

В.В. РОМАКА,¹ В.А. РОМАКА,² Ю.В. СТАДНИК,³ Л.П. РОМАКА,³
А.М. ГОРИНЬ,³ П.Ю. ДЕМЧЕНКО,³ В.З. ПАШКЕВИЧ²

¹ Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW)
(Helmholtzstraße 20, 01069 Dresden, Germany; e-mail: v.romaka@ifw-dresden.de)

² Національний університет “Львівська політехніка”

(Вул. С. Бандери, 12, Львів 79013)

³ Львівський національний університет імені Івана Франка

(Вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів 79005)

МЕХАНІЗМИ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ У НАПІВПРОВІДНИКУ $Tm_{1-x}V_xNiSb$

УДК 539

Досліджено структурні, термодинамічні, кінетичні та енергетичні властивості напівпровідників $Tm_{1-x}V_xNiSb$ з $0 \leq x \leq 0,10$ в інтервалі температур $T = 80-400$ К. Проведене дослідження показує, що кристалічна структура $TmNiSb$ ($x = 0$) є неупорядкованою і містить до 2% вакансій у кристалографічній позиції 4a атомів Tm , які з ростом x до $x = 0,03$ поступово заповнюються атомами V ; подальше збільшення x супроводжується заміщенням атомів Tm атомами V . Експериментально встановлено механізм формування двох сортів акцепторних станів з різною глибиною залягання: мілких акцепторів, породжених вакансіями у структурі p - $TmNiSb$, та глибоких акцепторів, утворених вакансіями у кристалографічній позиції 4c атомів Ni , які відповідають області гомогенності сполуки $Tm_xNi_{1-x}Sb$, типовій для інших фаз $RNiSb$. Результати моделювання в рамках теорії функціонала густини, включно із енергією основного стану, розподілом густини електронних станів і зонною структурою $Tm_{1-x}V_xNiSb$, узгоджуються з результатами експериментальних досліджень.

Ключові слова: напівгойслерівські фази, рівень Фермі, електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоелектрорушійної сили.

1. Вступ

Напівгойслерівські фази є перспективним класом термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1–4]. Особливе місце займають еквіатомні інтерметаліди $RNiSb$ [5], які можуть кристалізувати-

ся у структури різних типів залежно від рідкісноземельного елементу R . Антимоніди $RNiSb$ з $R = Ce, Pr, Nd$, та Sm кристалізуються зі структурою типів AlB_2 або $ZrBeSi$ і характеризуються металевим типом провідності [5, 6]. Сполуки $RNiSb$ з рідкісноземельними елементами підгрупи ітрію кристалізуються з кубічною структурою $MgAgAs$ (просторова група $F-43m$) [5]. Антимоніди $RNiSb$ ($R = Y, Gd-Lu$), як найбільш репрезентативні з напівгойслерівських фаз, демонструють напівпровідникову поведінку (вузькозонні напівпровідники) [6,7]. Вони можуть бути основою для створення нових перспективних термоелектричних або магнітних матеріалів.

Цитування: Ромака В.В., Ромака В.А., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Горинь А.М., Демченко П.Ю., Пашкевич В.З. Механізми електропровідності у напівпровіднику $Tm_{1-x}V_xNiSb$. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 12, 942 (2024).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Наше дослідження потрійних систем $\{Y, Gd, Tm, Lu\}-Ni-Sb$ [8, 9] виявило ефекти розупорядкування в кристалічній структурі напівгойслерівських фаз $RNiSb$ з нестачею атомів Ni . Ці структурні дефекти в напівпровідниках $RNiSb$ спричиняють генерацію дефектів донорної та/або акцепторної природи в кристалічній структурі; тож в забороненій зоні виникають відповідні енергетичні стани. Це відкриває можливість оптимізації значень питомої електропровідності $\sigma(T)$, коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$, і теплопровідності $\kappa(T)$ для досягнення максимальних значень термоелектричного Q -фактора $Z(T)$ [1].

Попередні дослідження споріднених напівпровідникових матеріалів – зокрема $Lu_{1-x}V_xNiSb$ [10], $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ [11,12], $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ [13], $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ [14], і $Er_{1-x}Sc_xNiSb$ [15] – виявили неупорядкованість кристалічної структури $RNiSb$. Модель кристалічної структури сполук $p-LuNiSb$ містить вакансії в позиції $4a$ атомів Lu і позиції $4c$ атомів Ni , які генерують дефекти акцепторної природи та відповідні акцепторні стани в забороненій зоні. Ізовалентне заміщення атомів Sc на Lu в $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ породжує дефекти нейтральної природи, тоді як заміщення Zr на Lu – дефекти донорної природи (Zr має більше d -електронів). У твердому розчині $Lu_{1-x}V_xNiSb$ генеруються структурні дефекти акцепторної та донорної природи.

