

Ромака В.А., док. тех. наук, професор¹
Стадник Ю.В., канд. хім. наук²
Ромака Л.П., канд. хім. наук²
Демченко П.Ю.²,
Горинь А.М.², канд. хім. наук²
Луковський Т.І.¹

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

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВОГО ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Tm_{1-x}V_xNiSb$

Досліджено структурні, кінетичні та енергетичні властивості термоелектричного матеріалу $Tm_{1-x}V_xNiSb$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0 - 0.10$. Показано, що атоми V можуть одночасно у різних співвідношеннях займати різні кристалографічні позиції, генеруючи дефекти акцепторної та донорної природи. Це породжує у забороненій зоні ε_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$ відповідні акцепторні та донорні стани. Встановлено механізм формування у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ двох сортів акцепторних станів з різною глибиною залягання: дрібні акцептори, породжена вакансіями у структурі фази пів-Гейслера $TmNiSb$, та глибокі акцептори, утворені дефектами при заміщенні у позиції $4c$ атомів Ni на V . Співвідношення концентрацій генерованих дефектів визначає положення рівня Фермі ε_F та механізми провідності. Досліджений твердий розчин $Tm_{1-x}V_xNiSb$ є перспективним термоелектричним матеріалом.
Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

Вступ

Напівпровідникові тверді розчини на основі фаз пів-Гейслера $RNiSb$ (R – рідкісноземельні метали підгрупи Ітрію) є новим та перспективним класом термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1]. Утворення твердих розчинів заміщення на основі $RNiSb$ супроводжується генеруванням у кристалічній структурі дефектів донорної і/або акцепторної природи, а в забороненій зоні ε_g з'являються відповідні енергетичні стани. Це дозволяє плавно змінювати значення питомої електропровідності $\sigma(T)$, коефіцієнтів термоЕРС $\alpha(T)$ та теплопровідності $\kappa(T)$, а процес оптимізації властивостей термоелектричного матеріалу стає прогнозованим [2].

У даному контексті цікавим видається дослідження нового термоелектричного матеріалу $Tm_{1-x}V_xNiSb$, коли до структури фази пів-Гейслера $TmNiSb$ (стр. тип $MgAgAs$, пр. група $F\bar{4}3m$ [3]) уведено атоми V ($3d^34s^2$) шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Tm ($5d^06s^2$).

Уведення до структури сполуки $TmNiSb$ атомів V повинно генерувати дефекти донорної природи (у V більше d -електронів, ніж у Tm), а в забороненій зоні ϵ_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$ з'являється відповідні донорні стани. Сполука $TmNiSb$ була виявлена при дослідженні фазових рівноваг у системі $Tm-Ni-Sb$, яка виявилася напівпровідником діркового типу провідності, на що вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС α (рис. 1 а) [4, 5].

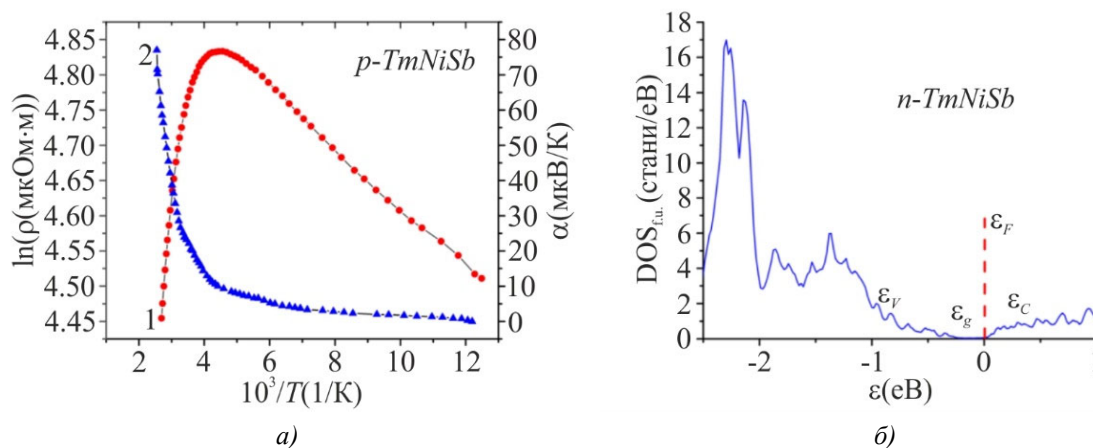


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору ρ (1) та коефіцієнта термоЕРС α (2) (а) і розподіл густини електронних станів DOS (б) базового напівпровідника $TmNiSb$ [5].

