

УДК 537.32

Ромака В.А. док. техн. наук., професор¹,
Стадник Ю.В. канд. хім. наук.²,
Ромака Л.П. канд. хім. наук.²,
Крайовський В.Я. док. техн. наук., професор¹,
Ромака В.В. док. техн. наук., канд. хім. наук.^{1,3},
Горинь А.М. канд. хім. наук.³,
Коник М.Б. канд. хім. наук, доц.²,
Романів І.М.², **Рокоманюк М.В.**¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна,
e-mail: vromakal@gmail.com;

²Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua;

³Інститут дослідження твердого тіла, Гельмгольц штрассе, 20,
Дрезден, 01069 Німеччина,
e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ, ЕНЕРГЕТИЧНИХ, КІНЕТИЧНИХ ТА МАГНІТНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Досліджено кристалічну та електронну структури, кінетичні, енергетичні та магнітні характеристики термоелектричного матеріалу $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0.005 - 0.15$. Встановлено механізми одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Показано, що структура базової сполуки $TiCoSb$ є дефектною, в якій присутні дефекти донорної та акцепторної природи як результат розташування у тетраедричних порожнинах додаткових атомів Co^ та наявність вакансій у позиції 4a атомів Ti . Уведення до структури сполуки $TiCoSb$ домішкових атомів Sc шляхом заміщення у позиції 4a атомів Ti генерує дефекти акцепторної природи, а співвідношення концентрацій наявних донорів та генерованих акцепторів визначає положення рівня Фермі ϵ_F , тип та механізми провідності $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$. Бібл. 19, рис. 9.*

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

Вступ

Напівпровідникові термоелектричні матеріали на основі напів-Гейслерової фази $TiCoSb$ володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1–8]. У згаданих роботах оптимізацію параметрів термоелектричних матеріалів для отримання максимальних значень термоелектричної добротності [9] проводили легуванням

напівпровідника $TiCoSb$, внаслідок чого отримані матеріали стають сильнолегованими і сильнокомпенсованими напівпровідниками (СЛСКН) [10].

Автори [1 – 8] прогнозували, що у кристалах напівпровідникових твердих розчинів $TiCo_{1-x}Ni_xSb$, $TiCo_{1-x}Cu_xSb$, $Ti_{1-x}V_xCoSb$ та $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ будуть генеруватися структурні дефекти донорної природи, оскільки атоми Ni ($3d^84s^2$) та Cu ($3d^{10}4s^1$) володіють більшим числом $3d$ -електронів, ніж атом Co ($3d^74s^2$), а атоми V ($3d^34s^2$) та Mo ($4d^55s^1$) володіють більшим числом $3d$ -електронів, ніж атом Ti ($3d^24s^2$). Однак, у процесі експериментальних досліджень виявилось, що результати моделювання енергетичних та кінетичних характеристик перелічених матеріалів не узгоджуються з (експериментальними) результатами вимірювань. Така невідповідність не дозволяє прогнозувати та отримувати матеріал з наперед заданими характеристиками, що виводило їх з числа перспективних термоелектричних матеріалів. Зокрема, уведення до структури сполуки $TiCoSb$ атомів V , Mo та Ni супроводжувалося одночасною генерацією структурних дефектів акцепторної та донорної природи, співвідношення між якими визначають кінетичні властивості термоелектричного матеріалу.

Виникає запитання, а якою є природа акцепторів у наведених вище напівпровідниках?

Автори [5] припустили, що структура базового напівпровідника $TiCoSb$ є дефектною і містить у позиції $4a$ атомів Ti вакансії, які надалі будемо позначати \square , що власне і генерує акцептори. Окрім того, не виключалося зайняття домішковими атомами інших позицій, що також генерує акцептори. Наприклад, при уведенні до структури сполуки $TiCoSb$ атомів V шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Ti , що генерує донори, може також відбуватися одночасне часткове зайняття атомами V кристалографічної позиції $4c$ атомів Co , що приведе до генерування структурних дефектів акцепторної природи (атом V має менше число $3d$ -електронів, ніж атом Co).

Розуміння структурних та енергетичних особливостей базового напівпровідника $TiCoSb$ є вкрай важливим, оскільки дає бачення шляхів оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу легуванням певним типом та концентрацією домішок. Адже необхідною умовою досягнення максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну є легування матеріалу типом домішки, яка співпадає з типом основних носіїв струму матриці базового напівпровідника. При цьому рівень Фермі ϵ_F наближається до рівня протікання зони неперервних енергій [11].

У даному контексті викликає цікавість дослідити термоелектричний матеріал $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, отриманий шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Ti на атоми Sc ($3d^14s^2$). При цьому у кристалі повинні генеруватися структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атом Sc володіє меншим числом $3d$ -електронів. У свою чергу, електрокінетичні дослідження дозволять підтвердити, чи дійсно реалізується твердий розчин заміщення, тобто чи відбуватиметься зміна типу електропровідності напівпровідника $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ з електронного на дірковий. Проведені дослідження дозволять зрозуміти природу дефектів базового напівпровідника $TiCoSb$, що зробить процес оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу передбачуваним.

Методики досліджень

Досліджено кристалічну структуру, розподіл густини електронних станів (DOS), магнітні, термодинамічні, кінетичні та енергетичні характеристики $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$. Зразки твердого розчину $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ синтезовано сплавленням шихти вихідних компонентів у

електродуговий печі в інертній атмосфері аргону з наступним гомогенізуючим відпалом впродовж 720 год за температури 1073 К. Масиви дифракційних даних отримано з використанням порошкового дифрактометра Guinier-Huber (image plate system, $CuK\alpha_1$ випромінювання). Кристалографічні параметри розраховували за допомогою програми Fullprof [12]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали мікрозондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Для моделювання електронної структури $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ використано метод функцій Гріна (метод Корінги-Кона-Ростокера (KKR)) у наближенні когерентного потенціалу (Coherent Potential Approximation, далі CPA) та локальної густини (Local Density Approximation, LDA) [13]. Для розрахунків методом KKR використано ліцензоване програмне забезпечення AkaiKKR та SPR-KKR у наближенні LDA для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW) [14]. Зона Бріллюена розбивалася на 1000 k -точок, які використовувались для моделювання енергетичних характеристик шляхом розрахунку DOS. Ширина енергетичного вікна складала 22 еВ і вибиралася так, щоб захопити всі напів-остовні (semi-core) стани p -елементів. При розрахунках методом лінійної МТ орбіталі (Linear Muffin-Tin Orbital, LMTO) використовували повний потенціал (Full Potential, FP) у представленні плоских хвиль. В якості обмінно-кореляційного потенціалу також використовували наближення LDA з параметризацією MJW. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\epsilon_F \pm 6$ меВ. Вимірювались температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термоЕРС (α) відносно міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) зразків $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $N_A^V \approx 9.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} - 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.005 - 0.10$).

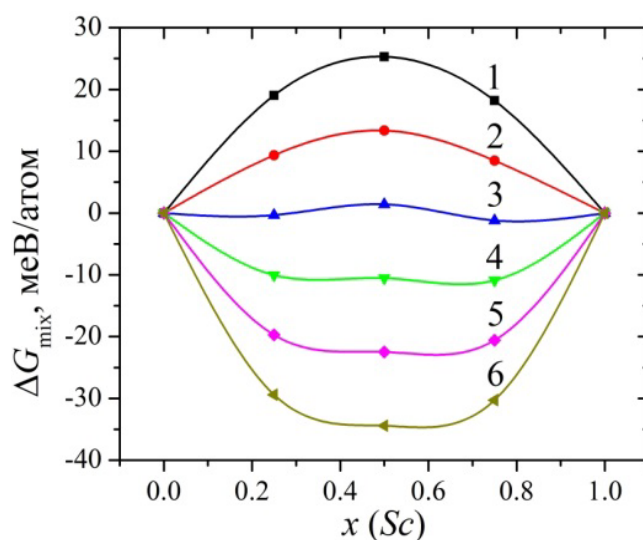
Дослідження структурних та термодинамічних особливостей $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи засвідчили, що дифрактограми зразків включно до складу $x = 0 - 0.15$ індексуються у структурному типі $MgAgAs$ (пр. група $Fm\bar{4}3m$ [15]) і не містять слідів інших фаз.

