характером розташування у просторі кристалу заряджених центрів, зокрема, іонізованих акцепторів та донорів [14]. І чим вищою є ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення іонізованих акцепторів та донорів), тим більшим є спотворення зон та значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій. Одразу зазначимо, що коректним є аналіз поведінки енергії активації  $\epsilon_1^\alpha(x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  лише на ділянці концентрацій  $0.01 \leq x \leq 0.10$ , коли провідність напівпровідника визначає один тип основних носіїв. Адже за  $x = 0$  маємо напівпровідник діркового типу провідності, а за  $0.01 \leq x$  – електронного. З рис. 8а випливає, що за концентрацій  $0.01 \leq x \leq 0.10$  значення енергії активації  $\epsilon_1^\alpha(x)$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  стрімко спадають, засвідчуючи переважання концентрації одного типу носіїв електричного струму

над іншим. Оскільки основними носіями струму  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  за  $0.01 \leq x \leq 0.10$  є електрони і їхня концентрація є набагато більшою, ніж дірок, то з ростом концентрації домішки співвідношення концентрації донорів до дірок збільшується (ступінь компенсації зменшується). У класичному випадку легування, наприклад, напівпровідника  $p$ -типу провідності донорною домішкою приводить спочатку до захоплення вільних електронів акцепторами (іонізація акцепторів) до концентрацій, коли число акцепторів відповідає числу іонізованих донорів. За більших концентрацій, коли всі акцептори іонізовані, поставлені донорами електрони стають колективізованими (вільними) та беруть участь в електропровідності. Тобто, спочатку електрони захоплюються наявними в напівпровіднику акцепторами [14]. У випадку  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  цей механізм компенсації відсутній.



a)



б)

Рис. 7. Зміна значень питомого електроопору  $\rho(x, T)$  (а) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x, T)$  (б)  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  за різних температур: 1 –  $T = 380$  K; 2 –  $T = 250$  K; 3 –  $T = 160$  K; 4 –  $T = 80$  K;

Логічним виглядає запитання стосовно причини такої неklasичної поведінки кінетичних характеристик  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ . Тобто, які структурні зміни у  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  могли спричинити такий суттєвий вплив на електронну систему напівпровідника, що відображено у наведених вище його електрокінетичних характеристиках?

Згадаємо, що у структурі  $p$ - $LuNiSb$  присутні вакансії у позиції  $4c$  атомів  $Ni$ , що генерує структурні дефекти акцепторної природи, а у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  з'являється відповідний акцепторний рівень (зона)  $\varepsilon_A^1$  [3, 6]. Окрім того, структурні дослідження  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  встановили, що однією з причин збільшення значень періоду комірки  $a(x)$  на ділянці концентрацій  $x = 0-0.02$  (рис. 1б) є поверненням у позицію  $4c$  атомів  $Ni$  (ліквідація вакансій). При цьому одночасно у позиції  $4c$  відбувається генерування структурних дефектів донорної природи та ліквідація структурних дефектів акцепторної природи (саме ліквідація вакансій, а не їхня іонізація при захопленні електрона). Одночасно у забороненій зоні  $\varepsilon_g$   $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  з'являється донорний рівень (зона)  $\varepsilon_D^2$  та зникає відповідний акцепторний рівень (зона)  $\varepsilon_A^1$ .