У той же час моделювання електронної структури для упорядкованого варіанту кристалічної структури $TmNiSb$ показало, що рівень Фермі ϵ_F лежить біля краю зони провідності ϵ_C (рис. 1 б), а електрони є основними носіями струму. Невідповідність результатів експерименту та моделювання спонукає встановити максимально наближену до реального стану кристалічну та електронну структури базового напівпровідника p - $TmNiSb$. Окрім того, оскільки атомний радіус V ($r_V = 0.134$ нм) є менший, ніж Tm ($r_{Tm} = 0.174$ нм) та близький до атомного радіусу Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм), то утворення твердого розчину заміщення $Tm_{1-x}V_xNiSb$ може супроводжуватися непрогнозованими змінами кристалічної та електронної структур. Саме це є предметом наведеного нижче дослідження. Адже знання особливостей динаміки кристалічної та електронної структур напівпровідника $Tm_{1-x}V_xNiSb$ дозволяє відповідним легуванням генерувати енергетичні стани, що відповідатиме умовам отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z [2], а процес оптимізації властивостей буде прогнозованим.

Попередні дослідження споріднених напівпровідникових термоелектричних матеріалів на основі фаз пів-Гейслера, зокрема, $Lu_{1-x}V_xNiSb$ [6], $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ [7] та $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ [8] дозволили встановити неупорядкованість та дефектність кристалічної структури базового напівпровідника p - $LuNiSb$. Було показано, що в позиціях $4a$ атомів Lu та $4c$ атомів Ni (рис. 2) присутні вакансії (Vac), які генерують структурні дефекти акцепторної природи та відповідні акцепторні стани у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника p - $LuNiSb$. Наявність вакансій у структурі сполуки $LuNiSb$ принципово змінює механізм входження домішкових атомів у її кристалічну структуру при оптимізації властивостей термоелектричного матеріалу для отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z ($Z(T) = \alpha^2(T)/\sigma(T) \cdot \kappa(T)$) [2].

Так, легування p - $LuNiSb$ атомами з великими атомними радіусами, зокрема, Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм) та Sc ($r_{Sc} = 0.164$ нм), шляхом заміщення у позиції $4a$ атома рідкісноземельного металу Lu ($r_{Lu} = 0.173$ нм) не приводило до зайняття атомами легування інших кристалографічних позицій.

Окрім того, заміщення Lu ($5d^16s^2$) на Sc ($3d^14s^2$) генерувало у $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ дефекти нейтральної природи (Lu та Sc розташовані в одній групі Періодичної системи хімічних елементів), а у випадку уведення атомів Zr ($4d^25s^2$) – дефекти донорної природи (Zr має більше d -електронів). Моделювання вільної енергії $\Delta G(x)$ (потенціал Гельмгольца) та ентальпії змішування ΔH_{mix} показали енергетичну доцільність існування твердих розчинів $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ [7, 8].

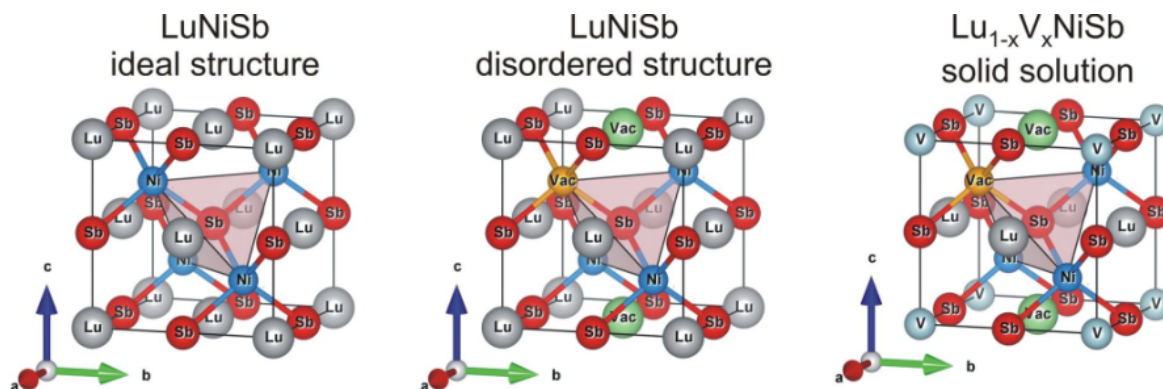


Рис. 2. Моделі варіантів кристалічної структури $LuNiSb$ та $Lu_{1-x}V_xNiSb$.

При легуванні p - $LuNiSb$ атомами V ($3d^34s^2$), уведеними до структури шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Lu , атоми V одночасно у різних співвідношеннях займали різні кристалографічні позиції [6]. Передумовою таких змін кристалічної та електронної структур $Lu_{1-x}V_xNiSb$ була близькість атомних радіусів V ($r_V = 0.134$ нм) та Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм), коли генеруються дефекти акцепторної та донорної природи, а в забороненій зоні ϵ_g з'являються відповідні енергетичні стани.

Представлені нижче результати дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 0.10$, дозволить зрозуміти природу дефектів базового напівпровідника p - $TmNiSb$, що зробить процес оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу прогнозованим.