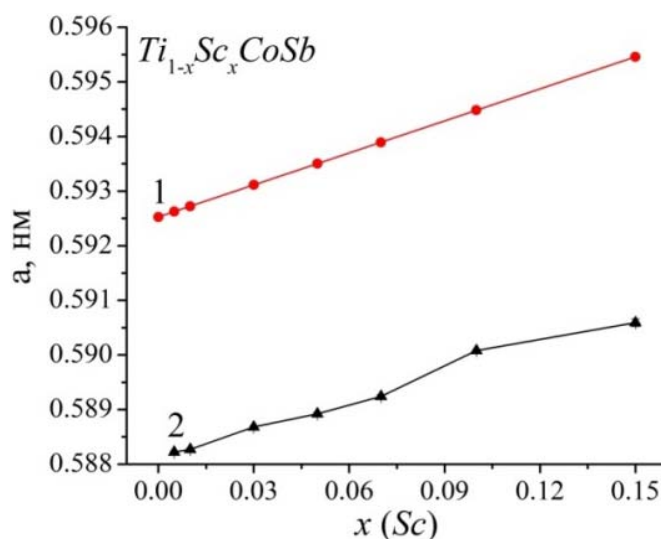
Для перевірки потенційної області гомогенності твердого розчину $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ до гіпотетичної сполуки $ScCoSb$ зі структурою типу $MgAgAs$ [15] проведено термодинамічні розрахунки у наближенні гармонійних коливань атомів у рамках теорії функціоналу густини DFT для наступних концентрацій атомів Sc : $x = 0$, $x = 0.25$, $x = 0.50$, $x = 0.75$ та $x = 1.0$ (рис. 1а). Можемо бачити, що за низьких температур та усіх концентрацій ентальпія змішування є додатною, що вказує на відсутність розчинності атомів Sc у матриці сполуки $TiCoSb$ (рис. 1а, криві 1, 2, 3). Однак, за температур $T > 400$ К розчинність атомів Sc збільшується, а зміна значень вільної енергії $\Delta G(x)$ (потенціал Гельмгольца) за температури $T = 800$ К проходить через мінімум у районі концентрації $x \approx 0.35$ (рис. 1а, крива 5). Отже, склади досліджуваних зразків $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $x = 0 - 0.15$, знаходяться у межах розчинності, про що також свідчить відсутність у них сторонніх фаз.

Беручи до уваги, що атомний радіус Sc ($r_{Sc} = 0.164$ нм) є більший, ніж Ti ($r_{Ti} = 0.146$ нм) логічним є збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ (рис. 1б). Така поведінка значення періоду $a(x)$ може свідчити про реалізацію твердого розчину заміщення $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, а в кристалографічній позиції $4a$ атомів Ti , як і прогнозувалося, генеруватимуться структурні дефекти акцепторної природи. При цьому у забороненій зоні ϵ_g напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ утвориться домішкова акцепторна зона ϵ_A^{Sc} .

Уточнення кристалічної структури досліджуваних фаз $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ дозволили отримати значення брегівського фактору невідповідності (R_{Br}) між модельним уявленням про структуру та експериментальними результатами, які показали високу точність та якість процесу моделювання, зокрема: $R_{Br} = 3\%$ для $x = 0.005$, $R_{Br} = 1.5\%$ для $x = 0.03$, $R_{Br} = 2.6\%$ для $x = 0.05$, $R_{Br} = 3.5\%$ для $x = 0.07$ та $R_{Br} = 3.7\%$ для $x = 0.10$. Враховуючи незначну кількість домішкових атомів Sc , розчинених у матриці сполуки $TiCoSb$, а також невисоку точність рентгенівського методу дослідження, нам не вдалося при структурних дослідженнях зафіксувати будь-які інші структурні зміни, наприклад, зайняття атомами домішки інших кристалографічних позицій або вакансій у структурі сполуки.



а)



б)

Рис. 1. Зміна значень термодинамічного потенціалу $\Delta G(x)$ за різних температур (а):
 1 – 0 K; 2 – 200 K; 3 – 400 K; 4 – 600 K; 5 – 800 K; 6 – 1000 K та
 періоду елементарної комірки $a(x)$ $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$: 1 – моделювання,
 2 – експеримент (б)

Ми також провели моделювання зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ за умови, що всі кристалографічні позиції сполуки $TiCoSb$ зайняті у відповідності до структурного типу $MgAgAs$ [15], а домішкові атоми Sc витісняють у позиції $4a$ атоми Ti . Якщо порівняти експериментально отриману зміну значень періоду $a(x)$ $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ (рис. 1б, крива 2) з ходом залежності $a(x)$, отриману шляхом розрахунків (рис. 1б, крива 1), то криві близькі до паралельних. Отриманий результат, на перший погляд, є дивним. Коли хід розрахованої та експериментально отриманої залежностей $a(x)$ $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ не співпадають, то це може свідчити про невміння урахувати при моделюванні усі особливості структури. Це допустимо. Однак суттєво не співпадають значення періодів $a(x)$ для базової сполуки $TiCoSb$, до структури якої уводять домішкові атоми Sc , формуючи напівпровідниковий твердий розчин $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$.

З чим це пов'язано і чому експериментально отримані значення $a(x)$ $TiCoSb$ менші від розрахованих?

Ми вважаємо, що різниця у значеннях періоду $a(x)$ є проявом наявності вакансій у структурі сполуки $TiCoSb$, що зменшує її об'єм та, відповідно, значення періоду $a(x)$. Даний висновок узгоджується з раніше отриманим [5]. Якщо умовно сумістити значення періоду $a(x)$ сполуки $TiCoSb$, отриманого експериментально (рис. 1б, крива 2), зі значенням, отриманим моделюванням (рис. 1б, крива 1), то залежності $a(x)$ $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ співпадуть у межах точності експерименту.

Отже, проведені структурні дослідження напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ дозволяють говорити про упорядкованість його кристалічної структури, а заміщення у позиції $4a$ атомів Ti на Sc буде генерувати структурні дефекти акцепторної природи.

Дослідження електронної структури $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g та кінетичних характеристик $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 2) для упорядкованого варіанту структури, в якій проходить заміщення у позиції $4a$ атомів Ti на Sc .

Як видно з рис. 2, у напів-Гейслерівій фазі $TiCoSb$ рівень Фермі ϵ_F (пунктирна лінія) розташований у забороненій зоні ϵ_g біля її середини, однак ближче до рівня протікання зони провідності ϵ_C . Оскільки заміщення атомів Ti на Sc генерує структурні дефекти акцепторної природи, то вже за концентрації $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$ рівень Фермі ϵ_F буде дрейфувати від зони провідності ϵ_C і займе позицію у середині забороненої зони ϵ_g . За більших концентрацій акцепторної домішки збільшиться концентрація акцепторів, а рівень Фермі ϵ_F підійде, а згодом і перетне рівень протікання валентної зони ϵ_V $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$: відбудеться перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [16]. Наближення рівня Фермі ϵ_F до рівня протікання валентної зони ϵ_V приведе до зміни знаку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ з від'ємного на додатний, а перетин рівнів Фермі ϵ_F та протікання валентної зони ϵ_V змінить провідність напівпровідника $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ з активаційної на металічну [10,16]: на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ зникнуть активаційні ділянки, а значення опору ρ будуть рости з температурою. При цьому зміна значень густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ відбувається повільніше.

Розподіл функції локалізації електронів (elf) у твердому розчині $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ (рис. 3) вказує, що у сполуці $TiCoSb$ існує сильна локалізація між атомами Co і Sb , тоді як навколо атомів Ti вона є більш замкнутою сферичною оболонкою. Заміна у позиції $4a$ атомів Ti на Sc зменшує локалізацію електронної густини навколо атомів Co у напрямку атомів Sc та незначно впливає на розподіл електронної густини між атомами Co та Sb .