Термодинамічне моделювання твердих розчинів $Lu_{1-x}V_xNiSb$ [10], $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ [12] і $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ [14] показало, що ентропія конфігурації відіграє вирішальну роль у її стабілізації за високих температур. Автори роботи [16] досліджували неперервний ряд твердих розчинів $Tm_{1-x}Sc_xNiSb$ між сполуками $TmNiSb$ і $ScNiSb$ (обидві типу $MgAgAs$). Цитовані автори показали, що зміни у хімічному складі значно знижують теплопровідність, що призводить до значного підвищення термоелектричної добротності. У цьому контексті видається цікавим вивчення ефекту легування $p-TmNiSb$ атомами V у твердому розчині $Tm_{1-x}V_xNiSb$, оскільки це повинно генерувати структурні дефекти донорної природи (V має більше d -електронів, ніж Tm). Результати, отримані для структурних, термодинамічних і транспортних властивостей, разом з відповідними енергетичними характеристиками для $Tm_{1-x}V_xNiSb$ ($0 \leq x \leq 0,10$), дозволяють зрозуміти природу де-

фектів вихідного $p-TmNiSb$ та механізм легування, що зробить передбачуваним процес оптимізації характеристик цього та споріднених термоелектричних матеріалів.

2. Експериментальна частина

Синтез зразків твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$ з $0 \leq x \leq 0,10$ здійснювали прямим дуговим плавленням складових металів (тулій, чистота 99,9 мас.%; ванадій, чистота 99,9 мас.%; нікель, чистота 99,99 мас.%; та сурма, чистота 99,999 мас.%) у захисній атмосфері аргону, за допомогою неплавкого вольфрамового електроду, на охолоджуваному водою мідному поді, та зі зливком Ti у ролі геттера. Для компенсації втрат сурми на випаровування під час дугового плавлення, додавався надлишок Sb у 3–5 мас.% залежно від складу розчину. Для кращої однорідності сплави двічі переплавляли. Після плавлення загальна втрата ваги сплавів була, як правило, менше 1 мас.%. Розплавлені дугою злитки поміщали в вакуумовані кварцові ампули, відпалювали при 1073 K протягом 700 год і, нарешті, загартувували в холодній воді, не розбиваючи ампулу.

Для фазового аналізу (ідентифікації утворених фаз) використовувався метод порошкової рентгеноструктурної дифракції (РСД) з застосуванням порошкових дифрактометрів STOE STADI P з випромінюванням $CuK\alpha 1$ та ДРОН-4.0 з випромінюванням $FeK\alpha$. Елементний і фазовий склади отриманих зразків досліджувалися за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням скануючого мікроскопа TESKAN VEGA 3 LMU із системою Link EDX, що працює при 20 кВ і 60 мА. Кількісний електронно-зондовий мікроаналіз (ЕЗМА) проводився з використанням енергодисперсійного рентгенівського аналізатора з чистими елементами в якості стандартів.

Дані для уточнення кристалічної структури отримані при кімнатній температурі за допомогою порошкового дифрактометра STOE STADI P ($CuK\alpha 1$ випромінювання, графітовий монохроматор). Уточнення методом Рітвельда виконувалось за допомогою програмного пакету FullProf Suite [17].

Для вимірювання транспортних властивостей зразки виготовлялися у формі паралелепіпеда ($\sim 1 \times 1 \times 4$ мм³), вирізаного методом іскрової ерозії з полікристалічних зразків. Температурна та

концентраційна залежності питомого електроопору ρ вимірювалися в інтервалі температур $T = 80\text{--}400$ К за допомогою двозондового методу, що широко застосовується в даній галузі. Вимірювання коефіцієнта термо-ерс α проводилися стандартним диференціальним методом з використанням чистої міді як еталонного матеріалу в тому ж діапазоні температур.

Розрахунки в рамках теорії функціонала густини (DFT) проводилися за допомогою програмного пакету Vienna Ab initio Simulation Package VASP v.5.4.4 [18] з потенціалами типу PAW [19]. Використовувався обмінно-кореляційний функціонал Пердю–Барка–Енцгергофа в узагальненому градієнтному наближенні (УГН) [20] з $11 \times 11 \times 11$ набором k -точок Монкхорста–Пека [21]. Відсікання плоскої хвилі здійснювалось на 400 eV у всіх розрахунках. Для кристалічних структур зі змішаним розміщенням використовувався підхід суперкомірки. У цьому випадку симетрія ґратки зменшувалася, і всі окремі розподіли атомів генерувалися з використанням комбінаторного підходу [22]. Параметри ґратки для таких структур були оптимізовані шляхом варіювання об'єму ґратки і його наступним доведенням до універсального рівняння стану [23]. Додаткові розрахунки розподілу густини станів при низьких концентраціях ванадію виконувалися з використанням методу KKR-CPA (програма AkaiKKR [24]) у наближенні локальної густини (НЛГ) [25] для отримання кращої збіжності.