Методики досліджень

Досліджено кристалічну структуру, електрокінетичні та енергетичні властивості твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 0.1$. Зразки $Tm_{1-x}V_xNiSb$ 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 [9]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали мікрозондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термоЕРС (α) відносно міді зразків $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 0.10$, у діапазоні температур $T = 80 - 400$ К.

Дослідження структурних властивостей $Tm_{1-x}V_xNiSb$

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи зразків $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 0.1$, показали, що дифрактограми зразків не містять слідів інших фаз і індексуються у структурному типі $MgAgAs$.

Рентгеноструктурні дослідження також дозволили встановити характер зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$. Виходячи з того, що атомний радіус Tm ($r_{Tm} = 0.174$ нм) набагато більший за атомний радіус V ($r_V = 0.134$ нм), ми очікували отримати зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ при заміщенні у позиції $4a$ атомів Tm на атоми V . Таке заміщення повинно було генерувати у кристалічній структурі $Tm_{1-x}V_xNiSb$ дефекти донорної природи та відповідні їм домішкові донорні стани у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника.

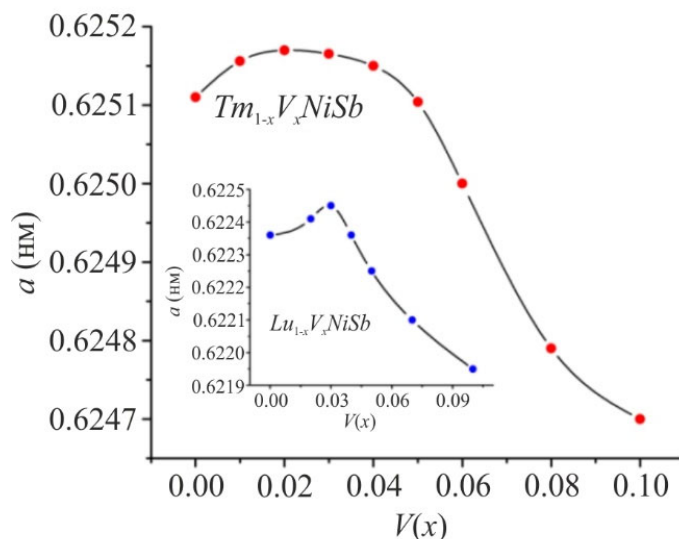


Рис. 3. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$;
вставка: зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}V_xNiSb$ [6].

Однак результати рентгеноструктурного аналізу зразків твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$ не показують, як очікувалося, монотонного зменшення значень періоду елементарної $a(x)$ (рис. 3). Так, на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.03$ значення періоду $a(x)$ збільшуються, проходять через максимум і за $x > 0.03$ починають зменшуватися. Немонотонна зміна значень фундаментального структурного параметра твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$ є експериментальним доказом того, що атоми V , уведені до сполуки $TmNiSb$, не лише заміщають у позиції $4a$ атоми Tm , а також частково займають інші кристалографічні позиції. До слова, досліджуючи споріднений напівпровідниковий твердий розчин $Lu_{1-x}V_xNiSb$ ми отримали подібну поведінку періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 3, вставка) [6]. Дослідження показали, що в $Lu_{1-x}V_xNiSb$ атоми V одночасно у різних співвідношеннях займали кристалографічні позиції $4a$ атомів Lu та $4c$ атомів Ni , генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи.

Виходячи з геометричних міркувань можемо припустити, що збільшення періоду комірки $a(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.03$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ одночасно могли спричинити два процеси:

а) часткове зайняття атомами V вакансій (V_{ac}) у кристалографічній позиції $4a$;

б) часткове зайняття атомами V позиції $4c$ атомів Ni , адже атомний радіус V ($r_V = 0.134$ нм) є більший за атомний радіус Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм).

У такому разі в електронній структурі твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $x = 0-0.03$ відбуватимуться наступні процеси:

а) зайняття атомами V вакансій (V_{ac}) у позиції $4a$, які виступали структурними дефектами акцепторної природи і генерували акцепторні стани, приведе до одночасної ліквідації дефектів

акцепторної природи та породжує тепер дефекти донорної природи з появою у забороненій зоні ϵ_g відповідних донорних станів;

б) зайняття атомами V позиції $4c$ атомів Ni генерує структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атом V ($3d^34s^2$) має менше d -електронів, ніж атом Ni ($3d^84s^2$), а в забороненій зоні генеруються відповідні акцепторні стани.

Зменшення періоду елементарної комірки $a(x)$ у напівпровідниковому твердому розчині $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $x > 0.03$ може спричинити лише заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Tm ($r_{Tm} = 0.174$ нм) на атоми V ($r_V = 0.134$ нм). При цьому у напівпровіднику $Tm_{1-x}V_xNiSb$ будуть генеруватися структурні дефекти донорної природи, оскільки атоми V ($3d^34s^2$) володіють більшою кількістю d -електронів, ніж атоми Tm ($5d^96s^2$), а в забороненій зоні з'являться відповідні донорні стани.