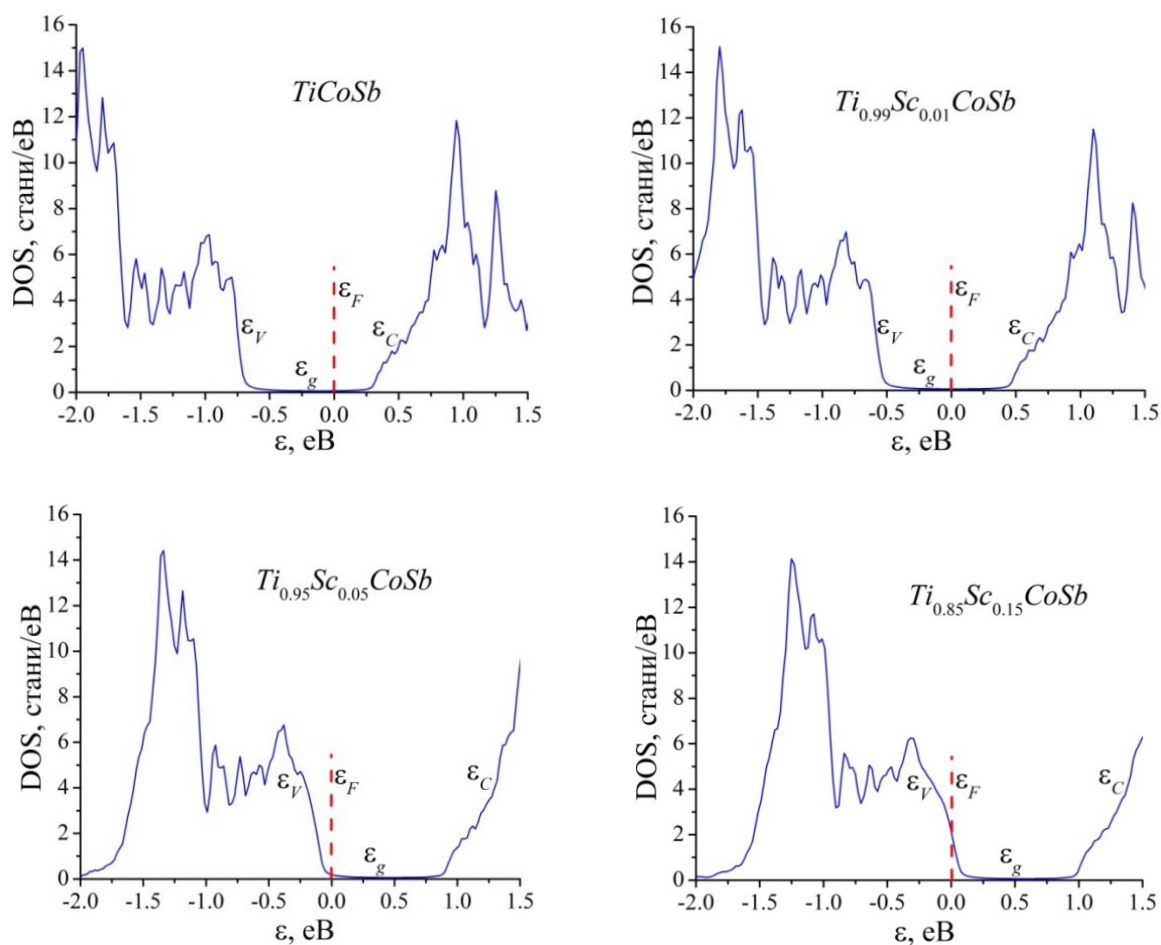


Рис. 2. Розподіл густини електронних станів DOS $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ для упорядкованої структури

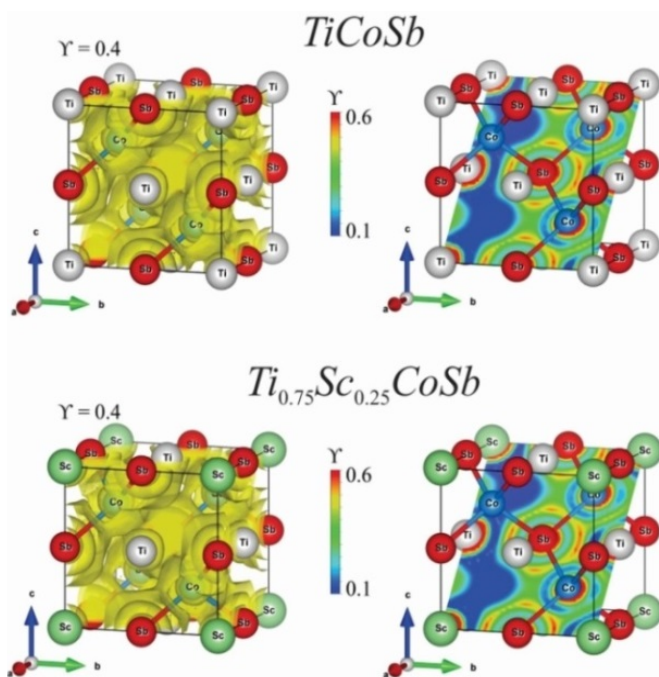
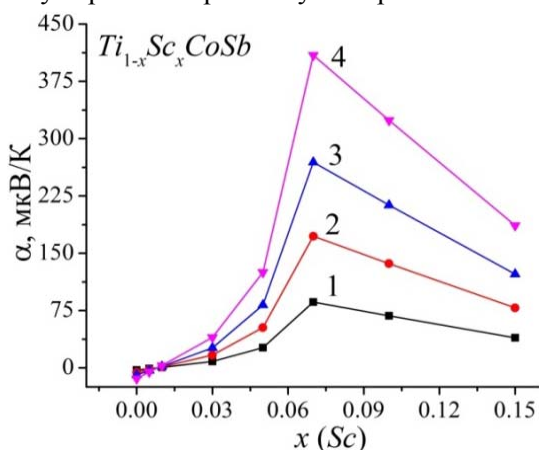


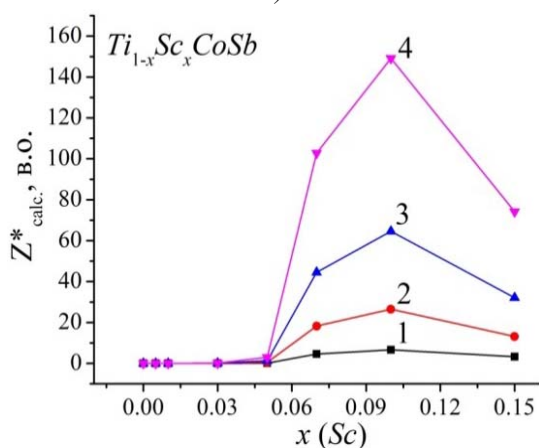
Рис. 3. Розподіл значень функції локалізації електрона ($\gamma = 0.4$) у площині $[101]$ та ізоповерхня електронної густини ($0.053 \text{ e}/(10^3 \text{ нм}^3)$) для $TiCoSb$ та $Ti_{0.75}Sc_{0.25}CoSb$

Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для упорядкованої структури $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ дозволяє моделювати поведінку питомого електроопору, коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$, термоелектричної потужності Z^* тощо (рис. 4, 5а). Моделювання поведінки коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ дає, як і передбачалося, додатні значення за усіх концентрацій та температур, а максимальні значення $\alpha(x, T)$ досягаються за концентрації $x \approx 0.08$. В інтервалі концентрацій атомів Sc, $x \approx 0.08 - 0.11$, прогноуються максимальні значення коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*_{calc.}$ (рис. 4б).

На рис. 5а наведена залежність, обернена до густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Значення цієї функції пропорційні до питомого електроопору термоелектричного матеріалу $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$. Можемо бачити, що залежність $1/g(\epsilon_F)$ проходить через максимум за концентрацій атомів Sc, $x \approx 0.01$, а далі стрімко спадає і виходить на квазінасичення за $x > 0.10$. Така поведінка $1/g(\epsilon_F)$ є зрозумілою, адже зростання вказаної функції на ділянці $x = 0 - 0.10$ пов'язане з перетином рівнем Фермі ϵ_F середини забороненої зони, що зумовлює найменші значення $g(\epsilon_F)$ та максимальні значення електроопору напівпровідника. За більших концентрацій Sc, $x > 0.01$, рівень Фермі ϵ_F буде наближатися до рівня протікання валентної зони ϵ_V , що призведе до появи вільних дірок, та зростання їх концентрації а також густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Експериментальні дослідження магнітних, кінетичних та енергетичних характеристик твердого розчину $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, як буде зрозуміло з подальшого викладу, засвідчили відповідність цих розрахунків реальним процесам у термоелектричному матеріалі.



а)

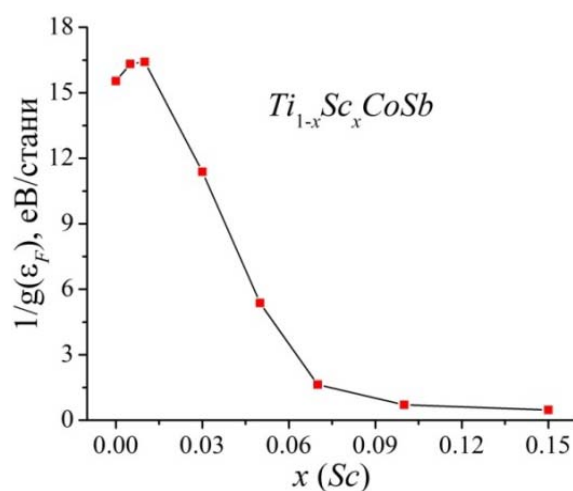


б)

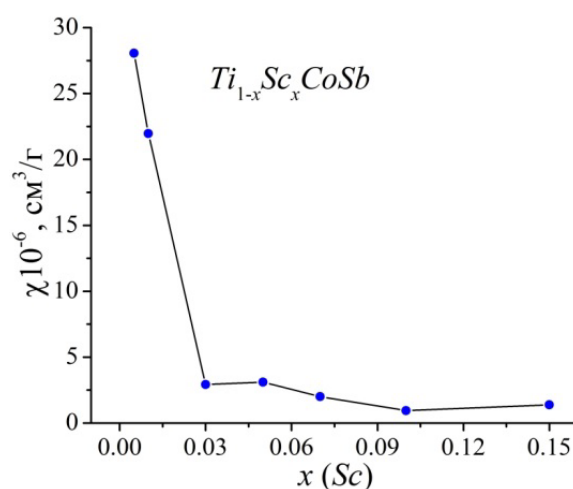
Рис. 4. Моделювання зміни значень коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ за температур: 1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 380 K (а) та коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*_{calc.}$ (б) $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ для упорядкованої структури

Дослідження магнітної сприйнятливості $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Цікавими є результати вимірювання магнітної сприйнятливості χ термоелектричного матеріалу $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ (рис. 5б), які, в основному, узгоджуються з результатами моделювання електронної структури напівпровідника. Дослідження показали, що зразки $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, $x > 0.005$, є парамагнетиками Паулі, в яких магнітна сприйнятливість χ визначається виключно електронним газом і пропорційна до густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$.