3. Результати та їх обговорення

3.1. Кристалічна структура, її склад і термодинаміка

Порошкові дифрактограми відпалених зразків твердого розчину $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) були проіндексовані в структурному типі MgAgAs (рис. 1, *a*). На деяких порошкових дифрактограмах спостерігалось розширення рефлексів, особливо при великих кутах дифракції 2θ . Це може свідчити або про малість області гомогенності вихідної фази TmNiSb (що, втім, не спостерігалось при дослідженні фазової діаграми в роботі [9]), або про одночасну присутність легованих і нелегованих кристалітів. Подальший СЕМ/EDX аналіз (рис. 1, *a*) виявив наявність залишкових кількостей або осадів однієї з наступних фаз (в залежності від концентрації V у твердому розчи-

ні), які не були виявлені дифракційним методом порошкової РД: Ni_2V (СТ MoPt_2) або TmSb (СТ NaCl). Максимальна розчинність ванадію, отримана за допомогою EDX, відповідає складу $\text{Tm}_{0,96(1)}\text{V}_{0,04(1)}\text{NiSb}$. Параметр ґратки a спочатку зростає при збільшенні вмісту V до $x(V) = 0,03$ (рис. 1, *b*), а потім поступово зменшується при $x(V) > 0,03$, що дає яскраво виражений максимум. Подібна поведінка спостерігалася для сполук $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ [10] (див. вставку на рис. 1, *b*), $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ [11] і $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ [13].

Для з'ясування питання щодо розчинності V в TmNiSb , ми виконали термодинамічне моделювання (методом PAW) упорядкованого твердого розчину $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ при наступних вмістах ванадію: $x = 0$ (звичайна комірка $1 \times 1 \times 1$), 0,03125 (суперкомірка $2 \times 2 \times 2$), 0,0625 (суперкомірка $2 \times 2 \times 1$), 0,125 (суперкомірка $2 \times 1 \times 1$) і 1 (гіпотетична сполука VNiSb , умовна комірка $1 \times 1 \times 1$). Усі можливі перестановки у розподілі Tm/V створювалися за допомогою комбінаторного підходу [22]. Ручна оптимізація геометрії була виконана для всіх комбінацій кожної дослідженої концентрації шляхом достосування загальної енергії та об'єму ґратки до універсального рівняння стану [23].

Розрахована ентальпія змішування виявилася позитивною для всіх вмістів ванадію і досягла значення $+18,5$ меВ/атом при $x = 0,0625$, що означає відсутність розчинності при низьких температурах. Однак введення конфігураційної ентропії змішування перевищує позитивну ентальпію змішування вже при $T = 870$ К, що дає негативний мінімум енергії змішування Гіббса ΔG_{mix} (рис. 2, *a*), який дрейфує від $x = 0,03$ при $T = 870$ К до $x = 0,04$ при $T = 1070$ К, і досягає $x = 0,05$ при $T = 1270$ К, що узгоджується з експериментальними результатами.

Незважаючи на те, що концентраційні залежності параметра ґратки, розраховані за допомогою методів KKR-CPA та PAW, демонструють тенденції зменшення (рис. 2, *b*) завдяки різниці між атомними радіусами Tm ($r = 0,174$ нм) та V ($r = 0,134$ нм), вони відрізняються від експериментальних, зокрема, в області $0 \leq x \leq 0,03$, що свідчить про більш складний механізм легування, ніж просте заміщення Tm на V в позиції 4a. Згідно з структурною моделлю неупорядкованого LuNiSb [12], суміш атомів Tm і вакансій займає позицію 4a, а суміш Ni атомів і вакансій – позицію 4c. Можна

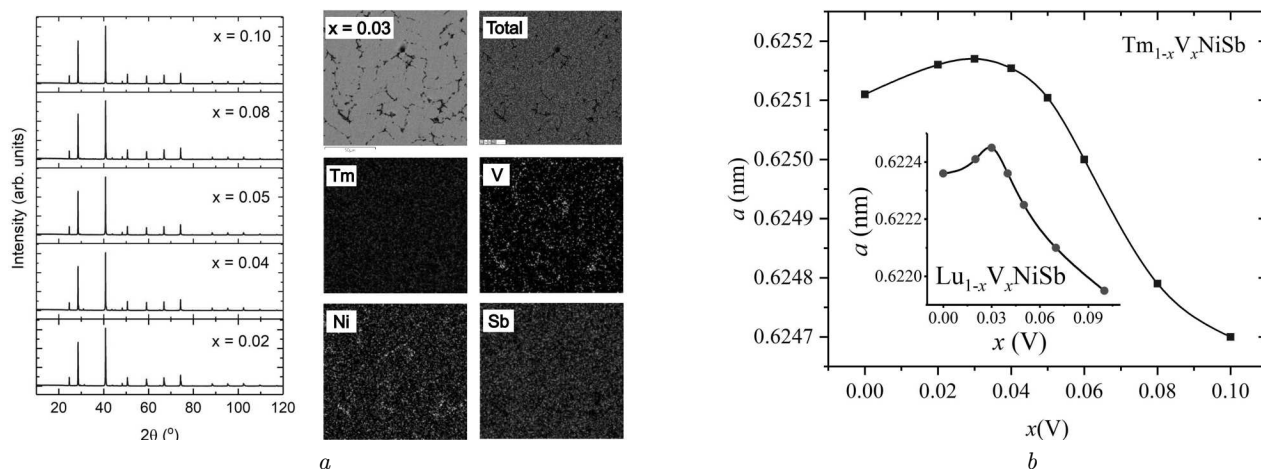


Рис. 1. Експериментальні порошкові дифрактограми зразків $Tm_{1-x}V_xNiSb$, з EDX картуванням сплаву $Tm_{0.97}V_{0.03}$ (a). Параметри елементарної комірки $a(x)$ для $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (b). На вставці: залежність $a(x)$ для $Lu_{1-x}V_xNiSb$ [10]

