

В.А. Ромака¹, Ю. Стадник², Л. Ромака², П. Демченко², А. Горинь²,
О. Поплавський³, В. Пашкевич¹, П. Гаранюк¹

Особливості структурних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

¹Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, volodymyr.romaka@gmail.com;

²Львівський національний університет ім. І. Франка, Львів, Україна, lyubov.romaka@gmail.com;

³Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна

Досліджено структурні, електрокінетичні, енергетичні та магнітні властивості нового напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$. 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 $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ відповідні акцепторні та донорні зони. Встановлено механізм формування двох акцепторних зон з різною глибиною залягання: дрібна акцепторна зона ϵ_A^2 , утворена дефектами при заміщенні у позиції 4c атомів Ni на V, та зона ϵ_A^1 , породжена вакансіями у структурі LuNiSb . Співвідношення концентрацій генерованих дефектів визначає положення рівня Фермі ϵ_F та механізми провідності. Досліджений твердий розчин $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Ключові слова: напівпровідник, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі.

Подано до редакції 09.08.2022; прийнято до друку 16.02.2023.

Вступ

Представлена робота продовжує програму пошуку нових термоелектричних матеріалів на основі фаз пів-Гейслера (стр. тип MgAgAs , пр. група $F\bar{4}3m$ [1]). Відомо, що термоелектричні матеріали на основі фаз пів-Гейслера володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Термоелектрична добротність Z для окремих зразків твердих розчинів досягає значень $ZT \sim 1,4$ за температури $T=800$ К [2], що відповідає кращим показникам термоелектричних матеріалів на основі телуридів, клатратів, скуттерудитів тощо ($Z=\alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$, де σ – питома електропровідність, α та κ – коефіцієнти термо-ерс та теплопровідності) [3].

Дослідження структурних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникових твердих розчинів заміщення на

основі фаз пів-Гейслера, зокрема, на основі сполук RNiSb ($R - \text{Y, Gd-Lu}$) [4-11], дозволяє зрозуміти природу процесів переносу. Адже оптимізація кінетичних характеристик термоелектричних матеріалів для підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну здійснюється відповідним легуванням фаз пів-Гейслера донорними і/або акцепторними домішками [12].

У роботах [4-11] показано, що кристалічна структура фаз пів-Гейслера RNiSb є дефектною. У кристалографічних позиціях 4a атомів R та 4c атомів Ni присутні вакансії, які виступають структурними дефектами акцепторної природи. Наявність вакансій породжує у забороненій зоні ϵ_g RNiSb відповідну акцепторну зону ϵ_A^1 , що проявляється додатними значеннями коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$. Розуміння особливостей просторового розташування атомів у вузлах елементарної комірки фаз пів-Гейслера RNiSb ,

зокрема, ступеню зайнятості кристаліграфічних позицій, дозволяє зрозуміти процеси трансформації кристалічної і електронної структур та механізми електропровідності при утворенні твердих розчинів.

Так, уведення до структури фази пів-Гейслера LuNiSb атомів Sc ($3d^14s^2$) шляхом заміщення у позиції 4a атомів Lu ($5d^16s^2$) одночасно генерує у $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, різні структурні дефекти [9]. Оскільки атоми Lu та Sc розташовані в одній групі Періодичної системи хімічних елементів, то заміщення у позиції 4a атомів Lu на атоми Sc генерує структурні дефекти нейтральної природи. У випадку зайняття атомами Sc вакансій у позиції 4a ліквідуються структурні дефекти акцепторної природи, породжені вакансіями, та генеруються дефекти донорної природи і з'являється відповідна донорна зона ε_D^2 . Причому, за концентрацій $x \geq 0.07$ кількість донорів у $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ зростає у ~ 2 рази швидше, ніж на ділянці $x=0-0.07$. Однак за усіх концентрацій рівень Фермі ε_F лежить у забороненій зоні ε_g біля валентної зони ε_V , а дірки є основними носіями струму. Зайняття атомами Sc вакансій супроводжується також незначним ростом періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$.

У випадку уведення до структури фази пів-Гейслера LuNiSb найменшої в експерименті концентрації атомів Zr ($4d^25s^2$), $x=0.01$, поведінка кінетичних характеристик принципово відмінна, ніж при уведенні атомів Sc [10, 11]. Металічний (не активаційний) характер поведінки температурних залежностей питомого опору $\rho(T,x)$ та від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за усіх концентрацій атомів Zr свідчать, що рівень Фермі ε_F перетнув рівень протікання зони провідності ε_C . Така поведінка кінетичних та енергетичних властивостей зумовлена наступними змінами у кристалічній та електронній структурах:

- заміщення у позиції 4a атомів Lu на атоми Zr генерує структурні дефекти донорної природи, що пов'язано з більшим числом d -електронів Zr. При цьому у забороненій зоні ε_g з'являється донорна зона ε_D^1 ;

- зайняття атомами Zr вакансій у позиції 4a одночасно ліквідує структурні дефекти акцепторної природи, породжені вакансіями, та генерує дефекти донорної природи та донорну зону ε_D^2 . Зайняття атомами Zr вакансій супроводжується також незначним збільшенням періоду елементарної комірки $a(x)$ зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$.