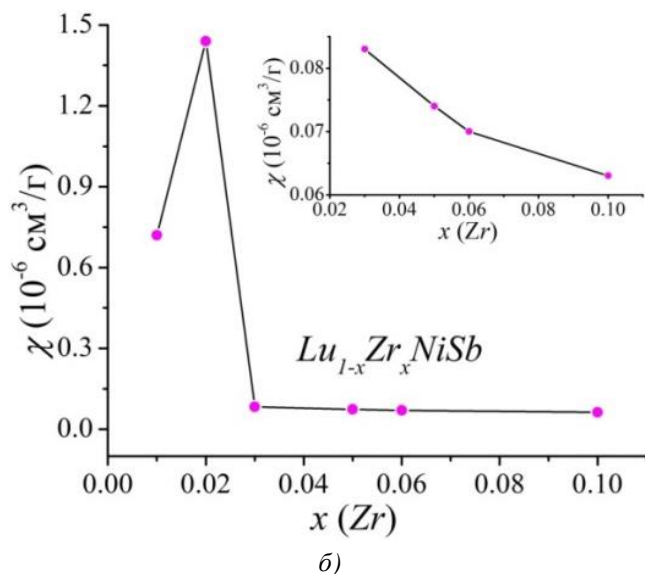
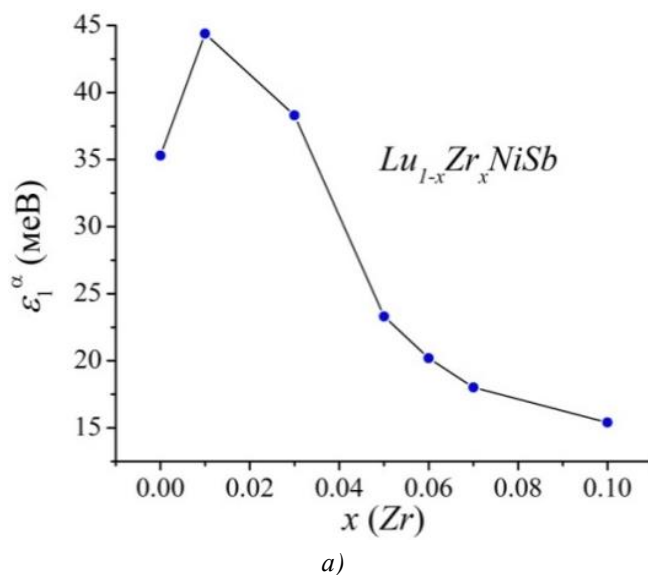


Рис. 8. Зміна значень енергії активації  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  (а) та питомої магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$  (б)  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  за  $T=293 \text{ K}$

Однак, одночасне зникнення акцепторів та включення механізмів генерування донорів, зокрема, при заміщенні атомами  $Zr$  атомів  $Lu$  у позиції  $4a$  та повернення атомів  $Ni$  у позицію  $4c$  не можуть бути причиною появи у напівпровіднику  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  гігантської концентрації донорів, які спричинили розташування рівня Фермі  $\epsilon_F$  у зоні провідності  $\epsilon_C$  вже за найменшої концентрації ( $x=0.01$ ). Можемо припустити існування ще одного, не описаного вище, механізму генерування донорів у  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ , який пов'язаний зі зміною концентрації атомів  $Zr$ .

Експериментальні дослідження магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$  показали, що зразки як сполуки  $LuNiSb$ , так і твердого розчину  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  за всіх концентрацій є парамагнетиками Паулі (рис. 8б). У цьому випадку зрозумілою є синхронність поведінки залежностей питомого опору  $\rho(x, T)$  (рис. 7а), коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x, T)$  (рис. 7б) та магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$  (рис. 8б), пов'язані зі зміною густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ .

Отже, дослідження напівпровідникового твердого розчину  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ , отриманого легуванням сполуки  $LuNiSb$  атомами  $Zr$  шляхом заміщення у кристалографічній позиції  $4a$  атомів  $Lu$  показало складний характер входження атомів домішки у матрицю сполуки, коли одночасно відбуваються зміни у кількох позиціях. Першим і найголовнішим кроком при моделюванні електронної структури  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ , зокрема поведінки рівня Фермі  $\epsilon_F$ , необхідно зрозуміти особливості просторового розташування атомів та електронної структури базового напівпровідника  $p$ - $LuNiSb$ . Саме ці особливості визначають спосіб входження домішкових атомів у матрицю напівпровідника, що визначає формування структурних дефектів різної природи та появу у забороненій зоні відповідних енергетичних рівнів.