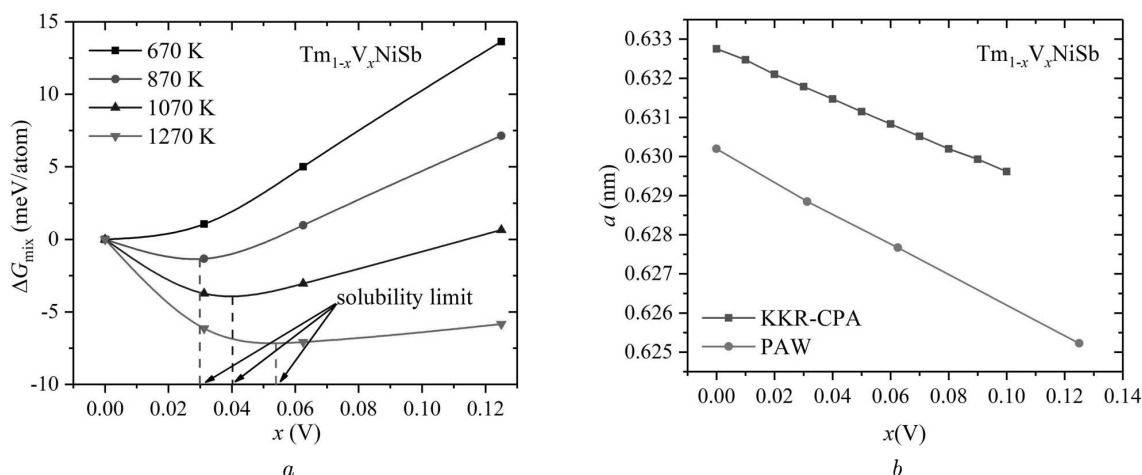


Рис. 2. Розрахована енергія змішування Гіббса $\Delta G_{mix}(x)$ при різних температурах (a). Залежності параметра елементарної комірки $a(x)$ у $Tm_{1-x}V_xNiSb$, змодельовані за допомогою методів KKR-CPA і PAW (b)

припустити, що збільшення параметра елементарної комірки $a(x)$ у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ при рості вмісту V до $x = 0,03$ могло бути спричинене поступовим заміщенням Tm на V та одночасною ліквідацією вакансій в позиції 4a. При вищих вмістах V відбувається лише заміна атомів Tm на V. Вакансії в позиції Ni 4c спостерігалися експериментально в чистій фазі $YNiSb$ [9] з їх подальшим підтвердженням термодинамічними розрахунками. Але ці вакансії не впливають на положення рівня Фермі. Натомість вони розширюють хвости валентної зони та зменшують ефективну енергетичну щільну. Оскільки вакансії в позиції Ni 4c залежать від складу сполуки всередині області однорідно-

сті, ми, задля спрощення нашої структурної моделі, припустимо, що атоми Ni повністю займають цю позицію.

Ми використали цей механізм заміщення для модельного розрахунку середнього атомного радіуса в позиції 4a та кількості електронів на атом (рис. 3). Отримані результати показують, що при вмісті V $x \approx 0,14$ середня кількість електронів на атом дорівнює 3,0, що відповідає умові повністю компенсованого напівпровідника, тобто коли рівень Фермі ϵ_F лежить посередині забороненої зони ϵ_g . Середній атомний радіус зростає при збільшенні вмісту V до $x \approx 0,03$, коли всі вакансії заповнюються атомами V. При вищих вмістах V,

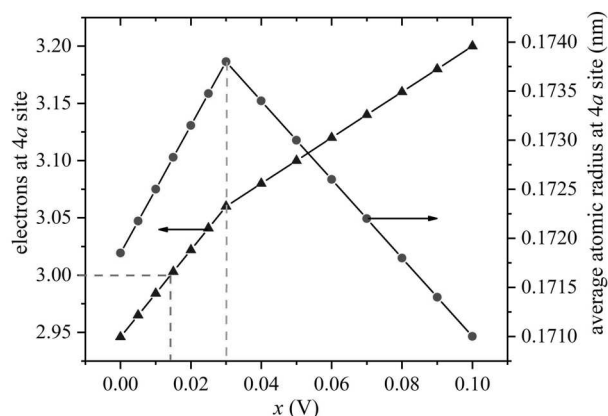


Рис. 3. Вплив одночасного заміщення атомів Тм і вакансій в позиції 4а на атоми V у неупорядкованій структурі $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ на кількість валентних електронів, що припадають на один атом, і середній атомний радіус