У даному контексті цікавими видаються дослідження, коли до структури фази пів-Гейслера LuNiSb буде уведено атоми V ($3d^34s^2$) шляхом заміщення у позиції 4a атомів Lu. *A priori* ми очікували, як і у випадку $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ [10, 11], на генерування у структурі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, лише дефектів донорної природи, оскільки атом V володіє більшим числом d -електронів, ніж Lu. З іншого боку, атомний радіус V ($r_V=0.134$ нм) є набагато менший, ніж Lu ($r_{Lu}=0.173$ нм) і близький до атомного радіусу Ni ($r_{Ni}=0.125$ нм). Це може бути передумовою більш складних структурних змін у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, пов'язаних з можливим частковим зайняттям атомами V позиції 4c шляхом зайняття вакансій і/або заміщення атомів

Ni. Останнє може привести до генерування дефектів акцепторної природи, що в експерименті відобразиться додатними значеннями коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$. У випадках твердих розчинів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ зайняття атомами домішок Sc ($r_{Sc}=0.164$ нм) та Zr ($r_{Zr}=0.160$ нм) кристаліграфічної позиції 4c було неможливим через значну різницю з атомним радіусом Ni.

Наведені нижче результати дослідження структурних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, дозволять встановити фактори, які мають визначальний вплив на кристалічну та електронну структури. Останнє дозволить моделювати та отримувати термоелектричні матеріали з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

I. Методики дослідження

Зразки твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0.01-0.10$, готували шляхом сплавлення шихти компонентів, зважених з точністю $\pm 0,001$ г, в електродуговій печі з вольфрамовим електродом (катод) в атмосфері очищеного аргону під тиском 0,1 кПа на мідному водоохолоджуваному поді (анод). Для гомогенізації отримані сплави запаювали у вакуумовані (до 1,0 Па) кварцеві ампули та відпалювали у муфельних електропечах з регулюванням температури з точністю ± 10 К за температури 1073 К впродовж 720 год з подальшим гартуванням у холодній воді.

Для рентгенофазового аналізу масиви дифракційних даних отримано на порошковому дифрактометрі STOE STADI-P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). Структурні характеристики зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ розраховано з використанням програми Fullprof [13]. Контроль хімічного та фазового складу зразків проводили за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДПС) (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU).

Вимірювання температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ проводили двозондовим методом в температурному інтервалі 80÷400 К на зразках у формі прямокутних паралелепіпедів розміром $\sim 1,0 \times 1,0 \times 5$ мм³. Вимірювання значень коефіцієнта термо-ерс здійснювали потенціометричним методом відносно міді. Вимірювання спаду напруги на зразках проводили при різних напрямках електричного струму [2] для зменшення впливу «паразитних» ефектів у місцях контактів, а також впливу можливого p - n переходу. Питому магнітну сприйнятливості χ зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ вимірювали відносним методом Фарадея за температури 293 К в магнітних полях до 10 кЕ.

II. Дослідження структурних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

Рентгенівський фазовий аналіз зразків

$\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0-0.10$, засвідчив відсутність слідів домішкових фаз, окрім основної фази, яка індексується у структурному типі MgAgAs [1]. Згідно даних мікрозондового аналізу концентрація атомів на поверхні зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0-0.10$, відповідає вихідним складам шихти.

Рентгеноструктурні дослідження твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, встановили складний характер поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ з ростом концентрації атомів V (рис. 1). Виходячи з того, що атомний радіус Lu значно переважає такий у V, логічно було очікувати зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ при заміщенні у позиції 4a атомів Lu на атоми V. Однак, як видно з рис. 1, на ділянці концентрацій $x = 0-0.03$ значення $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ зростають, проходять через максимум і за $x > 0.03$ стрімко спадають. До слова, подібний характер поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ ми спостерігали у твердому розчині $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ [10, 11] (рис. 1, вставка). Наявність екстремуму на залежності $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (рис. 1) дозволяє припустити, що атоми V, уведені у матрицю пів-Гейслерової фази LuNiSb , можуть одночасно у різних співвідношеннях частково займати як різні кристалографічні позиції, так і тетраедричні пустоти структури, які складають ~24% об'єму елементарної комірки [2].