а)



б)

Рис. 5. Моделювання зміни значень $1/g(\epsilon_F)$ (а) та експериментальна залежність магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ за температури $T = 300$ K (б) $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Як видно з рис. 5б, функція $\chi(x)$ за $x > 0.03$ стрімко змінює нахил, виходить на плато і практично не змінюється до $x = 0.15$. Тобто, збільшення концентрації акцепторної домішки і можливе збільшення концентрації вільних дірок мало змінює значення густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Така поведінка $\chi(x)$ ($\chi \sim g(\epsilon_F)$) можлива за умови перетину рівнем Фермі ϵ_F рівня протікання валентної зони ϵ_V $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ та з наступним дрейфом по зоні неперервних енергій, що і показали результати моделювання DOS (рис. 2).

Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Температурні та концентраційні залежності питомого опору ρ та коефіцієнта термоЕРС α $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ наведені на рис. 6 і 7.

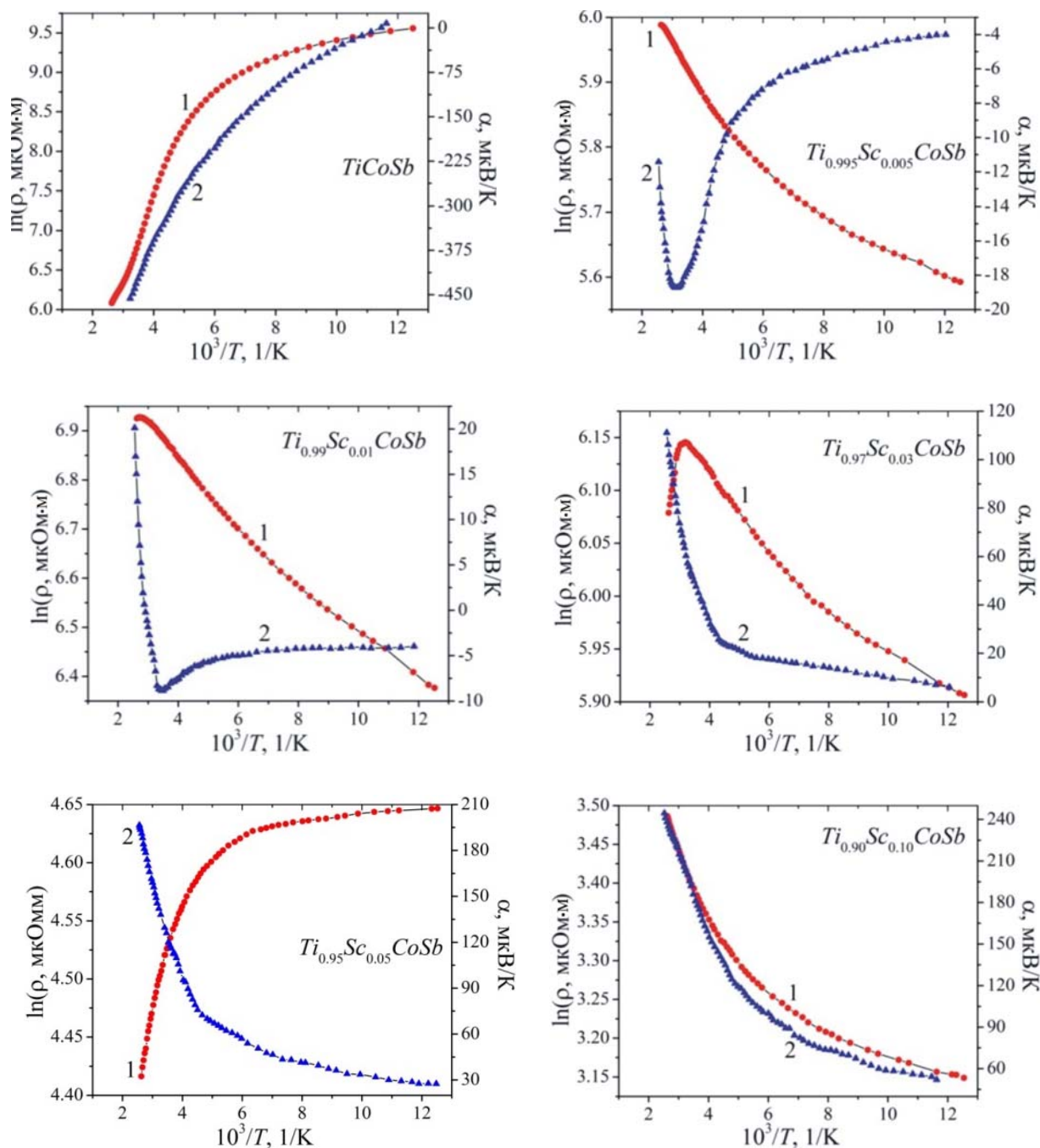


Рис. 6. Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ термоелектричного матеріалу $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Залежність $\ln(\rho(1/T))$ $TiCoSb$ апроксимується за допомогою відомого співвідношення [10]:

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

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму $\varepsilon_1^0 = 100.6$ меВ з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по домішкових донорних станах $\varepsilon_3^0 = 5.1$ меВ. У свою чергу, температурна залежність коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ *TiCoSb* апроксимується за допомогою виразу [16]:

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

де γ – параметр, що залежить від природи розсіювання. З високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації $\varepsilon_1^\alpha = 214.1$ меВ, які, як показано у [17], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій, а з низькотемпературної – значення енергії активації $\varepsilon_3^\alpha = 10.2$ меВ, пропорційне амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [10, 17].

Отримані результати для *TiCoSb* співпадають з раніше отриманими в [1 – 8]. На сильну компенсацію, тобто близьку концентрацію іонізованих акцепторів та донорів, вказують результати досліджень коефіцієнта термоЕРС α (рис. 6). Так, у температурному діапазоні $T = 80 - 90$ К *TiCoSb* є напівпровідником діркового типу провідності, про що свідчать додатні значення коефіцієнта термоЕРС: $\alpha_{80\text{ К}} = 7.75$ мкВ/К та $\alpha_{90\text{ К}} = 0.71$ мкВ/К. За вищих температур відбувається зміна знаку коефіцієнта термоЕРС α ($\alpha_{95\text{ К}} = -6.33$ мкВ/К) і електрони стають основними носіями.

Очевидно, у кристалі сполуки *TiCoSb* одночасно присутні дефекти донорної та акцепторної природи, які породжують у забороненій зоні відповідні донорні та акцепторні енергетичні рівні (зони). За низьких температур енергія електрона недостатня для закиду у зону провідності ε_C (для іонізації донора), а домішкові акцепторні стани є дрібними. Температури 80 К і нижчі є достатніми для іонізації акцепторів і дірки стають основними носіями струму. При збільшенні температури, коли можливою стає іонізація донорів, збільшується концентрація електронів та їхній внесок у провідність. З цих умов коефіцієнт термоЕРС змінює знак з додатного на від'ємний, а рівень Фермі ε_F за температури $T_{inv} \approx 90$ К перетинає середину забороненої зони ε_g .

Додавання до *TiCoSb* найменшої з використаних в експерименті концентрацій атомів *Sc* шляхом заміщення атомів *Ti* радикально змінює характер поведінки питомого опору ρ та коефіцієнта термоЕРС α *Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb*. В температурному діапазоні 80 - 350 К значення питомого опору ρ збільшуються з ростом температури, а провідність *Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb* має металевий характер. Тобто, додавання найменшої з використаних в експерименті концентрацій атомів *Sc* ($x = 0.005$), які повинні генерувати акцептори, змінило положення рівня Фермі ε_F у спосіб, який може зумовити лише поява у напівпровіднику донорів. Так, якщо в *TiCoSb* рівень Фермі ε_F лежав у забороненій зоні, то металізація провідності *Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb* засвідчує, що він не лише наблизився до зони провідності, але і перетнув її рівень протікання, а електрони залишаються основними носіями заряду. На це вказують від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС α *Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb*. Це можливо лише за умови генерування в напівпровіднику донорів, природа яких нам поки що невідома.