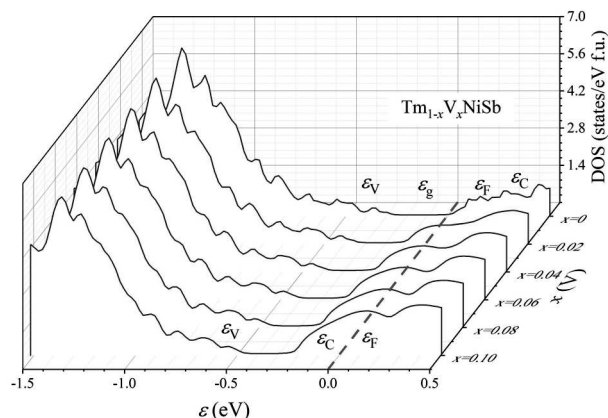


Рис. 4. Розподіл густини електронних станів у $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (метод KKR-CPA) для $0 \leq x \leq 0.1$. Рівень Фермі зсунуто до 0 eV

$x > 0.03$, він зменшується винятково завдяки заміщенню атомів Тм на V. Цей результат узгоджується з x -залежністю параметра ґратки a (рис. 1, b) і якісно відтворює його поведінку.

3.2. DFT моделювання

DFT моделювання було виконано для двох моделей твердого розчину $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$: впорядкованої, де атоми Тм у повністю зайнятій позиції 4а заміщені винятково на V, та спрощеної (без урахування вакансій на позиції Ni 4с) неупорядкованої, де атоми V поступово заміщають вакансії та атоми Тм в позиції 4а.

Розрахований методом KKR-CPA розподіл повної електронної густини станів в упорядкованому

розчині $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (рис. 4), свідчить про дрейф рівня Фермі з забороненої зони у бік зони провідності при збільшенні вмісту ванадію. Таке заміщення породжує в $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ структурні дефекти донорної природи та відповідні донорні стани в забороненій зоні (ε_g), зменшуючи її ефективну ширину.

Щоб краще розглянути внесок компонентів твердого розчину $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ у густину станів, ми розрахували загальний і частковий розподіли DOS у чистому TmNiSb і заміщеному $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ методом PAW (рис. 5). Результати узгоджуються з результатами моделювання методом KKR-CPA та показують сильний вплив V-станів на рівні Фермі в зоні провідності для V-легованого TmNiSb , передбачаючи зміну характеру провідності від p - до n -типу. Відповідні зонні структури для TmNiSb і $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ представлені на рис. 6 і показують рівень Фермі всередині зони провідності для легованого напівпровідника TmNiSb . Завдяки зниженню симетрії ґратки під час легування, спричиненого примітивною тетрагональною суперкоміркою $2 \times 1 \times 1$, позначення точок симетрії відрізняється від позначень для ГЦК TmNiSb .

При використанні впорядкованої моделі кристалічної структури $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, можна було б очікувати зникнення областей активації з температурних залежностей питомого електроопору, який стає низьким і визначається розсіюванням домінуючих носіїв заряду (електронів). З ростом вмісту V, при наближенні рівня Фермі до зони провідності і збільшенні щільності станів на рівні Фермі, коефіцієнт термо-ерс повинен ставати від'ємним.

Вплив заміщення Тм на V на хімічний зв'язок оцінювали шляхом аналізу функції локалізації електронів (ELF) в $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ (рис. 7), розрахованої методом PAW. Ізоповерхня для значення $\text{ELF} = 0.375$ свідчить про сильну локалізацію між атомами V і Ni, а також про її відсутність між атомами Тм і Ni. Тим не менш, невелика ізо-ELF поверхня також може спостерігатися навколо атомів Тм у напрямку чотирьох вакантних пустот на позиції 4d.

Пружні властивості чистого TmNiSb і легованого $\text{Tm}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{NiSb}$ були розраховані за допомогою методу PAW після повної релаксації геометрії обох структур. Із введенням V, об'ємний модуль