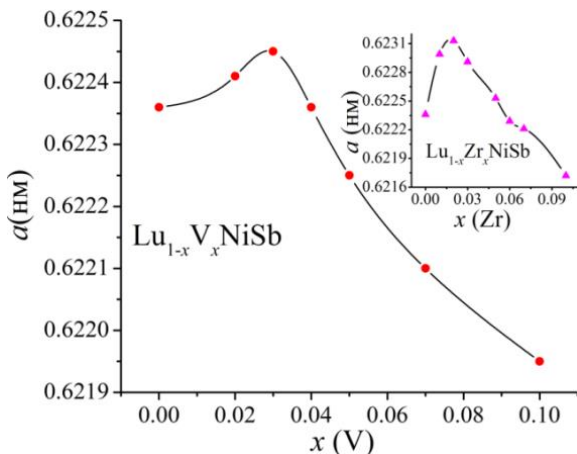


Рис. 1. Зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ з ростом вмісту домішки у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ [11] (верхня вставка).

Оскільки атомний радіус Ni ($r_{\text{Ni}} = 0.124$ нм) є найменшим серед складових компонентів твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ ($r_{\text{Sb}} = 0.159$ нм), ріст періоду елементарної комірки $a(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0-0.03$ може бути спричинений лише частковим зайняттям атомами V кристалографічної позиції 4c, а також вакансій у позиції 4a. У випадку заміщення атомів Ni ($3d^84s^2$) на атоми V ($3d^34s^2$) у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ генеруються структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атом V містить менше d-електронів. Одночасно у забороненій зоні $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ з'явиться додаткова акцепторна зона ϵ_A^2 . З іншого боку, можливе зайняття атомами V вакансій у позиції 4c також приведе до збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$. При цьому зникає структурний дефект акцепторної природи

(зникає вакансія) та відповідна акцепторна зона ϵ_A^1 . Атом V, зайнявши вакансію у позиції 4c, генерує структурний дефект донорної природи. Отже, напівпровідник $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0-0.03$, буде одночасно містити донори та акцептори, а їхнє співвідношення при іонізації визначатиме знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ та тип основних носіїв струму.

Зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, що має місце за $x > 0.03$ (рис. 1), може спричинити лише зайняття атомами V кристалографічної позиції 4a. При цьому у кристалі генеруватимуться структурні дефекти донорної природи як при заміщенні атомів Lu, так і зайнятті вакансій. Останнє ліквідує структурний дефект у вигляді вакансії та відповідну акцепторну зону. Екстремум на залежності $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за концентрації $x \approx 0.03$ є результатом двох конкуруючих процесів у структурі напівпровідника, пов'язаних із одночасним зайняттям у різних співвідношеннях атомами V кристалографічних позицій 4c та 4a.

Отже, структурні дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0-0.10$, вказують, що атоми V можуть одночасно у різних співвідношеннях займати різні кристалографічні позиції, генеруючи при цьому структурні дефекти донорної і/або акцепторної природи.

Наведені вище міркування стосовно змін у структурі твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ на основі поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ носять оціночний характер, оскільки точність рентгеноструктурних досліджень не дозволяє однозначно ідентифікувати причини цих змін. Представлені нижче результати дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, доповнять результати структурних досліджень, що дозволить моделювати кристалічну та електронну структури, максимально наближені до реального стану речовини.

III. Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

На рис. 2 наведено температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T, x))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0-0.10$. За усіх концентрацій $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ на температурних залежностях $\ln(\rho(1/T, x))$ та $\alpha(1/T, x)$ присутні високотемпературні активаційні ділянки (рис. 2). Це є свідченням того, що досліджені зразки є легованими та компенсованими напівпровідниками [14]. Наявність високотемпературної активації на залежностях $\ln(\rho(1/T, x))$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ вказує на розташування рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні ϵ_g . Для зразків з концентраціями $x = 0-0.07$ рівень Фермі ϵ_F лежить поблизу валентної зони ϵ_V , про що свідчать додатні значення коефіцієнта термо-ерс α за високих температур (рис. 2). За концентрацій $x > 0.07$ рівень Фермі ϵ_F перемістився до зони провідності ϵ_C ,