Незначні концентрації домішкових атомів V та відносно невисока точність рентгеноструктурних досліджень не дозволили встановити факт упорядкування кристалічної структури напівпровідника. А тому ми свідомі того, що результати структурних досліджень не в повній мірі відображають можливі трансформації у структурі $Tm_{1-x}V_xNiSb$. Тому наведені вище міркування стосовно змін у кристалічній структурі на основі поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ носять оціночний характер. Наведені нижче результати дослідження кінетичних та енергетичних властивостей $Tm_{1-x}V_xNiSb$ дозволять уточнити висновки щодо можливих змін у структурі термоелектричного матеріалу. На цій основі можна буде у майбутньому моделювати кристалічну та електронну структури, максимально наближені до реального стану речовини, що буде основою для оптимізації кінетичних властивостей термоелектричного матеріалу шляхом обрання умов легування.

Дослідження електрокінетичних та енергетичних властивостей $Tm_{1-x}V_xNiSb$

Температурні та концентраційні залежності питомого опору ρ та коефіцієнта термоЕРС α зразків $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0.02 - 0.10$, наведені на рис. 4 – 6. Залежності $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 0.10$, є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, що вказує на наявність кількох механізмів електропровідності. Залежності $\ln(\rho(1/T))$ для зразків $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 0.10$, описуються за допомогою відомого співвідношення (1) [10, 11]:

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

де перший доданок описує активацію носіїв струму ϵ_1^p з рівня Фермі ϵ_F у зону неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по домішкових станах ϵ_3^p з енергіями, близькими до енергії Фермі ϵ_F . Розрахунки показали, що у базовому напівпровіднику p - $TmNiSb$ рівень Фермі ϵ_F розташовується на відстані $\epsilon_1^p = 53.4$ меВ від стелі валентної зони ϵ_V . Цей результат співпадає з отриманим раніше [5].

З активаційних ділянок залежностей коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 4б), які описуються виразом (2) [12], враховано значення енергій активації ϵ_1^α та ϵ_3^α , які дають, відповідно, значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації сильно легованого та компенсованого напівпровідника [10]:

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

де γ – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання.

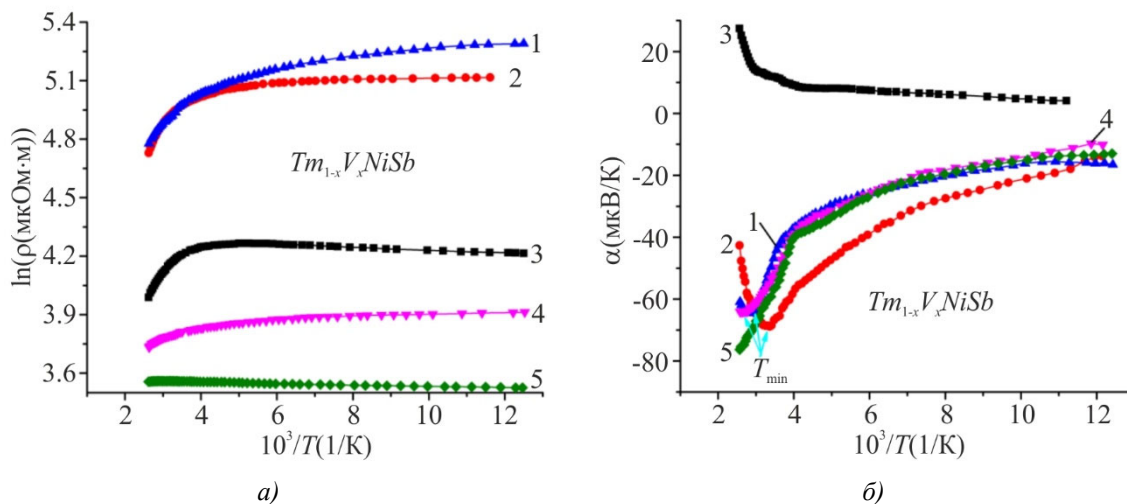


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта питомого опору $\ln(\rho(1/T,x))$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T,x)$ (б) $Tm_{1-x}V_xNiSb$: 1 – $x = 0.05$; 2 – $x = 0.03$; 3 – $x = 0.02$; 4 – $x = 0.08$; 5 – $x = 0.10$.

Легування $p-TmNiSb$ найменшою в експерименті концентрацією атомів V шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Tm за концентрацій $x = 0 - 0.02$ супроводжується зменшенням значення питомого електроопору $\rho(x, T)$ для всіх досліджених температур, наприклад, за $T = 80$ К від $\rho_{x=0} = 91.1$ мкОм·м до $\rho_{x=0.02} = 67.7$ мкОм·м. При цьому значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ за цих концентрацій та досліджених температур залишаються додатними, вказуючи на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g біля валентної зони ε_V (рис. 5, 6).