Металізація провідності *Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb* не відповідає результатам моделювання електронної структури. Адже прогнозувалось, що за найменшої концентрації акцепторної

домішки Sc рівень Фермі ϵ_F буде дрейфувати від зони провідності ϵ_C до середини забороненої зони ϵ_g . А тому на високотемпературній ділянці залежності $\ln(\rho(1/T))$ має бути активаційна ділянка, пов'язана з термічним закидом електронів з рівня Фермі ϵ_F у зону провідності ϵ_C , а значення енергії активації електронів ϵ_1^p має бути більшим, ніж у випадку $TiCoSb$.

Невідповідність результатів моделювання та експериментальних досліджень кінетичних характеристик напівпровідника за найменшої концентрації домішки Sc ($x=0.005$) може бути результатом як низької якості синтезованого зразка, так і неповним урахуванням особливостей кристалічної структури $Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb$ при моделюванні характеристик. Однак, металографічні дослідження зразків $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ [18] встановили їхню однорідність та відповідність між складом зразка на поверхні і шихти компонентів перед синтезом.

З іншого боку, наявність за температури ~ 350 К на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ $Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb$ екстремумів свідчить про появу та участь у провідності напівпровідника вільних дірок, які змусили рівень Фермі ϵ_F повернутися у заборонену зону ϵ_g . Цей результат узгоджується з результатами моделювання, які передбачали генерування у кристалі $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ акцепторів.

За більшої концентрації акцепторів у зразку $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$ залежність $\ln(\rho(1/T))$ є подібною до такої для зразка $Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb$, однак принципові зміни відбулися у поведінці коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$, що відображає динаміку зміни співвідношення внесків електронів та дірок у провідність напівпровідника. Так, у температурному діапазоні 80 - 350 К знак коефіцієнта термоЕРС є від'ємним, а отже електрони є основними носіями струму. Однак, як видно з рис. 6, на залежності $\alpha(1/T)$ має місце мінімум за температури ~ 300 К, після чого зі зростанням температури значення коефіцієнта термоЕРС α стрімко зменшуються за абсолютною величиною та змінюють знак за температури $T \geq 340$ К: основними носіями струму $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$ стають дірки. На це вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС α .

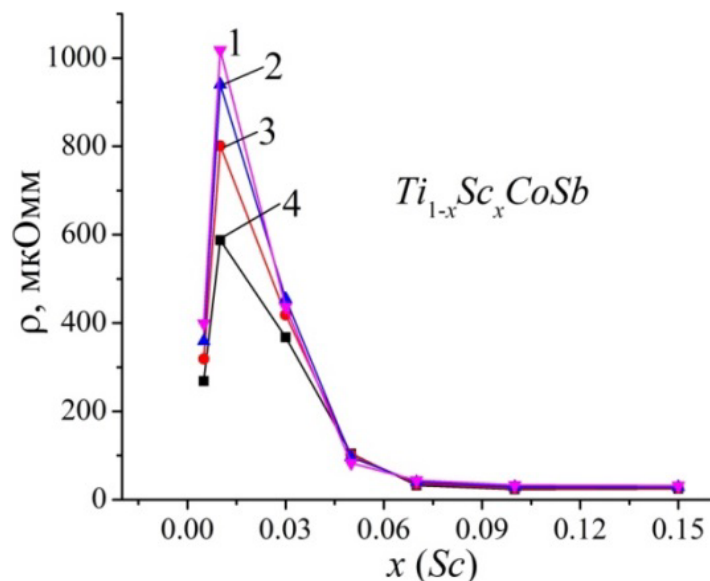
Така поведінка коефіцієнта термоЕРС є зрозумілою і прогнозованою, оскільки заміщення атомів Ti на атоми Sc генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи. У сполуці $TiCoSb$ за високих температур, коли іонізуються усі структурні дефекти як донорної, так і акцепторної природи, знак коефіцієнта термоЕРС α був від'ємним, що свідчило про істотне перевищення кількості дефектів донорної природи над кількістю дефектів акцепторної природи. Так, заміщення атомів Ti на Sc за $x = 0.005$ не дозволило радикально змінити співвідношення донорів та акцепторів на користь останніх. Однак вже за $x = 0.01$ та всіх вищих концентрацій домішкових атомів Sc , уведених до структури сполуки $TiCoSb$, число структурних дефектів акцепторної природи переважає число донорів, на що вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС α $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ за температур 80 - 400 К. Отже, у напівпровідниках $Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb$ та $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$ участь в електропровідності одночасно беруть електрони та дірки, співвідношення між якими (ступінь компенсації) змінюється з температурою.

Залежності $\ln(\rho(1/T))$ $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ відображають динаміку зміни положення рівня Фермі ϵ_F стосовно зон неперервних енергій. Так, у $Ti_{0.97}Sc_{0.03}CoSb$ у температурному діапазоні $T = 80 - 320$ рівень Фермі ϵ_F знаходиться у валентній зоні зони ϵ_V , про що свідчать як додатні значення коефіцієнта термоЕРС α , так і металічний тип провідності (значення питомого опору зростають зі збільшенням температури). Наявність екстремуму на залежності $\ln(\rho(1/T))$ за температури $T \approx 320$ К та формування активаційної ділянки з її ростом показує, що рівень Фермі ϵ_F вийшов з валентної зони ϵ_V і розташувався у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника. Це може відбутися за

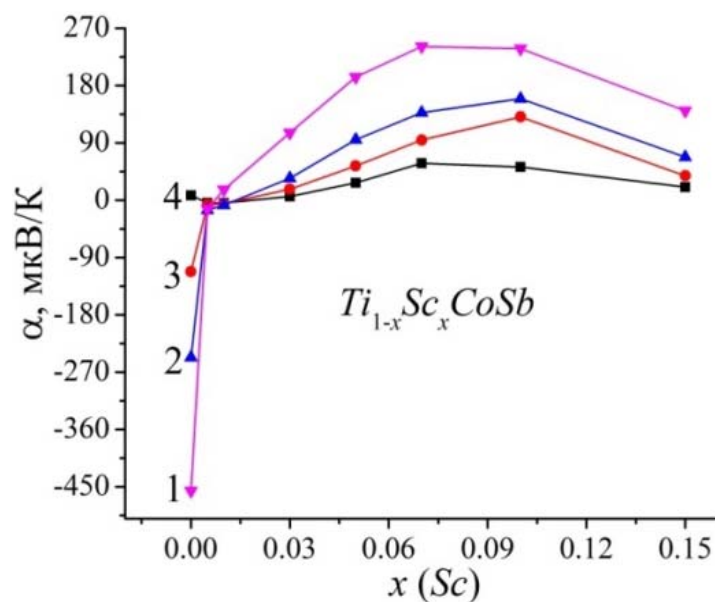
умови іонізації наявних у кристалі донорів, однак їхня концентрація недостатня для зміни типу провідності.

За ще більших концентрацій Sc ($x \geq 0.05$) число генерованих у кристалі структурних дефектів акцепторної природи істотно переважає число донорів, що приводить до входження рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V . На це вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС α – вільні дірки є основними носіями струму, а провідність має металевий характер.

Зміна значень питомого опору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ напівпровідника $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ за різних температур (рис. 7) доповнюють міркування щодо природи носіїв струму.



a)



б)

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

Збільшення концентрації домішкових атомів Sc у структурі сполуки $TiCoSb$ з $x = 0.005$ до $x = 0.01$ супроводжується ростом значень питомого опору, наприклад, за температури $T = 80$ К, з $\rho(x = 0.005) = 268.4$ мкОм·м до $\rho(x = 0.01) = 587.8$ мкОм·м (не відповідає даним на рис. 8а, це ніби дані для $T = 380$ К). Така поведінка $\rho(x, T)$ викликана зменшенням концентрації вільних електронів при їх «виморожуванні» на домішкові акцепторні стани, що, природно, призведе до збільшення значень опору. При цьому основними носіями струму до температур $T \leq 350$ К є електрони, на що вказують від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$. За вищих температур концентрація вільних дірок у зразку $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$ стане більшою за концентрацію електронів, а знак коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ стане додатним (рис. 7). Можемо констатувати, що напівпровідник $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$ є сильнолегованим та повністю компенсованим, коли концентрації іонізованих донорів та акцепторів є близькими, а рівень Фермі ϵ_F при цьому розташований у середині забороненої зони ϵ_g . Цей висновок повністю узгоджується з результатами розрахунку електронної структури для випадку напівпровідника $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$ (рис. 2).