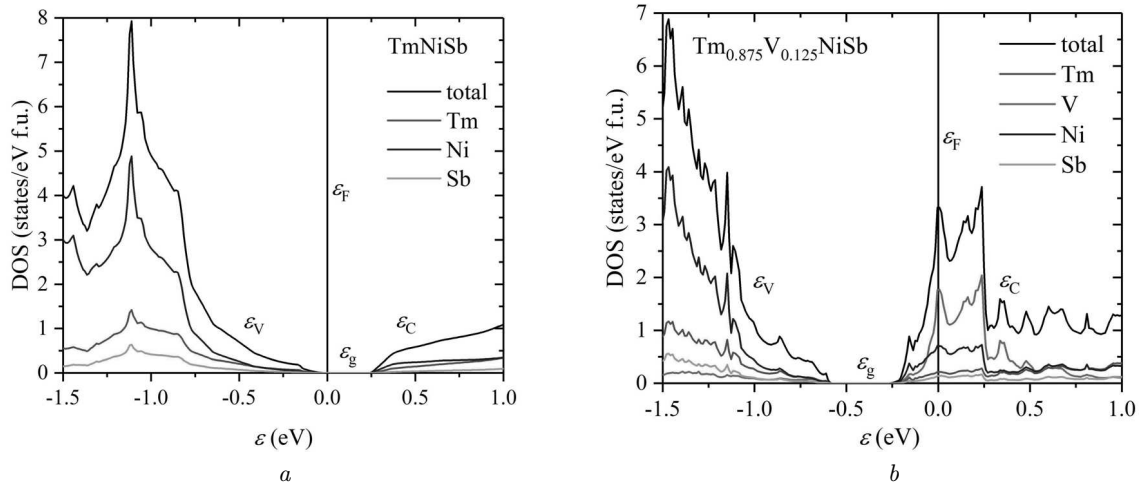


Рис. 5. Розподіл густини електронних станів у впорядкованих $TmNiSb$ (a) і $Tm_{0,875}V_{0,125}NiSb$ (b) (PAW метод). Рівень Фермі зсунуто до 0 eV

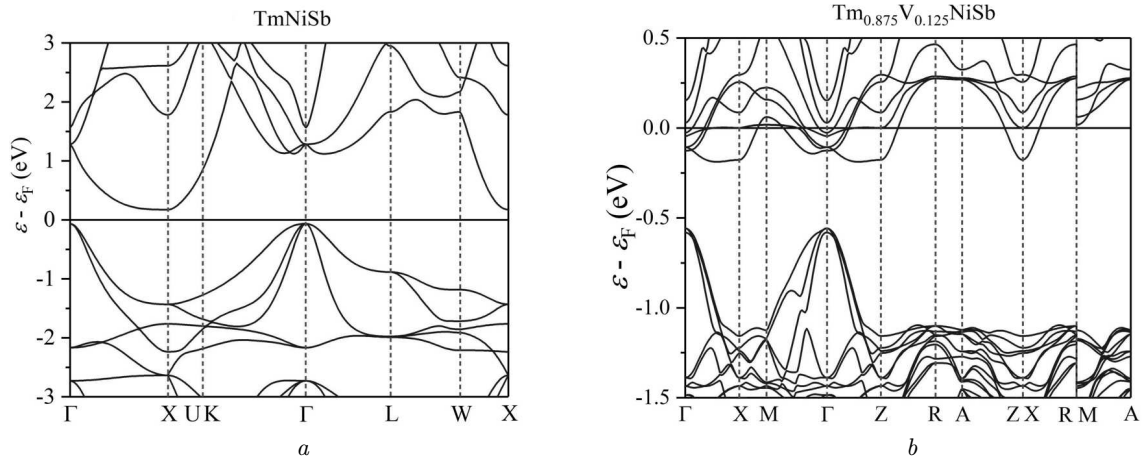


Рис. 6. Зонні структури (метод PAW) у впорядкованих $TmNiSb$ (a) і $Tm_{0,875}V_{0,125}NiSb$ (b)

пружності B збільшується з 94,8 до 96,2 ГПа, модуль Юнга E зменшується з 148,0 до 141,9 ГПа, модуль зсуву G зменшується з 59,7 до 56,6 ГПа, а коефіцієнт Пуассона ν збільшується з 0,240 до 0,254. Значення співвідношення П'ю B/G для чистих (1,59) і заміщених (1,70) матеріалів вказують на зниження їх крихкості, яка втім залишається в межах $< 1,75$. Це безпосередньо відтворює твердість за Віккерсом, яка падає з 9,648 ГПа для $TmNiSb$ до 8,315 ГПа для $Tm_{0,875}V_{0,125}NiSb$. Розрахована температура Дебая дещо знижується при легуванні: від 304,4 до 301,7 К.

DFT моделювання для неупорядкованої моделі твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$ було виконано за

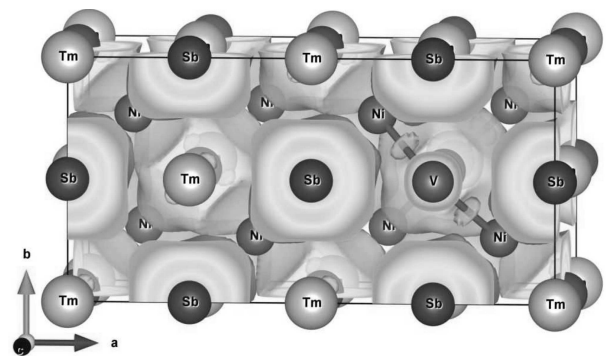


Рис. 7. Ізоповерхня $ELF = 0,375$ функції локалізації електронів у $2 \times 1 \times 1$ -суперкомірці $Tm_{0,875}V_{0,125}NiSb$ (метод PAW)