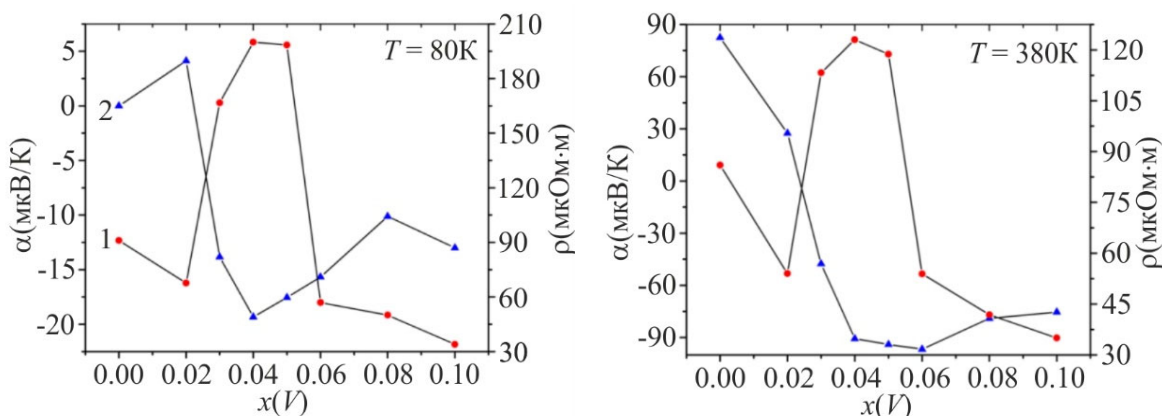


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x,T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за різних температур.

Зменшення значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $x = 0 - 0.02$ у напівпровіднику діркового типу провідності є можливим лише у випадку збільшення концентрації вільних дірок при іонізації акцепторів. Принагідно нагадаємо, що на цій ділянці

концентрацій мало місце збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 3), а таке є можливим лише за умови зайняття атомами V позиції $4c$ атомів Ni . Оскільки атом V ($3d^34s^2$) має менше d -електронів, ніж атом Ni ($3d^84s^2$), то таке заміщення генерує структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні акцепторні стани. Саме їхній внесок є визначальним у зменшенні значень питомого опору $\rho(x, T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за $x = 0 - 0.02$.

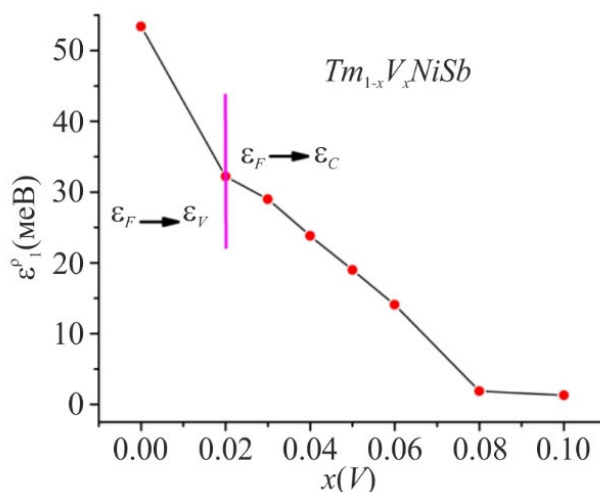


Рис. 6. Зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$.

Аналіз поведінки рівня Фермі ε_F на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.02$ також вказує на збільшення концентрації акцепторних станів у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 6). Якщо у p - $TmNiSb$ рівень Фермі ε_F розташовується на відстані $\varepsilon_F = 53.4$ меВ від стелі валентної зони ε_V , то у $Tm_{0.98}V_{0.02}NiSb$ він наблизився до валентної зони на відстань $\varepsilon_F = 32.2$ меВ. А таке у напівпровіднику p -типу є можливим лише за умови збільшення концентрації акцепторних станів. За більших концентрацій атомів V на ділянці $0.02 < x \leq 0.04$ значення питомого опору $\rho(x, T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ зростають, наприклад, за $T = 80$ К від $\rho_{x=0.02} = 67.7$ мкОм·м до $\rho_{x=0.04} = 200.3$ мкОм·м. При цьому за концентрації $x \approx 0.03$ має місце зміна знаку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ з додатного на від'ємний, а електрони стають основними носіями струму. Збільшення значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ на ділянці концентрацій $0.02 < x \leq 0.04$ та зміна знаку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ є свідченням появи у напівпровіднику потужного джерела вільних електронів, які захоплюються акцепторами, що приводить до зменшення концентрації дірок.