За більших концентрацій домішки Sc значення питомого електроопору $\rho(x, T)$ $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ стрімко спадають, а за концентрацій $x \geq 0.06$ ця зміна вже є незначною. За цих концентрацій $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ основними носіями струму є вільні дірки, на що вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (рис. 7). А тому стрімке зменшення значень $\rho(x, T)$ на ділянці концентрацій $0.01 \leq x \leq 0.08$ пов'язане з перетином рівнем Фермі ϵ_F середини забороненої зони ϵ_g та наближенням до рівня протікання валентної зони ϵ_V , який перетне за $x \approx 0.08$, що зумовлює стрімкий ріст концентрації вільних дірок, оскільки енергія іонізації акцепторів зменшується. Перетин рівнем Фермі ϵ_F рівня протікання валентної зони ϵ_V та рух по цій зоні не дають значного внеску у зміну концентрації дірок, що зумовлює вихід залежності $\rho(x, T)$ за концентрацій $x \geq 0.08$ на квазінасичення.

Коефіцієнт термоелектричної потужності $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Вище ми згадували, що в термоелектричному напівпровідниковому матеріалі необхідною умовою досягнення максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну є легування матеріалу типом домішки, яка співпадає з типом основних носіїв струму матриці базового напівпровідника, а рівень Фермі ϵ_F підійде до зони неперервних енергій [11]. При цьому значення питомої електропровідності $\sigma(x, T)$ будуть вже високими через появу значного числа вільних носіїв струму, а значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ будуть ще високими.

Як видно з рис. 8, у випадку термоелектричного матеріалу $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ перелічені вище умови досягаються за концентрацій $x \approx 0.08 - 0.10$, а значення коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* є максимальними. У даному контексті доречно звернутися до результатів моделювання поведінки коефіцієнта термоелектричної потужності Z^*_{calc} $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ (рис. 4б), які практично співпадають з результатами експериментальних вимірювань. Отриманий результат засвідчує перспективність термоелектричного матеріалу $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, а подальші дослідження процесів переносу тепла дозволять встановити умови отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

Можемо припустити, що у термоелектричному матеріалі $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ спостережувана невідповідність результатів пов'язана саме з неповним розумінням просторового розташування атомів та генерованих ними домішкових енергетичних рівнів у вихідній сполуці $TiCoSb$. Нижче дослідимо цю проблему детальніше.

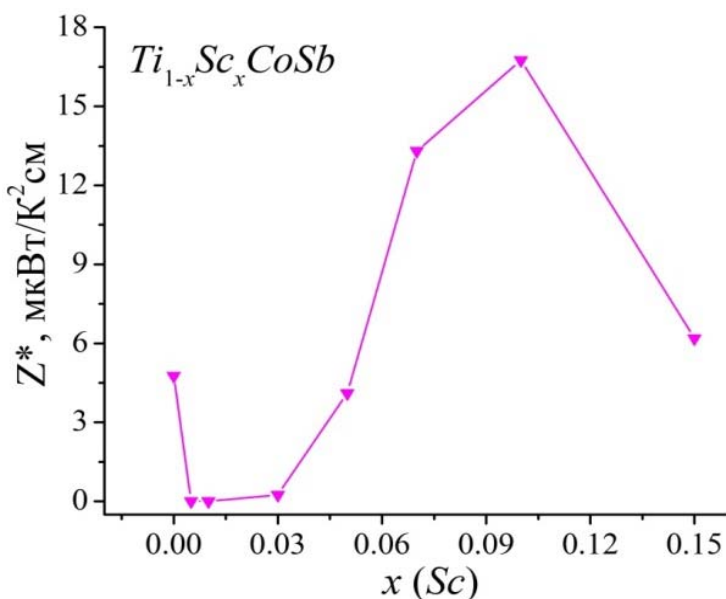
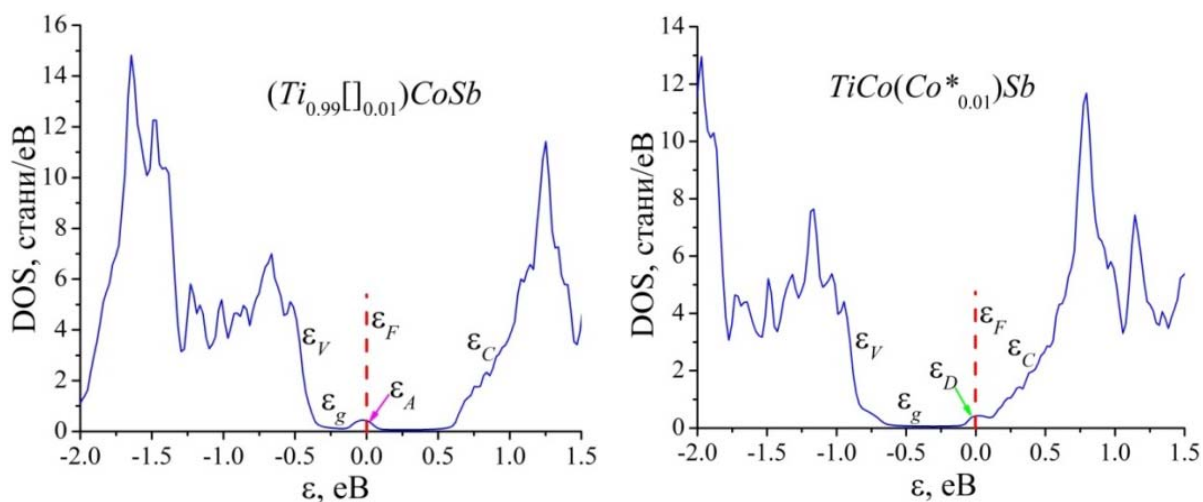


Рис. 8. Зміна значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ за $T = 380 K$

Можемо припустити, що у термоелектричному матеріалі $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ спостережувана невідповідність результатів пов'язана саме з неповним розумінням просторового розташування атомів та генерованих ними домішкових енергетичних рівнів у вихідній сполуці $TiCoSb$. Нижче дослідимо цю проблему детальніше.

Особливості електронної та кристалічної структур сполуки $TiCoSb$

Для уточнення кристалічної та електронної структури сполуки $TiCoSb$ проведено моделювання розподілу густини електронних станів (DOS) за різних варіантів зайняття атомами кристалографічних позицій, а також зайняття атомами тетраедричних пустот структури (рис. 9), які складають ~24 % об'єму елементарної комірки [6, 7].



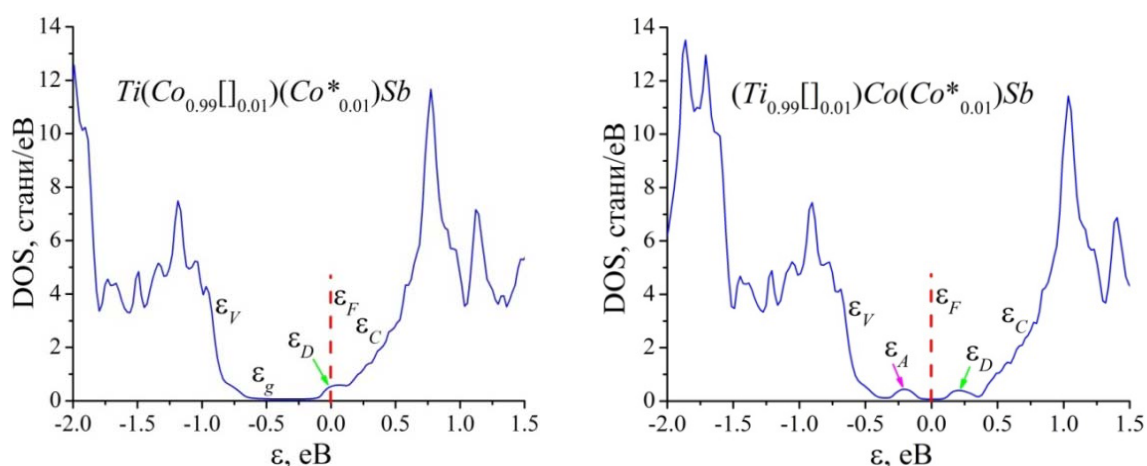


Рис. 9. Розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) сполуки $TiCoSb$ для різних варіантів просторового розташування атомів

Відомо, що існує причинно-наслідковий зв'язок між кристалічною та електронною структурами. Так, для розрахунку енергії електрона у першій зоні Бріллюена необхідно знати просторове розташування атомів або їхню відсутність (вакансії (\square)) у вузлах елементарної комірки. З іншого боку найменші структурні зміни впливають на локальну симетрію та значення DOS. Тому адекватність результатів моделювання електронної структури напівпровідника та результатів експериментальних досліджень, наприклад, кінетичних та/або енергетичних характеристик передбачає, що модель його структури є адекватною просторовому розташуванню атомів у кристалі. Саме тому результати розрахунку електронної структури у співставленні з результатами експериментальних досліджень вказаних характеристик дають можливість отримати інформацію про структуру кристалу, яка недоступна рентгенівським методам дослідження [6].