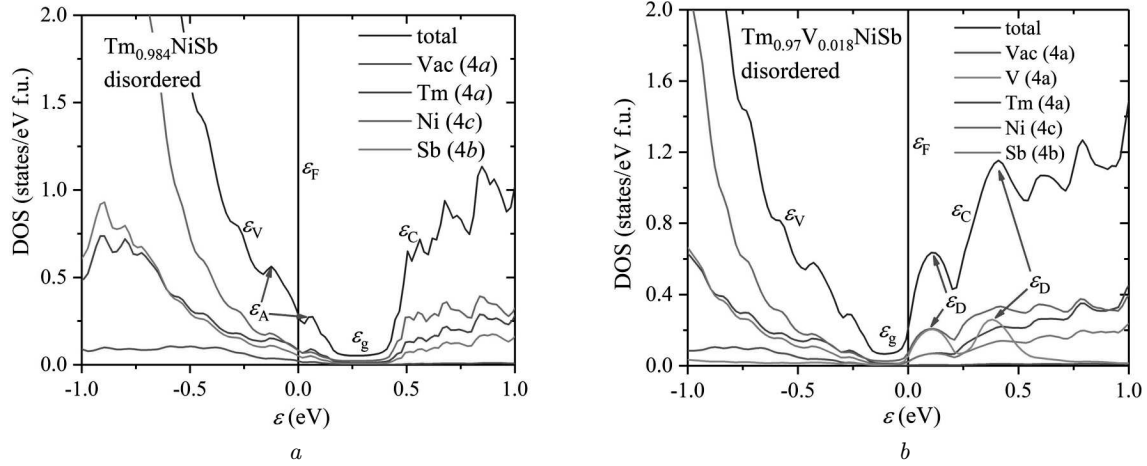


Рис. 8. Розподіли щільності електронних станів (метод KKR-CPA) у $\text{Tm}_{0,984}\text{NiSb}$ (a) і $\text{Tm}_{0,97}\text{V}_{0,018}\text{NiSb}$ (b) з неупорядкованими кристалічними структурами. Рівень Фермі зсунуто до 0 eV

допомогою методу KKR-CPA та в рамках підходу, описаного в роботі [26]. Розподіл густини електронних станів у $\text{Tm}_{0,984}\text{NiSb}$ (рис. 8, a) з деякими вакансіями на позиції Tm 4a свідчить про утворення акцепторних станів (ε_A), які перекриваються з краєм валентної зони (ε_V), утворюючи хвіст зони (рис. 8, a). За таких обставин рівень Фермі (ε_F) знаходиться в хвості валентної зони (ε_V), а дірки стають основними носіями заряду. Розрахунок DOS для неупорядкованої структури $\text{Tm}_{0,97}\text{V}_{0,018}\text{NiSb}$ показав, що атоми V у позиції 4a утворюють структурні дефекти донорної природи і що донорні стани двох типів (ε_D) з'являються в забороненій зоні. Ці стани мають найбільший вплив на загальну густину станів та електропровідність напівпровідника $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ (рис. 8, b). Можна очікувати на перехід від *p*- до *n*-типу провідності і, як наслідок, на зміну коефіцієнта термо-ерс від позитивного до негативного, що має відбуватися при $x(\text{V}) \approx 0,02$.

3.3. Електротранспортні властивості

Залежності питомого опору ρ і коефіцієнта термо-ерс α для напівпровідників $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ з $0 \leq x \leq 0,06$ від температури T та вмісту ванадію x , зображено на рис. 9 і 10, відповідно.

Наведені на рис. 9 залежності $\ln(\rho(1/T))$ і $\alpha(1/T)$ характерні для легованих і компенсованих напівпровідників з високо- і низькотемпературними областями активації, що вказує на наявність кількох механізмів електропровідності [27]. Залежність $\ln(\rho(1/T))$ описується за допомогою відомого співвідношення [27]

жність $\ln(\rho(1/T))$ описується за допомогою відомого співвідношення [27]

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

де перший доданок описує активацію носіїв заряду ε_1^p з рівня Фермі ε_F в зону неперервних енергій, а другий – низькотемпературну стрибкову провідність ε_3^p з енергіями, близькими до енергії Фермі ε_F . ρ_1^{-1} , ρ_3^{-1} , k_B . Температурна залежність коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ описується формулою [28]

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

де γ – це параметр, що залежить від природи механізмів розсіювання. Відповідно до формули (2) значення енергій активації ε_1^α та ε_3^α розраховувалися з високо- та низькотемпературних інтервалів залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$, бо вони пропорційні амплітудам модуляції неперервної смуги енергій і дрібномасштабних флуктуацій, відповідно [29]: чим вище ступінь компенсації, тим більша амплітуда модуляції смуг ε_1^α . Виявилось, що в напівпровіднику *p*- TmNiSb рівень Фермі ε_F лежить на відстані $\varepsilon_1^p = 53,4$ меВ від вершини валентної зони ε_V , а амплітуда модуляції енергій у неперервній зоні дорівнює $\varepsilon_1^\alpha = 70,9$ меВ (рис. 11, a). Зауважимо, що цей результат близький до отриманого раніше в роботі [9].