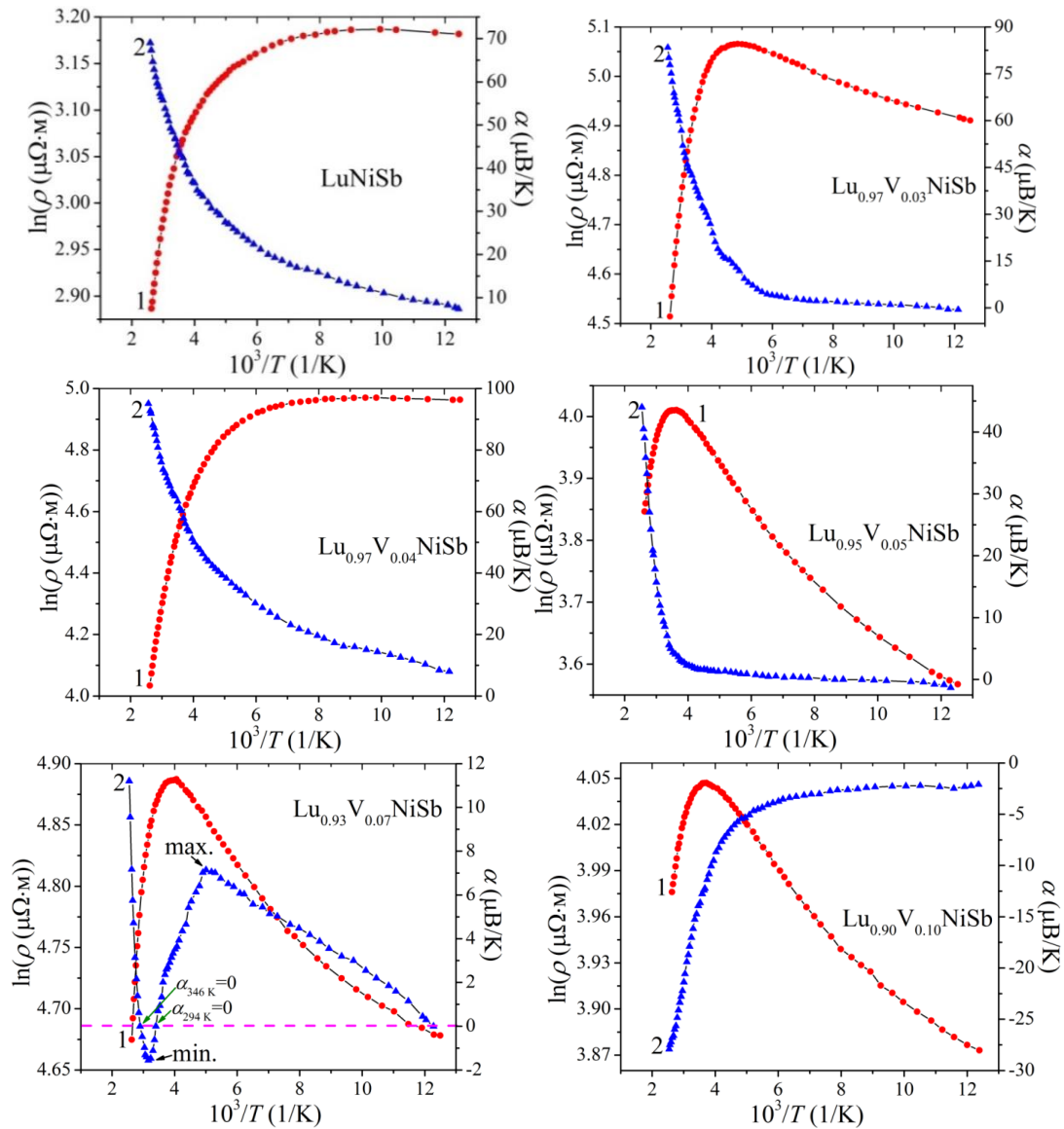


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T,x))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ (2) $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$.

на що вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс α за всіх температур.

Температурні залежності $\ln(\rho(1/T,x))$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (рис. 2) можна описати відомим виразом (1) [14]:

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

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ з рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V , а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність $\varepsilon_3^{\rho}(x)$ з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F .

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (рис. 2) описує формула (2) [15]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\varepsilon_1^{\alpha}}{k_B T} - \gamma + 1 \right) \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання. На основі формули (2) з високо- та низькотемпературних активаційних ділянок

залежності $\alpha(1/T,x)$ розраховано значення енергій активації $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ та $\varepsilon_3^{\alpha}(x)$. У роботі [12] встановлено, що значення енергій активації $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ та $\varepsilon_3^{\alpha}(x)$ пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації легованого та компенсованого напівпровідника. За амплітудою модуляції зон судять про ступінь компенсації напівпровідника.