У напівпровіднику $Tm_{0.97}V_{0.03}NiSb$ концентрації іонізованих акцепторних та донорних станів є близькими, однак донорів більше. За вищих концентрацій електрони стають основними носіями електричного струму $Tm_{1-x}V_xNiSb$. Зменшення значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ та від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $0.04 < x$ (рис. 5) ми пов'язуємо зі збільшенням концентрації вільних електронів. Встановити їхнє походження дозволяють результати структурних досліджень. Так, за концентрацій $0.03 < x$ має місце зменшення періоду елементарної комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 3). А таке є можливим лише при заміщенні у кристалографічній позиції $4a$ атомів Tm ($r_{Tm} = 0.174$ нм) на атоми V ($r_V = 0.134$ нм). Враховуючи, що атоми V ($3d^34s^2$) володіють більшою кількістю d -електронів, ніж атоми Tm ($5d^06s^2$), то в $Tm_{1-x}V_xNiSb$ виникають дефекти донорної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні донорні стани.

Окрім того, збільшення концентрації донорних станів супроводжується дрейфом рівня Фермі ϵ_F до зони провідності ϵ_C практично за лінійним законом (рис. 6). Так, якщо у $Tm_{0.96}V_{0.04}NiSb$ рівень Фермі ϵ_F лежав на відстані $\epsilon_F = 24.1$ меВ від дна зони провідності ϵ_C , то в напівпровідниках $Tm_{0.94}V_{0.06}NiSb$ та $Tm_{0.90}V_{0.10}NiSb$ глибина залягання рівня Фермі ϵ_F становить $\epsilon_F = 14.1$ меВ та $\epsilon_F = 1.3$ меВ відповідно.

У даному контексті логічним виглядає запитання стосовно того, чому рівень Фермі ϵ_F за колосальних концентрацій атомів V , що генерують донори, залишається у забороненій зоні ϵ_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$ і не входить у зону провідності ϵ_C ? Адже за цих концентрацій у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ генеруються донорні стани. Іншими словами, які структурні зміни $Tm_{1-x}V_xNiSb$ могли спричинити такий суттєвий вплив на електронну систему напівпровідника, що не відбувся перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [12]?

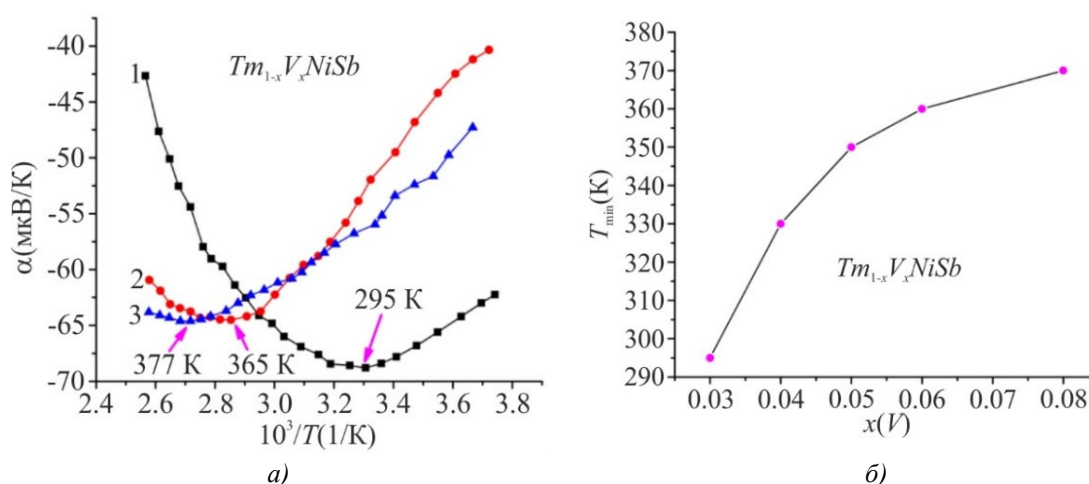


Рис. 7. Зміна значень коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$:
 1 – $x = 0.03$; 2 – $x = 0.05$; 3 – $x = 0.08$ (а) та
 T_{min} на залежності $\alpha(1/T, x)$ (б) $Tm_{1-x}V_xNiSb$.

Відповідь на це питання частково дає аналіз поведінки температурних залежностей коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 4 б та 7). На рис. 7 а у збільшеному форматі показано фрагменти температурних залежностей коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 4 б) для трьох концентрацій атомів V : $x = 0.03$, $x = 0.05$ та $x = 0.08$. Нагадаємо, що за всіх досліджених температур знак коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$ залишався додатним за концентрацій $x = 0 - 0.02$. У напівпровіднику $Tm_{0.97}V_{0.03}NiSb$ знак коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$ вже є від'ємним, однак поведінка залежності $\alpha(1/T, x)$ виявилася немонотонною (рис. 7 а). Можемо бачити, що за температури $T_{min} \approx 295$ К залежність проходить через мінімум і при підвищенні температури значення коефіцієнта термоЕРС стрімко зменшуються, а сама залежність змінюється з тенденцією до можливої зміни знаку за вищих температур, яких ми в експерименті не досягали. Даний мінімум на залежності $\alpha(1/T, x)$ $Tm_{0.97}V_{0.03}NiSb$ за температури $T_{min} \approx 295$ К вказує на присутність в напівпровіднику електронного типу провідності акцепторних станів невідомого походження, внесок яких у провідність збільшується з ростом температури. На температурних залежностях коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$ напівпровідників $Tm_{0.95}V_{0.05}NiSb$ та $Tm_{0.92}V_{0.08}NiSb$ також присутні мінімуми за температур $T_{min} \approx 365$ К та $T_{min} \approx 377$ К, відповідно. Однак за найбільшої концентрації V на температурній залежності $\alpha(1/T, x)$ напівпровідника $Tm_{0.90}V_{0.10}NiSb$ такий мінімум відсутній, а отже впливу акцепторних