### Уточнення електронної та кристалічної структур базового напівпровідника $p$ - $LuNiSb$

Якщо прийняти за основу упорядковану модель кристалічної структури сполуки  $LuNiSb$ , в якій усі кристалографічні позиції зайняті атомами у відповідності до структурного типу  $MgAgAs$  [5], то моделювання електронної структури  $LuNiSb$  показує, що сполука є напівпровідником  $n$ -типу провідності (рис. 9). Відповідно, рівень Фермі  $\epsilon_F$  (пунктирна лінія) лежить біля зони провідності  $\epsilon_C$ , що в експерименті дасть від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T)$ . Однак цей результат моделювання не узгоджується з результатами експериментальних досліджень (рис. 3а), де отримано додатні значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T)$ .

Неузгодженість результатів експериментальних досліджень базового напівпровідника  $p$ - $LuNiSb$  та моделювання його електронної структури для упорядкованої моделі кристалічної структури вказує на її невпорядкованість. Отже, у кристалічній структурі сполуки  $LuNiSb$  має місце часткове зайняття атомами чужих позицій, а також можливою є наявність вакансій у різних кристалографічних позиціях. Адже у разі легування базового напівпровідника домішковими атомами саме наявність вакансій визначатиме способи формування структурних дефектів та енергетичних рівнів у забороненій зоні  $\epsilon_g$ . Тому важливо встановити особливості кристалічної структури базового напівпровідника  $p$ - $LuNiSb$ .

Для уточнення кристалічної структури сполуки  $LuNiSb$ , максимально наближеної до результатів експериментальних вимірювань (рис. 3а), проведено моделювання її електронної структури для різних варіантів просторового розташування атомів та наявності вакансій. На рис. 9 показано розподіл густини електронних станів DOS для упорядкованої моделі кристалічної структури сполуки  $LuNiSb$  (всі атоми займають власні позиції), однак кристалографічні позиції  $4a$  атомів  $Lu$  та  $4c$  атомів  $Ni$  містять певне число вакансій.

Так, у гіпотетичній сполуці  $Lu_{0.99}NiSb$  рівень Фермі  $\epsilon_F$  змінить своє положення і розташовується на краю валентної зони  $\epsilon_V$ : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал (рис. 9), а основними носіями струму стають вільні дірки. Розташування рівня Фермі  $\epsilon_F$  біля краю валентної зони  $\epsilon_V$  або у самій зоні є зрозумілим, адже відсутність у позиції  $4a$  атома  $Lu$  породжує структурний дефект акцепторної природи та відповідний акцепторний рівень (зону). При цьому експерименті матимемо додатні значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T)$   $Lu_{0.99}NiSb$ , а перетин рівня Фермі  $\epsilon_F$  та валентної зони  $\epsilon_V$  змінить провідність з активаційної на металічну: значення питомого опору  $\rho$  зростатимуть з температурою. Такі результати моделювання стосовно типу основних носіїв електричного струму відповідають результатам експерименту (рис. 3а). Однак експериментальні дослідження встановили, що на температурних залежностях питомого електроопору  $\rho(T)$   $LuNiSb$  присутні високо- та низькотемпературні активаційні ділянки, вказуючи на активацію дірок з рівня Фермі  $\epsilon_F$  на край валентної зони  $\epsilon_V$ . А отже рівень Фермі  $\epsilon_F$  у реальному кристалі розташований у забороненій зоні  $\epsilon_g$  напівпровідника, а не краю валентної зони  $\epsilon_V$ , як показують результати моделювання для випадку  $Lu_{0.99}NiSb$ .