Проведемо аналіз результатів розрахунку DOS сполуки $TiCoSb$ для кількох варіантів (рис. 9).

а). У випадку, коли у кристалографічній позиції $4a$ атомів Ti присутні вакансії (\square), які складають ~ 1 ат.% від усіх атомів Ti , формула сполуки набирає вигляд: $(Ti_{0.99}\square_{0.01})CoSb$. Утворений структурний дефект має акцепторну природу, а в забороненій зоні ϵ_g напівпровідника поблизу валентної зони ϵ_V з'являється домішковий акцепторний рівень (зона) ϵ_A , який фіксує положення рівня Фермі ϵ_F (рис. 9). Ми отримаємо модель електронної структури легованого напівпровідника діркового типу провідності. Даний висновок співпадає з результатами роботи [5]. Додавання до структури напівпровідника $(Ti_{0.99}\square_{0.01})CoSb$ домішкових атомів Sc ($3d^14s^2$) шляхом зайняття ними кристалографічної позиції $4a$ атомів Ti ($3d^24s^2$) буде мати наступні наслідки:

- генерування структурних дефектів акцепторної природи у результаті заміщення атомів Ti , оскільки атом Sc має менше число $3d$ -електронів;
- зменшення концентрації наявних у кристалі структурних дефектів акцепторної природи при зайнятті атомами Sc вакансій (\square).

Як результат, отримаємо напівпровідник $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ діркового типу провідності. Даний варіант просторового розташування атомів не відповідає наведеним результатам експерименту.

б). У випадку зайняття додатковими атомами Co^* (~ 1 ат. %) тетраедричних пустот структури (міжвузля) сполуки $TiCoSb$ її формула набере вигляду $TiCo(Co^*_{0.01})Sb$. Отримаємо класичний легований напівпровідник електронного типу провідності, в забороненій якого

з'явився домішковий донорний рівень (зона) ε_D , який фіксує положення рівня Фермі ε_F (рис. 9). Тепер додавання до структури напівпровідника $TiCo(Co_{0.01}^*)Sb$ домішкових атомів Sc в описаний вище спосіб генеруватиме структурні дефекти акцепторної природи. У міру збільшення концентрації домішкових атомів Sc зростатиме ступінь компенсації, а рівень Фермі ε_F дрейфуватиме від зони провідності ε_C через середину забороненої зони ε_g до валентної зони ε_V . При цьому зміниться тип провідності напівпровідника з електронного на дірковий.

Такий варіант кристалічної та електронної структур сполуки $TiCoSb$ не у повній мірі відображає результати експерименту, оскільки не дає відповіді на питання стосовно відсутності активаційних ділянок на залежності $\ln(\rho(1/T))$ за концентрацій, коли рівень Фермі ε_F відходить від зони провідності ε_C та наближається до валентної зони ε_V .

в). Наявність 1% вакансій (\square) у позиції 4c атомів Co та розташування 1% додаткових атомів Co^* у тетраедричних пустотах структури описується формулою $Ti(Co_{0.99}\square_{0.01})(Co_{0.01}^*)Sb$ (рис. 9). При цьому у кристалі генеруються структурні дефекти донорної природи за рахунок розташування атомів Co у пустотах структури. Оскільки атоми Co беруть участь у формуванні як зони провідності, так і валентної зони напівпровідника, за наявності 1% вакансій (\square) у позиції 4c атомів Co відбувається взаємна компенсація донорно-акцепторних енергетичних рівнів, що пояснює їхню відсутність у забороненій зоні ε_g . Саме тому енергетична схема такого просторового розташування атомів у власних кристалографічних позиціях (або їхньої відсутності) містить лише домішковий донорний рівень і є ідентичною до попереднього випадку (б) та зроблених висновків.

г). Найбільш близьким до результатів експерименту є варіант одночасної наявності 1% вакансій (\square) у позиції 4a атомів Ti та 1% додаткових атомів Co^* у тетраедричних пустотах структури, що може бути описано формулою $(Ti_{0.99}\square_{0.01})Co(Co_{0.01}^*)Sb$ (рис. 9). При цьому вакансії у позиції атомів Ti генерують структурні дефекти донорної природи, а забороненій зоні ε_g з'являється відповідний акцепторний рівень (зона) ε_A . У свою чергу, додаткові атоми Co^* у пустотах структури генерують структурний дефект донорної природи, а в забороненій зоні ε_g з'явиться відповідний донорний рівень (зона) ε_D . Цілком логічним є розташування рівня Фермі ε_F між породженими енергетичними станами донорної та акцепторної природи. Найменші зміни у співвідношенні між дефектами акцепторної та донорної природи напівпровідника, породжені, наприклад, різними режимами термічного відпалу зразків та їхнього охолодження, чистотою вихідних компонентів при синтезі тощо, зумовлять зміну положення рівня Фермі ε_F відносно енергетичних рівнів у забороненій зоні ε_g . Саме з цієї причини у температурному діапазоні $T = 80 - 90$ К $TiCoSb$ є напівпровідником діркового типу провідності, про що свідчать додатні значення коефіцієнта термоЕРС α , а за вищих температур відбувається зміна його знаку і тепер електрони є основними носіями струму (рис. 6, 7б).

Додавання до такого напівпровідника домішкових атомів Sc шляхом заміщення у позиції 4a атомів Ti генерує структурні дефекти акцепторної природи, що спочатку підвищить ступінь компенсації і, як наслідок, приведе до росту значень питомого опору $\rho(x,T)$ (рис. 7а). І лише за концентрацій домішок Sc , $x \geq 0.03$, рівень Фермі ε_F розташується у домішковій акцепторній зоні ε_A^{Sc} , на що вказують як додатні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (рис. 7б) за всіх температур, так і наявність високотемпературної активаційної ділянки на залежності $\ln(\rho(1/T))$ (рис. 6).

Отже, легування напівпровідника $TiCoSb$ акцепторними домішками Sc , уведеними до структури шляхом заміщення у позиції 4a атомів Ti , дозволило виявити у структурі базової сполуки $TiCoSb$ дефекти донорної природи як результат зайняття атомами Co^* тетраедричних

пустот структури, що породило у забороненій зоні ε_g відповідний донорний рівень (зону) ε_D . Співвідношення концентрацій наявних у структурі сполуки $TiCoSb$ донорних та акцепторних рівнів задає розташування рівня Фермі ε_F у напівпровіднику, а легування його акцепторними домішками змінить механізми та тип провідності $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$.

Висновки

Результатом комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик термоелектричного матеріалу $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ є встановлення природи структурних дефектів донорної та акцепторної природи. Показано, що у базовій сполуці $TiCoSb$ присутні структурні дефекти донорної та акцепторної природи як результат розташування у тетраедричних пустотах структури додаткових атомів Co^* та наявність вакансій у кристалографічній позиції $4a$ атомів Ti . Уведення до структури сполуки $TiCoSb$ домішкових атомів Sc шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Ti генерує структурні дефекти акцепторної природи, а співвідношення у $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ концентрацій наявних дефектів донорної та акцепторної природи визначає розташування рівня Фермі ε_F та механізми провідності.

Робота виконана в рамках гранту Міністерства освіти і науки України № 0118U003609.

Література

1. Romaka L.P., Shelyapina M.G., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Hlil E.K., Romaka V.A. Peculiarity of metal–insulator transition due to composition change in semiconducting $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ solid solution. I. Electronic structure calculations, *J. Alloys Compd.*, 414, 46–50 (2006).
2. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Shelyapina M.G., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Fruchart D., Tkachuk A.V., Chekurin V.F. Impurity band effect on $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ conduction. Donor impurities, *J. Alloys Compd.*, 421, 19–23 (2006).
3. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Frushart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. Features of Doping the p - $TiCoSb$ Intermetallic Semiconductor With a Cu Donor Impurity. 1. Calculation of Electron Structure, *Ukr. J. Phys.*, 52(№ 5), 453–457 (2007).
4. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Frushart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. Specific Features of Doping the p - $TiCoSb$ Intermetallic Semiconductor With a Cu Donor Impurity. 2. Experimental Studies, *Ukr. J. Phys.*, 52(№ 7), 650–656 (2007).
5. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Akselrud L.G., Romaka V.V., Frushart D., Rogl P., Davydov V.N., Gorelenko Yu.K. Mechanism of Local Amorphization of a Heavily Doped $Ti_{1-x}V_xCoSb$ Intermetallic Semiconductor, *Semiconductors*, 42(№7), 753–760 (2008).
6. Romaka V.A., Romaka V.V. and Stadnyk Yu.V. *Intermetallic Semiconductors: Properties and Applications* (Lviv, Lvivska Polytechnika, 2011), 488 p. [in Ukrain].
7. Romaka V.V., Rogl P.-F., Carlini R. and Fanciulli C. Prediction of the thermoelectric Properties of Half-Heusler Phases from the Density Functional theory. In *Alloys and Intermetallic Compounds*, ed. by Artini C. (London–NY, Taylor & Francis Group, 2017, P. 286–323) [International Standard Book Number-13: 978-1-4987-4143-9 (Hardback)].
8. Horyn A., Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Rokomanuk M., Krayovskyy V. *Features of Electrical Conductivity Mechanisms of the $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ Solid Solution*. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Collected Abstracts (September 22–26, 2019) Lviv, Ukraine, 132.