Існування у зразках LuNiSb механізму стрибкової ε_3^{ρ} -провідності за низьких температур вказує на присутність у напівпровіднику значного числа іонізованих акцепторів (додатні значення коефіцієнта термо-ерс α) та компенсуючих донорів невідомого походження, що власне і забезпечує стрибки носіїв по локалізованих станах в околі енергії Фермі ε_F . При цьому рівень Фермі ε_F у LuNiSb знаходиться на відстані 10.2 меВ від рівня протікання валентної зони ε_V (рис. 3). У той же час особливістю температурних залежностей питомого електроопору $\ln(\rho(1/T,x))$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ для усіх легованих зразків ($x > 0$) є відсутність низькотемпературних активаційних ділянок, а значить і механізму стрибкової ε_3^{ρ} -

провідності. Можемо бачити, що у зразках $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x > 0$, за низьких температур значення питомого електроопору ρ збільшуються з ростом температури (рис. 2), що є характерним для металічного типу провідності.

У легованих та компенсованих напівпровідниках металізація низькотемпературної провідності свідчить про близькість енергії Фермі ε_F та рівня протікання зон неперервних енергій [14]. У випадку легованих зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0.01\text{--}0.07$, така енергетична близькість полегшує іонізацію акцепторів та появу значного числа вільних дірок валентної зони ε_V , що спричиняє перекриття хвильових функцій домішкових станів поблизу енергії Фермі ε_F . Використовуючи термінологію традиційного підходу для опису напівпровідників, перефразуємо сказане: акцепторна зона ε_A^2 , породжена дефектами при заміщенні атомів Ni на атоми V, перетинається з валентною зоною ε_V , утворюючи «хвіст», що веде до металізації провідності.

За вищих температур спостерігається активація дірок з рівня Фермі ε_F , який тепер фіксований іншою акцепторною зоною ε_A^1 , породженою вакансіями у структурі фази пів-Гейслера LuNiSb . Ця акцепторна зона розташована глибоко у забороненій зоні ε_g і високотемпературні активаційні ділянки $\ln(\rho(1/T, x))$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ відображають процес активації дірок саме з акцепторної зони ε_A^1 . І якщо у LuNiSb глибина залягання рівня Фермі ε_F відносно рівня протікання валентної зони ε_V становить ~ 10.2 меВ, то, наприклад, в напівпровіднику $\text{Lu}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{NiSb}$ – близько 45 меВ (рис. 3а).

З рис. 3а слідує, що на ділянці концентрацій $x = 0\text{--}0.03$ енергія активації дірок $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F на рівень протікання валентної зони ε_V збільшується практично лінійною. Це дозволяє визначити швидкість руху рівня Фермі ε_F від валентної зони ε_V , яка складає $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 16.4$ меВ/%V. За концентрацій $x \geq 0.07$ швидкість руху рівня Фермі ε_F тепер до рівня протікання зони провідності ε_C (від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс α) становить $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 6.1$ меВ/%V.

На температурній залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ напівпровідника $\text{Lu}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{NiSb}$ (рис. 2) проявилися дві акцепторні зони з різною глибиною залягання у забороненій зоні ε_g , а також донорна зона, існування яких ми припускали на основі результатів структурних досліджень. Ріст залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ у температурному діапазоні $T = 80\text{--}190$ К показує, що вже за низьких температур у напівпровіднику $\text{Lu}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{NiSb}$ генеруються донори. Наявність екстремуму (максимум) на залежності $\alpha(1/T, x)$ за температури $T \approx 190$ К вказує, що швидкість росту концентрації іонізованих донорів переважає швидкість збільшення концентрації іонізованих акцепторів. Очевидно, має місце виснаження акцепторної зони ε_A^1 , породженої вакансіями у структурі фази пів-Гейслера LuNiSb . Така динаміка росту концентрації іонізованих донорів приводить до зміни знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ за температури $T \approx 294$ К, а ріст від'ємних значень коефіцієнта термо-ерс в діапазоні $T = 294\text{--}316$ К

свідчить про зміну типу провідності напівпровідника, коли основними носіями стають вільні електрони. Мінімум на залежності $\alpha(1/T, x)$ за температури $T \approx 316$ К вказує на початок іонізації акцепторних станів ε_A^2 , породженій дефектами при заміщенні атомів Ni на атоми V та виснаження донорних станів. Повторна повна компенсація напівпровідника $\text{Lu}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{NiSb}$ відбувається за температури $T \approx 346$ К, коли має місце зміна знаку коефіцієнта термо-ерс з від'ємного на додатний. При цьому за температур $T > 346$ К дірки знову стають основними носіями струму.