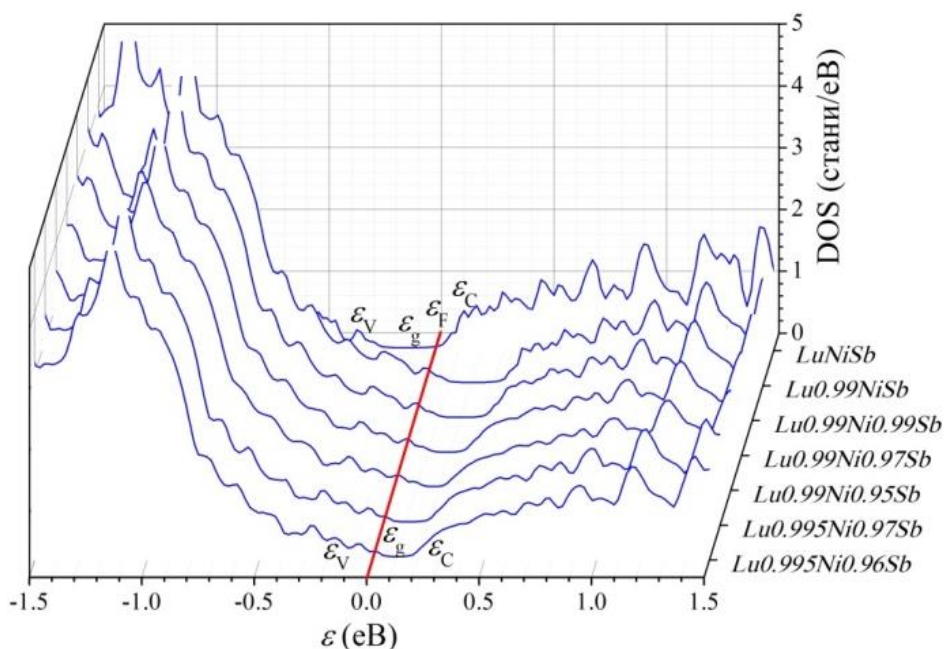


Рис. 9. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для різних варіантів зайнятості кристаліграфічних позицій сполуки  $LuNiSb$

Найбільш узгодженою з результатами експериментальних досліджень є модель електронної структури сполуки  $LuNiSb$ , яка передбачає наявність вакансій у кристаліграфічних позиціях  $4a$  атомів  $Lu$  ( $\sim 0.005$ ) та  $4c$  атомів  $Ni$  ( $\sim 0.04$ ) (рис. 9). При такому варіанті просторового розташування атомів та наявності вакансій у позиціях  $4a$  та  $4c$  сполука  $LuNiSb$  є напівпровідником діркового типу провідності, у якого рівень Фермі  $\epsilon_F$  розташований у забороненій зоні біля краю валентної зони  $\epsilon_V$ . За такої моделі електронної структури  $p$ - $LuNiSb$  на температурних залежностях питомого електроопору  $\rho(T)$  будуть присутні високо- та низькотемпературні активаційні ділянки, а значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T)$  відповідає результатам експерименту (рис. 3а).

Отже, легування напівпровідника  $LuNiSb$  донорними домішками  $Zr$ , уведеними до структури

шляхом заміщення у позиції 4a атомів Lu, дозволило виявити у структурі базової сполуки дефекти акцепторної природи як результат наявності вакансій у кристалографічних позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni відповідно, що породило у забороненій зоні  $\epsilon_g$  відповідні акцепторні рівні (зони). Співвідношення концентрацій наявних у структурі сполуки LuNiSb донорних та акцепторних рівнів задає розташування рівня Фермі  $\epsilon_F$  у напівпровіднику, а легування його донорами Zr змінить механізми та тип провідності  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ .

## Висновки

Результатом комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, термодинамічних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей термоелектричного матеріалу  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  є встановлення природи структурних дефектів донорної та акцепторної природи. Показано, що структурі базової сполуки LuNiSb присутні дефекти акцепторної природи як результат наявності вакансій у кристалографічних позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni відповідно, що породило у забороненій зоні  $\epsilon_g$  акцепторні рівні (зони). Уведення до структури сполуки LuNiSb домішкових атомів Zr шляхом заміщення у позиції 4a атомів Lu генерує структурні дефекти донорної природи з одночасною ліквідацією вакансій у позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni відповідно (акцепторних рівнів). Співвідношення концентрацій наявних донорів та акцепторів визначає у  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  розташування рівня Фермі  $\epsilon_F$  та механізми провідності. Досліджений твердий розчин  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$  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. (DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2)).
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. (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.029>).
3. 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. and Chem. Sol. State*, 22(1), 146-152. (DOI: 10.15330/pcss.22.1.146-152).
4. Stadnyk Yu., Romaka V.A., Horyn A., Romaka V.V., Romaka L., Klyzub P., Pashkevych V., Garanyuk P. Modeling of Structural and Energetic Parameters of  $p-Er_{1-x}Sc_xNiSb$  Semiconductor. *J. Phys. and Chem. Sol. State*, 22(3), 509-515. (DOI: 10.15330/pcss.22.3.509-515).
5. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy ridkiszozemelnykh ta perekhidnykh metaliv [Stannides of rare earth and transition metals]* Lviv: Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
6. 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].
7. Anatyshchuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskie ustroystva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].



8. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123.
9. 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.
10. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals*. NY: Pergamon Press.
11. Savrasov S.Y. (1996). Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach. *Phys. Rev. B*, 54(23), 16470–16486.
12. Momma K., Izumi F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, 41, 653–658.
13. Bader R.F.W. (1994). *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford: Clarendon press.
14. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors* NY: Springer; (1979) Moscow: Nauka.
15. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.

Надійшла до редакції 12.03.2021

**Ромака В.А.** докт. техн.наук,  
канд. физ.-мат. наук, професор<sup>1</sup>,  
**Стадник Ю.В.** канд. хим. наук<sup>2</sup>,  
**Ромака Л.П.** канд. хим. наук<sup>2</sup>,  
**Пашкевич В.З.** канд. техн. наук, доцент<sup>1</sup>,  
**Ромака В.В.** докт. техн.наук,  
канд. хим. наук, професор<sup>3</sup>,  
**Горинь А.М.** канд. хим. наук<sup>2</sup>,  
**Демченко П.Ю.** канд. хим. наук<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Львовский национальный университет им. И. Франко, ул. Кирилла и Мефодия,  
6, Львов, 79005, Украина, e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua;

<sup>3</sup>Дрезденский технический университет, Бергштрассе 66, Дрезден,  
01069 Германия, e-mail: vromakal@gmail.com

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ,  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ, КИНЕТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВА  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ  $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$**

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, термодинамические, кинетические, энергетические и магнитные свойства термоэлектрического материала  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  в диапазонах:  $T = 80\text{--}400\text{ K}$ ,  $x = 0\text{--}0.10$ . Установлены механизмы одновременного генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы. Показано, что в структуре базового соединения  $\text{LuNiSb}$  присутствуют дефекты акцепторной природы как результат наличия вакансий в кристаллографических позициях 4a и 4c атомов Lu и Ni соответственно, что обусловило появление в запрещенной зоне  $\varepsilon_g$  акцепторных уровней (зон). Введение в структуру соединения  $\text{LuNiSb}$  примесных атомов Zr путем замещения в позиции 4a атомов Lu генерирует структурные дефекты донорной природы с одновременной ликвидацией вакансий в позициях 4a и 4c атомов Lu и Ni соответственно (акцепторных уровней). Соотношение концентраций имеющихся дефектов донорной и акцепторной природы определяет в  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  положение уровня Ферми  $\varepsilon_F$  и механизмы проводимости. Исследованный твердый раствор  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  является перспективным термоэлектрическим материалом. Библ. 15, рис. 9.