станів на поведінку коефіцієнта термоЕРС за досліджених температур не виявлено. На рис. 7б показано експериментально встановлену залежність температурних мінімумів (T_{min}) на залежності коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$ від концентрації домішкових атомів V в $Tm_{1-x}V_xNiSb$. Можемо бачити, що чим вищою є концентрація атомів V , тим за вищих температур з'являється мінімум на залежності коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$.

Оскільки коефіцієнт термоЕРС за своєю природою є чутливим до зміни співвідношення носіїв струму різного знаку, то зміна у характері поведінки коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$ у напівпровіднику тепер електронного типу провідності $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $0.03 < x$, є проявом впливу акцепторних станів невідомої природи на його електронну структуру.

Виходить, що акцепторні стани, які проявляються у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за високих температур, мають іншу глибину залягання та походження, ніж акцепторні стани, спричинені вакансіями у позиції $4a$ атомів Tm . Можемо припустити, як і у випадку спорідненого твердого розчину $Lu_{1-x}V_xNiSb$ [6], що у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ атоми V ($3d^34s^2$) одночасно у різних пропорціях займають як позицію $4a$ (вакансії та заміщають атоми Tm), так і заміщають у позиції $4c$ атоми Ni ($3d^84s^2$), генеруючи структурні дефекти донорної та акцепторної природи та відповідні енергетичні стани. При цьому може виникнути питання стосовно кореляції такого висновку зі зміною періоду елементарної комірки, який при заміщенні атомів Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм) на V ($r_V = 0.134$ нм) мав би збільшуватися. Ми ж аналізуємо ділянку концентрацій, на які зменшується як період комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 3), так і значення питомого електроопору $\rho(x, T)$ (рис. 5).

У даному контексті важливо розуміти, що період елементарної комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ є інтегральним параметром, відображаючи зміни у структурі напівпровідника. Так, атомний радіус Tm є набагато більший за атомний радіус V , а їхнє співвідношення становить $r_{Tm}/r_V = 1.30$. У свою чергу, атомний радіус V незначно більший за атомний радіус Ni , а їхнє співвідношення дорівнює $r_V/r_{Ni} = 1.07$. А тому визначальним є внесок у зміну періоду елементарної комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ від структурних змін у позиції $4a$ атомів Tm . Навіть за гіпотетичної умови однакового розподілу домішкових атомів V по позиціях $4a$ та $4c$ значення періоду комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ будуть зменшуватися.

Остаточне встановлення природи виявлених аномалій у поведінці коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ вимагає додаткових досліджень, зокрема моделювання поведінки рівня Фермі ϵ_F за різних варіантів просторового розташування атомів у матриці базового напівпровідника $p-TmNiSb$ та їхнє співставлення з експериментальними результатами даної роботи. Це дозволить встановити особливості кристалічної та електронної структури $p-TmNiSb$, оскільки саме вони визначають спосіб входження домішкових атомів у матрицю напівпровідника, що визначає формування структурних дефектів різної природи та появу у забороненій зоні ϵ_g відповідних енергетичних станів. Однак це завдання іншого дослідження.

Висновки

За результатами комплексного дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$, отриманого уведенням до структури $p-TmNiSb$ атомів V шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Tm , виявлено складний характер структурних змін. Показано, що атоми V можуть одночасно у різних співвідношеннях займати різні кристалографічні позиції, генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи. Це породжує у забороненій зоні ϵ_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$ відповідні акцепторні та донорні стани. Встановлено механізм формування у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ двох сортів

акцепторних станів з різною глибиною залягання: дрібні акцепторні стани, породжена вакансіями у структурі фази пів-Гейслера $TmNiSb$, та глибокі акцепторні стани, утворені дефектами при заміщенні у позиції 4с атомів Ni на V . Співвідношення концентрацій генерованих дефектів визначає положення рівня Фермі ϵ_F та механізми провідності. Досліджений твердий розчин $Tm_{1-x}V_xNiSb$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Література

1. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Krayovsky 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].
2. Anatyshchuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskiie ustroistva. Spravochnik*.
3. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
4. Hartjes K., Jeitschko W. (1995). Crystal structure and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides $LnNiSb$ ($Ln = La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$). *Journal of Alloys and Compounds*, 226, 81 – 86. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01573-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01573-6).
5. Karla I., Pierre J., Skolozdra R. V. (1998). Physical properties and giant magnetoresistance in $RNiSb$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 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., Stadnyk Yu. (2021). Experimental and theoretical investigation of the $Y-Ni-Sb$ and $Tm-Ni-Sb$ systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 855, 157334 – 12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157334>.
7. Romaka V.V., Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Plevachuk Y.O., Pashkevich V.Z., Haraniuk P.I. Horyn A. (2023). Features of the generation of the energy states in the semiconductor $Lu_{1-x}V_xNiSb$. *Ukr. J. Phys.*, 68 (№ 4), 274–283. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe68.4.274>.
8. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Horyn A., Pashkevich V., Nychporuk H., Garanyuk P. (2022). Investigation of Thermoelectric Material Based on $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ Solid Solution. I. Experimental Results. *J. Phys. and Chem. Sol. State*, 23, 235–241. DOI: 10.15330/pcss.23.2.235-241.
9. Romaka V.V., Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Demchenko P.Yu., Pashkevich 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 (№ 5), 370–379. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe67.5.370>.
10. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378 – 381, 118 – 123. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.
11. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors* NY: Springer; (1979) Moscow: Nauka. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.19720070420>.
12. Babak V.P., Babak S.V., Myslovych M.V., Zaporozhets A.O., Zvaritch V.M. (2020). Technical provision of diagnostic systems. *Studies in Systems, Decision and Control*, 281, 91 – 133. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-44443-3_4.
13. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4.

Надійшла до редакції: 26.01.2023.

Romaka V.A., doc. techn sciences, professor¹

Stadnyk Yu.V., cand. chem. of science²

Romaka L.P., cand. chem. of science²

Demchenko P.Yu.²,

Horyn A.M., cand. chem. of science²

Lukovskyi T.I.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

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF THE PROPERTIES OF A NEW THERMOELECTRIC MATERIAL $Tm_{1-x}V_xNiSb$

The structural, kinetic, and energy properties of the $Tm_{1-x}V_xNiSb$ thermoelectric material were studied in the ranges: $T = 80 - 400$ K, $x = 0 - 0.10$. It is shown that V atoms can simultaneously occupy different crystallographic positions in different ratios, generating defects of acceptor and donor nature. This gives rise to the corresponding acceptor and donor states in the bandgap ϵ_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$. The mechanism of formation in $Tm_{1-x}V_xNiSb$ of two types of acceptor states with different depth of occurrence was established: shallow acceptors generated by vacancies in the structure of half-Heusler phase $TmNiSb$, and deep acceptors formed by defects when Ni atoms are replaced by V in the 4c position. The ratio of the concentrations of generated defects determines the position of the Fermi level ϵ_F and the conduction mechanisms. The investigated $Tm_{1-x}V_xNiSb$ solid solution is a promising thermoelectric material.

Key words: *electronic structure, electric resistivity, Seebeck coefficient.*

References

1. 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].
2. Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskiie ustroistva. Spravochnik*.
3. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]. Kyiv: Naukova dumka.
4. Hartjes K., Jeitschko W. (1995). Crystal structure and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides $LnNiSb$ ($Ln = La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$). *Journal of Alloys and Compounds*, 226, 81 – 86. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01573-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01573-6).
5. Karla I., Pierre J., Skolozdra R.V. (1998). Physical properties and giant magnetoresistance in $RNiSb$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 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., Stadnyk Yu. (2021). Experimental and theoretical investigation of the $Y-Ni-Sb$ and $Tm-Ni-Sb$ systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 855, 157334 – 12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157334>.
7. Romaka V.V., Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Plevachuk Y.O., Pashkevich V.Z., Haraniuk P.I. Horyn A. (2023). Features of the generation of the energy states in the semiconductor $Lu_{1-x}V_xNiSb$. *Ukr. J. Phys.*, 68 (№ 4), 274 – 283. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe68.4.274>.

8. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Horyn A., Pashkevich V., Nychporuk H., Garanyuk P. (2022). Investigation of Thermoelectric Material Based on $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ Solid Solution. I. Experimental Results. *J. Phys. and Chem. Sol. State*, 23, 235–241. DOI: 10.15330/pcss.23.2.235-241.
9. Romaka V.V., Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Demchenko P.Yu., Pashkevich 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 (№ 5), 370 – 379. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe67.5.370>.
10. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378 – 381, 118–123. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.
11. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors* NY: Springer; (1979) Moscow: Nauka. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.19720070420>.
12. Babak V.P., Babak S.V., Myslovych M.V., Zaporozhets A.O., Zvaritch V.M. (2020). Technical provision of diagnostic systems. *Studies in Systems, Decision and Control*, 281, 91 – 133. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-44443-3_4.
13. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4.

Submitted: 26.01.2023.