Відсутність за низьких температур механізму стрибкової ε_3^p -провідності у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x > 0.07$, вказує на розташування рівня Фермі ε_F на відстані $k_B \cdot T$ від рівня протікання зони провідності ε_C (від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$). Це приводить до перекриття хвильових функцій домішкових станів поблизу енергії Фермі ε_F . У напівпровіднику $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x > 0.07$, з'являється висока концентрація вільних електронів через спрощену іонізацію генерованих донорів у результаті відповідних структурних перетворень.

Експериментальні дослідження магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ показали, що зразки як сполуки LuNiSb , так і твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за всіх концентрацій є парамагнетиками Паулі (рис. 3б). У цьому випадку зрозумілою є синхронність поведінки залежностей питомого опору $\rho(x, T)$ (рис. 4а), коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 4б) та магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (рис. 3б), пов'язаних зі зміною густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$.

Цікавою та інформативною є поведінка концентраційних залежностей питомого електроопору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за різних температур (рис. 4). Ріст питомого електроопору $\rho(x, T)$ на ділянці концентрацій $x = 0\text{--}0.03$ у напівпровіднику p -типу провідності є можливим лише за умови зменшенням концентрації вільних дірок. Такою причиною є генерування у напівпровіднику донорів, які захоплюють дірки. Це приводить до збільшення ступеню компенсації напівпровідника, на що вказує поведінка енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$, обчисленої з високотемпературних ділянок залежностей $\alpha(1/T, x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (рис. 3а, крива 2). Чим вищою є амплітуда модуляції зон неперервних енергій $\varepsilon_1^a(x)$, тим вищою є ступінь компенсації напівпровідника [14]. Можемо бачити, що на ділянці концентрацій $x = 0\text{--}0.03$ значення енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$ наростають, а причиною є поява донорів у напівпровіднику.

Результати електрокінетичних та енергетичних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ на ділянці концентрацій $x = 0\text{--}0.03$ узгоджуються та уточнюють висновки структурних досліджень. Так, при аналізі структурних характеристик $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ було встановлено, що ріст періоду елементарної комірки $a(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0\text{--}0.03$ може спричинити лише часткове зайняття атомами V позиції 4с. Оскільки у напівпровіднику при цьому генеруються донори, то атоми V на ділянці концентрацій $x = 0\text{--}0.03$ займають вакансії у позиції 4с (заміщення атомів Ni генерує акцептори). При цьому, як впливає з поведінки

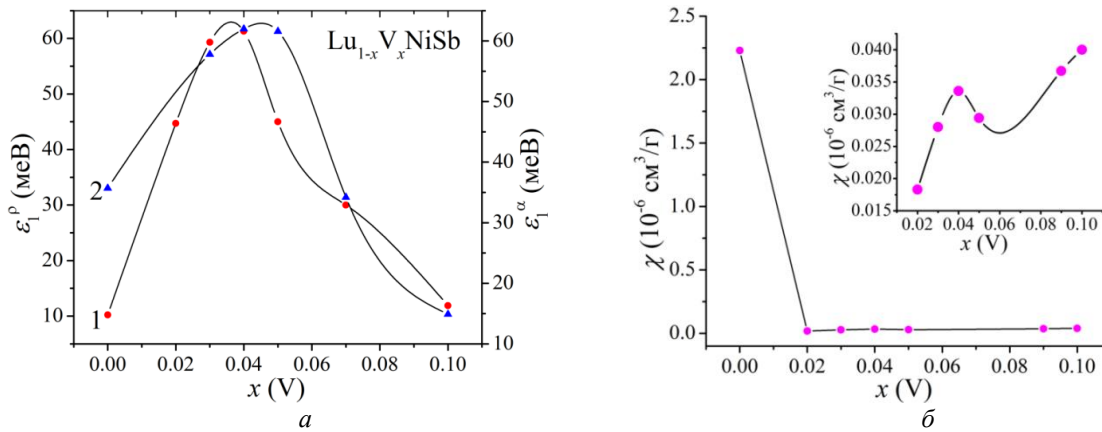


Рис. 3. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ (1) і $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (2) (а) та питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (б) $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$.