**Ключевые слова:** Электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

**Romaka V.A.** *doc. tech. Science*  
*cand. phys.-math. Science, professor*<sup>1</sup>,  
**Stadnyk Yu.V.** *cand. chem. Science*<sup>2</sup>,  
**Romaka L.P.** *cand. chem. Science*<sup>2</sup>,  
**Pashkevych V.Z.** *cand. tehn., docent*<sup>1</sup>,  
**Romaka V.V.** *doc. tech. Science*<sup>3</sup>,  
**Horyn A.M.** *cand. chem. Science*<sup>2</sup>,  
**Demchenko P.Yu.** *cand. chem. Science*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National University "Lvivska Politechnika", 12,  
S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine, *e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua*;

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

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

**STUDY OF STRUCTURAL, THERMODYNAMIC,  
ENERGY, KINETIC AND MAGNETIC PROPERTIES  
OF THERMOELECTRIC MATERIAL  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$**

*The crystal and electronic structures, thermodynamic, kinetic, energy and magnetic properties of the thermoelectric material  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  in the ranges:  $T=80\text{--}400\text{ K}$ ,  $x=0\text{--}0.10$  were studied. Mechanisms of simultaneous generation of structural defects of acceptor and donor nature are*

established. It is shown that in the structure of the basic compound  $\text{LuNiSb}$  there are defects of acceptor nature as a result of vacancies in the crystallographic positions 4a and 4c of Lu and Ni atoms, respectively, which gave rise to acceptor levels (zones) in the band gap  $\varepsilon_g$ . Introduction of Zr impurity atoms into the structure of the  $\text{LuNiSb}$  compound by substitution of Lu atoms in position 4a generates structural defects of donor nature with simultaneous elimination of vacancies in positions 4a and 4c of Lu and Ni atoms, respectively (acceptor levels). The ratio of the concentrations of the available defects of donor and acceptor nature determines the location of the Fermi level  $\varepsilon_F$  and the conduction mechanisms in  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ . The investigated solid solution  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  is a promising thermoelectric material. *Bibl.* 15, Fig. 9.

**Keywords:** electronic structure, electrical resistivity, thermopower coefficient.

## References

1. Karla I., Pierre J., Skolozdra R.V. (1998). Physical properties and giant magnetoresistance in  $\text{RNiSb}$  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)).
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  $\text{Gd-Ni-Sb}$  and  $\text{Lu-Ni-Sb}$  ternary systems. *J. Solid State Chem.*, 239, 145–152. (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.029>).
3. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Krayovskyy V., Klyzub P., Pashkevych V., Horyn A., Garanyuk P. (2021). Synthesis and Electrical Transport Properties of  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  Semiconducting Solid Solution. *J. Phys. and Chem. Sol. State*, 22(1), 146-152. (DOI: 10.15330/pcss.22.1.146-152).
4. Stadnyk Yu., Romaka V.A., Horyn A., Romaka V.V., Romaka L., Klyzub P., Pashkevych V., Garanyuk P. Modeling of Structural and Energetic Parameters of  $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  Semiconductor. *J. Phys. and Chem. Sol. State*, 22(3), 509-515. (DOI: 10.15330/pcss.22.3.509-515).
5. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy ridkiszozemelnykh ta perekhidnykh metaliv [Stannides of rare earth and transition metals]* Lviv: Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
6. 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].
7. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskiie ustroistva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
8. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123.
9. Akai H. (1989). Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC  $\text{Ni-Fe}$  systems. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1, 8045–8063.
10. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals*. NY: Pergamon Press.
11. Savrasov S.Y. (1996). Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach. *Phys. Rev. B*, 54(23), 16470–16486.
12. Momma K., Izumi F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, 41, 653–658.
13. Bader R.F.W. (1994). *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford: Clarendon press.

14. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors* NY: Springer; (1979) Moscow: Nauka.
15. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.

Submitted 12.03.2021