11. Анатычук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства*. Справочник (Киев, Наукова думка, 1979), 768 с.
12. Shklovskii B.I. and Efros A.L. *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (NY, Springer, 1984; Moscow, Nauka, 1979), 416 p.
13. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Shelyapina M.G., Romaka L.P., Chekurin V.F. A condition of maximum power characteristic to intermetallic semiconductors of the *MgAgAs* structure tupe, *Semiconductors*, 40(№ 11), 1289–1395 (2006).
14. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns analysis, *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7* 378–381, 118–123 (2001).
15. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys, *Phys. Rev. B* 52, 188–209 (1995).
16. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. *Calculated Electronic Properties of Metals* (NY, Pergamon Press, 1978), 188 P.
17. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. *Stannides of rare earths and transition metals* (Lviv, Lvivska Polytechnika, 2015), 224 p. [in Ukrain].
18. Mott N.F., Davis E.A. *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979), 368 P.
19. Romaka V.A., Fruchart D., Hlil E.K., Gladyshevskii R.E., Gignoux D., Romaka V.V., Kuzhel B.S. and Krayvskii R.V. Features of an Intermetallic *n-ZrNiSn* Semiconductor Heavily Doped with Atoms of Rare-Earth Metals, *Semiconductors*, 44(№ 3), 293–302 (2010).
20. Stadnyk Yu., Romaka V.V., Romaka L., Orovchik L., Horyn A. Synthesis, electrical transport, magnetic properties and electronic structure of *Ti_{1-x}Sc_xCoSb* semiconducting solid solution, *J. Alloys Compd.*, 805, 840–846 (2019).

Надійшла до редакції 18.03.2019

Ромака В.А., док. тех. наук, професор¹,
Стадник Ю.В., канд. хим. наук²
Ромака Л.П., канд. хим. наук²,
Крайовский В.Я. док. техн. наук., професор¹,
Ромака В.В., док. тех. наук, канд. хим. наук^{1,3},
Горинь А.М., канд. хим. наук²,
Коник М.Б., канд. хим. наук, доц.²
Романов И.М.², **Рокоманюк М.В.**¹

¹Национальный университет "Львовская политехника", ул. С. Бандеры, 12,

Львов, 79013, Украина, e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

²Львовский национальный университет им. И. Франко,

ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина,

e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua;

³Институт исследований твердого тела, IFW-Dresden,

Гельмгольц штрассе, 20,01069, Дрезден, Германия

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ,
КИНЕТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА
 $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$**

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, кинетические, энергетические и магнитные характеристики термоэлектрического материала $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ в диапазонах: $T = 80-400$ К, $x = 0.005-0.15$. Установлены механизмы одновременного генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы. Показано, что структура базового соединения $TiCoSb$ является дефектной, в которой присутствующие дефекты донорной и акцепторной природы как результат расположения в тетраэдрических пустотах дополнительных атомов Co^* и наличие вакансий в позиции 4a атомов Те. Введение к структуре соединения $TiCoSb$ примесных атомов Sc путем замещения в позиции 4a атомов Те генерирует дефекты акцепторной природы, а соотношение концентраций имеющихся доноров и генерирующих акцепторов определяет положение уровня Ферми ϵ_F , тип и механизмы проводимости $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$. Библ. 18, рис. 9.

Ключевые слова: электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

V.A.Romaka, *doc. technic sciences, professor*¹,
Yu.V. Stadnyk, *cand. chemical of science*²,
L.P. Romaka, *cand. chemical of science*²,
V. Ya. Krayovskyy *doc. technic sciences*¹,
V.V.Romaka, *doc. technic sciences, cand. chemical of science*^{1,3},
A.M. Horyn², *cand. chemical of science*,
Konyk M.B., *cand. chemical of science, dochent*²,
I.M. Romaniv², **Rokomanuk M.V.**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;

³Institute for Solid State Research, IFW-Dresden,
Helmholtz str. 20, 01069, Dresden, Germany,
e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua

**FEATURES OF STRUCTURAL, ENERGETIC, ELECTROKINETIC
AND MAGNETIC CHARACTERISTICS OF THERMOELECTRIC
MATERIAL $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$**

The crystalline and electronic structures, electrokinetic, energy and magnetic characteristics of the $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ thermoelectric material were investigated in the ranges $T=80-400$ K, $x=0.005-$

0.15. Mechanisms of simultaneous generation of structural defects of the acceptor and donor nature were established. It was shown that the structure of $TiCoSb$ basic compound is defective, comprising defects of the donor and acceptor nature as a result of location in the tetrahedral voids of additional Co^* atoms and the presence of vacancies at the 4a position of Ti atoms. The introduction of impurity Sc atoms into $TiCoSb$ compound by substitution at the 4a position of Ti atoms generates the acceptor defects, and the ratio of concentrations of available donors and generated acceptors determines the position of the Fermi level ϵ_F , type, and the mechanisms of conduction for $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$. *Bibl. 18, Fig. 9.*

Key words: electronic structure, electrical resistivity, Seebeck coefficient.

References

1. Romaka L.P., Shelyapina M.G., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., HlilE. K., Romaka V.A. (2006). Peculiarity of metal–insulator transition due to composition change in semiconducting $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ solid solution. I. Electronic structure calculations. *J. Alloys Compd.*, 414, 46–50.
2. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Shelyapina M.G., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Fruchart D., Tkachuk A.V., Chekurin V.F. (2006). Impurity band effect on $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ conduction. Donor impurities. *J. Alloys Compd.*, 421, 19–23.
3. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Frushart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. (2007). Features of doping the p - $TiCoSb$ in intermetallic semiconductor with a Cu donor impurity. 1. Calculation of electron structure. *Ukr. J. Phys.*, 52(№5), 453–457.
4. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Frushart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. (2007). Specific features of doping the p - $TiCoSb$ intermetallic semiconductor with a Cu donor impurity. 2. Experimental studies. *Ukr. J. Phys.*, 52(№7), 650–656.
5. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Akselrud L. G., Romaka V.V., Frushart D., Rogl P., Davydov V.N., Gorelenko Yu.K. (2008). Mechanism of local amorphization of a heavily doped $Ti_{1-x}V_xCoSb$ intermetallic semiconductor. *Semiconductors*, 42(№7), 753–760.
6. Romaka V.A., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V. (2011). *Intermetalic ni napivprovodnyky: vlastyivosti ta zastosuvannia [Intermetallic semiconductors]*. Lviv: Lvivska Politechnica [in Ukrainian].
7. Romaka V.V., Rogl P.-F., Carlini R. and Fanciulli C. (2017). Prediction of the thermoelectric properties of half-Heusler phases from the density functional theory. In *Alloys and Intermetallic Compounds*, Artini C. (Ed.). London–NY: Taylor & Francis Group.
8. Horyn A., Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Rokomanuk M., Krayovskyy V. (2019). *Features of Electrical Conductivity Mechanisms of the $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ Solid Solution*. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Collected Abstracts (Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019).
9. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektric heskiiustroistva. Spravochnik [Thermoelement and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
10. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1979). *Electronic properties of doped semiconductors*. NY: Springer, 1984; Moscow: Nauka 1979 [in Russian].
11. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Shelyapina M.G., Romaka L.P., Chekurin V.F. (2006). A condition of maximum power characteristic of intermetallic semiconductors of the $MgAgAs$ structure type. *Semiconductors*, 40(№ 11), 1289–1395.
12. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns analysis, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123.

13. 13.Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. (1995). First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys.*Phys. Rev. B* 52, 188–209.
14. 14.Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals (1978)*. NY:PergamonPress.
15. 15. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stannides of rare earth and transition metals*. Lviv:Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
16. 16. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.
17. 17. Romaka V.A., Fruchart D., Hlil E.K., Gladyshevskii R.E., Gignoux D., Romaka V.V., Kuzhel B.S. and Krayovskii R.V. (2010). Features of an intermetallic *n-ZrNiSn* semiconductor heavily doped with a transition rare-earth metals. *Semiconductors*, 44(№ 3), 293–302.
18. 18. Stadnyk Yu., Romaka V.V., Romaka L., Orovchik L., Horyn A. (2019). Synthesis, electrical transport, magnetic properties and electronic structure of $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ semiconducting solid solution. *J.Alloys Compd.*, 805, 840–846.

Submitted: 18.03.2019