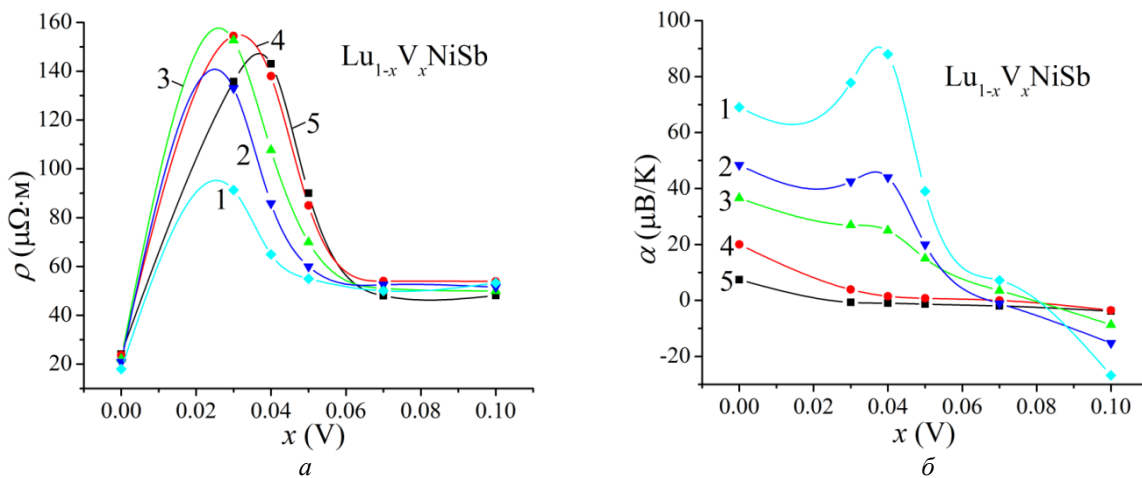


Рис. 4. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за різних температур: 1 – $T=380$ К; 2 – $T=300$ К; 3 – $T=250$ К; 4 – $T=160$; 5 – $T=80$ К.

коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$, концентрація акцепторів переважає концентрацію генерованих донорів.

За концентрації $x = 0.04$ та температурі $T=80$ К на залежності питомого електроопору $\rho(x, T)$ з'являється екстремум, який з ростом температури зміщується в область менших концентрацій атомів V. Поява екстремуму на залежності $\rho(x, T)$ є результатом зміни співвідношення наявних у напівпровіднику іонізованих акцепторів та донорів. Той факт, що з ростом температури максимум на залежності $\rho(x, T)$ зміщується в область менших концентрацій атомів V є зрозумілим, оскільки збільшення температури спрощує іонізацію акцепторів та донорів та зростання концентрації вільних носіїв. Можемо припустити, що за всіх температур у напівпровідниках $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x > 0.03$, з'являється така концентрація вільних носіїв обох типів, що навіть за умови незначного росту ступеню компенсації до $x \approx 0.05$ (рис. 3а, крива 2) сумарна провідність напівпровідників стрімко зростає і триває до концентрації $x = 0.07$.

Оскільки напівпровідник $\text{Lu}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{NiSb}$ одночасно містить значні концентрації електронів та дірок і є сильнолегованим та компенсованим, то зі збільшенням концентрації атомів V ($x > 0.07$) змінюється тип основних носіїв з дірок на електрони (рис. 3б), однак високі концентрації вільних

електронів забезпечують високу провідність, що мало впливає на зміну значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ за всіх температур (рис. 3а).

Отже, дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, підтверджують висновки структурних досліджень щодо одночасного зайняття атоми V у різних співвідношеннях кристалографічних позицій 4а та 4с, генеруючи при цьому структурні дефекти донорної і/або акцепторної природи. Розуміння механізму структурних перетворень у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ дозволить моделювати та отримувати термоелектричні матеріали з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Висновки

За результатами комплексного дослідження структурних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, отриманого уведенням до структури сполуки LuNiSb атомів V шляхом заміщення у кристалографічній позиції 4а атомів Lu, 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 $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ відповідні акцепторні та донорні зони. Встановлено механізм формування у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ двох акцепторних зон з різною глибиною залягання: дрібна акцепторна зона ε_A^2 , утворена дефектами при заміщенні у позиції 4с атомів Ni на V, та зона ε_A^1 , породжена вакансіями у структурі фази пів-Гейслера LuNiSb . Співвідношення концентрацій генерованих дефектів визначає положення рівня Фермі ε_F та механізми провідності. Досліджений твердий розчин $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Робота виконана у рамках гранту МОН України № 0121U109766.

Ромака В. – д.т.н., професор НУ «Львівська політехніка»;
Стадник Ю. – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;
Ромака Л. – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;
Демченко П. – пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;
Горинь А. – к.х.н., старший наук. сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;
Поплавський О. – доцент Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;
Пашкевич В. – к.т.н., доцент НУ «Львівська політехніка»;
Гаранюк П. – к.т.н., доцент НУ «Львівська політехніка».

- [1] K. Hartjes, W. Jeitschko, *Crystal structure and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides LnNiSb ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}-\text{Tm}, \text{Lu}$)*, J. Alloys Compd. 226, 81 (1995); [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01573-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01573-6).
- [2] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.Ya. Krayovskyy, L.P. Romaka, O.P. Guk, V.V. Romaka, M.M. Mykyuchuk, A.M. Horyn, *The latest heat-sensitive materials and temperature transducers*, Lviv Polytechnic Publishing House, Lviv (2020). ISBN 978-966-941-478-6. [in Ukrainian].
- [3] L.I. Anatyshchuk, *Thermoelements and thermoelectric devices*. Reference book, Naukova dumka, Kyiv (1979). [in Russian].
- [4] I.Karla, J. Pierre, R.V. Skolozdra, *Physical properties and giant magnetoresistance in RNiSb compounds*, J. Alloys Compd, 265, 42 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2).
- [5] V.V. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, P. Rogl, Yu. Stadnyk, N. Melnychenko, M. Orlovskyy, V. Krayovskyy, *Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in Gd-Ni-Sb and Lu-Ni-Sb ternary systems*, J. Solid State Chem, 239, 145 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.029>.
- [6] V.V. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk, *Experimental and theoretical investigation of the Y-Ni-Sb and Tm-Ni-Sb systems*, J. Alloys Compd., 855, 157334 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157334>.
- [7] Yu. Stadnyk, L. Romaka, V. A. Romaka, A. Horyn, V. Krayovskii, P. Klyzub, M. Rokomanuk, *Study of semiconducting thermoelectric material $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$* , Coll. Abs. XXII Int. Seminar Phys. Chem. Solids. June 17-19, 2020, Lviv, Ukraine. – 2020. – P. 35.
- [8] Yu.V., Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, V.V. Romaka, M.V. Rokomanuk, V.Z. Pashkevych, *Study of semiconducting thermoelectric material $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$* , Coll. Abs. XVIII Int. Freik Conf. Phys., Technol. Thin Films and Nanosystems. October 11-16, 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – 2021. – P. 88.
- [9] Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, V. Pashkevych, M Rokomanuk, *Experimental studies of thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$* , Proc. II Intern. Scientific Conference «Current Problems of Chemistry, Materials Science and Ecology», Lutsk, Ukraine, 1-3 June 2022, p. 84-86.
- [10] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, V.Z. Pashkevych, V.V. Romaka, A.M. Horyn, P.Yu. Demchenko, *Study of structural, thermodynamic, energy, kinetic and magnetic properties of thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$* , J. Thermoelectricity, 1, 32 (2021); http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_01_en.pdf.
- [11] V.A. Romaka, Yu. V. Stadnyk, L. P. Romaka, A. M. Horyn, V. Z. Pashkevych, M.V. Rokomanuk, *Features of structural, thermodynamic, energetic, kinetic and magnetic characteristic of $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ solid solution*, Coll. Abs. XVIII Int. Freik Conf. Phys., Technol. Thin Films and Nanosystems. October 11-16, 2021, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – 2021. – P. 87.
- [12] V.A. Romaka, E.K. Hlil, Ya.V. Skolozdra, P. Rogl, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, and A.M. Goryn, *Features of the Mechanisms of Generation and “Healing” of Structural Defects in the Heavily Doped Intermetallic Semiconductor $n\text{-ZrNiSn}$* , Semiconductors, 43, 1115 (2009); <https://doi.org/10.1134/S1063782609090024>.
- [13] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis*, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378, 118 (2001); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.
- [14] B.I. Shklovskii and A.L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1984); <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>.
- [15] N.F. Mott and E.A. Davis, *Electron processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).

V.A. Romaka¹, Yu. Stadnyk², L. Romaka², P. Demchenko², A. Horyn²,
O. Poplavskiy³, V. Pashkevych¹, P. Haraniuk¹

Peculiarities of structural, electrokinetic, energetic, and magnetic properties semiconductive solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

¹National University "Lvivska Politechnika", Lviv, Ukraine, volodymyr.romaka@gmail.com;

²Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, lyubov.romaka@gmail.com;

³Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine

The structural, electrokinetic, energetic, and magnetic properties of the new semiconductive solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, were studied. It was shown that V atoms could simultaneously occupy different crystallographic positions in different ratios, generating structural defects of acceptor and donor nature. This creates corresponding acceptor and donor bands in the bandgap ϵ_g of $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$. The mechanism of the formation of two acceptor bands with different depths of occurrence has been established: a small acceptor band ϵ_{A^2} , formed by defects due to the substitution of Ni atoms by V ones in the 4c position, and band ϵ_{A^1} , generated by vacancies in the LuNiSb structure. The ratio of the concentrations of generated defects determines the position of the Fermi level ϵ_F and the conduction mechanisms. The investigated solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ is a promising thermoelectric material.

Keywords: semiconductor, electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level.