Залежності питомого опору $\rho(x, T)$ і коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ для $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ від вмісту

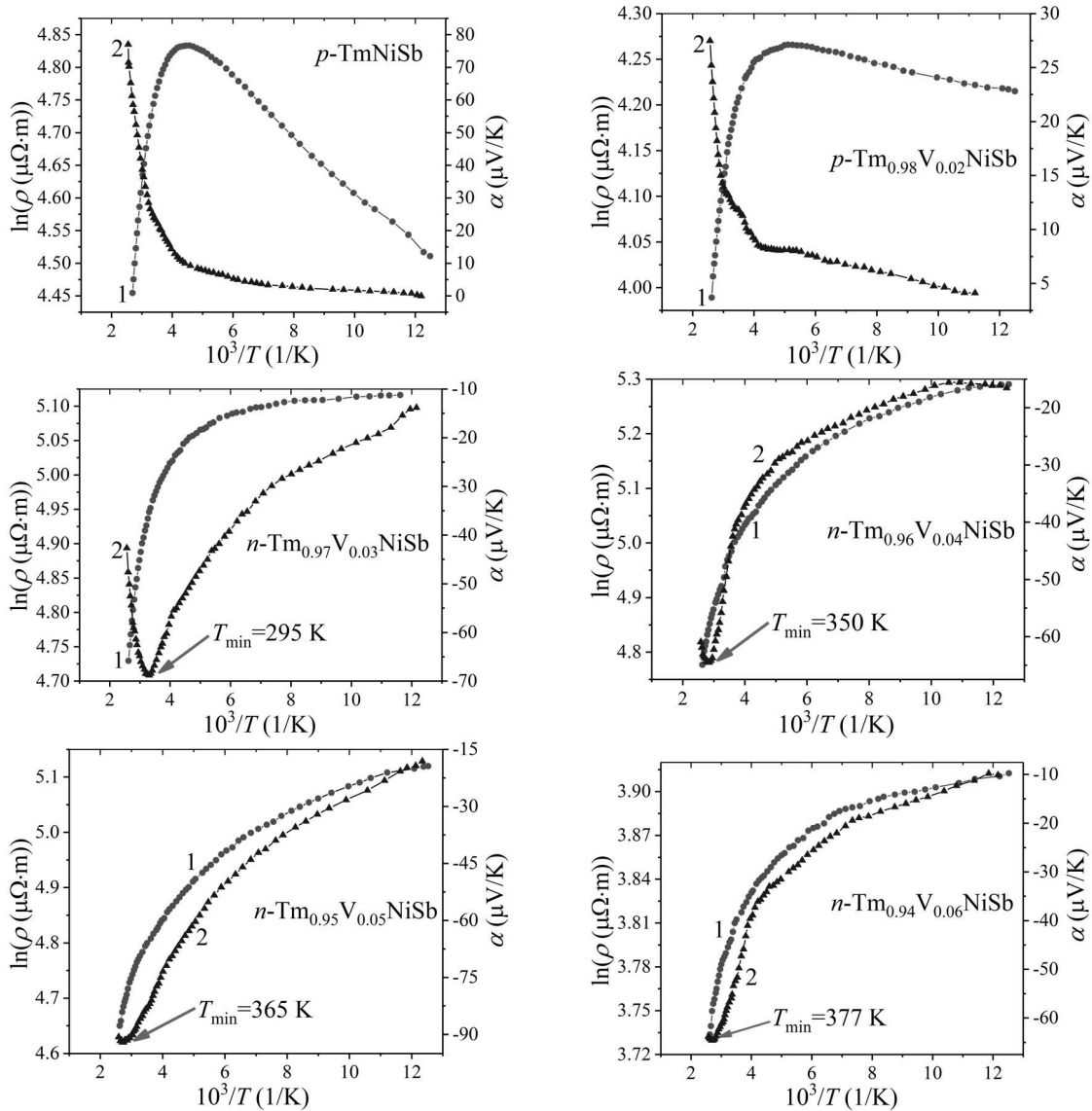


Рис. 9. Температурні залежності питомого опору, $\ln(\rho(1/T, x))$ [рівняння (1)], та коефіцієнта термо-ерс, $\alpha(1/T, x)$ [рівняння(2)], у $Tm_{1-x}V_xNiSb$

ванадію x в інтервалі $0 \leq x \leq 0,06$ (рис. 10), не є лінійними, що відтворює складні зміни у кристалічній та зонній структурах цієї сполуки. Таким чином, легування p - $TmNiSb$ до найменшого використаного в експерименті вмісту атомів V приводить до зменшення питомого опору $\rho(x, T)$ в діапазоні $0 \leq x \leq 0,02$ при всіх досліджуваних температурах; наприклад, при температурі $T = 80$ K від $\rho = 91,1$ мкОм·м (при $x = 0$) до $\rho = 67,7$ мкОм·м (при $x = 0,02$). У той же час коефіцієнт термо-ерс

$\alpha(x, T)$ є додатним при цих значеннях x , що вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g поблизу валентної зони ε_V .

Цей висновок також підтверджується поведінкою енергії Фермі ε_F (рис. 10, а) в діапазоні $0 \leq x \leq 0,02$, яка була отримана з температурної залежності $\ln(\rho(1/T))$ (рис. 9). Якщо в p - $TmNiSb$ рівень Фермі ε_F розташований на відстані 53,4 меВ від вершини валентної зони ε_V , то в легуваному p - $Tm_{0,98}V_{0,02}NiSb$ він наблизився до смуги ε_V на

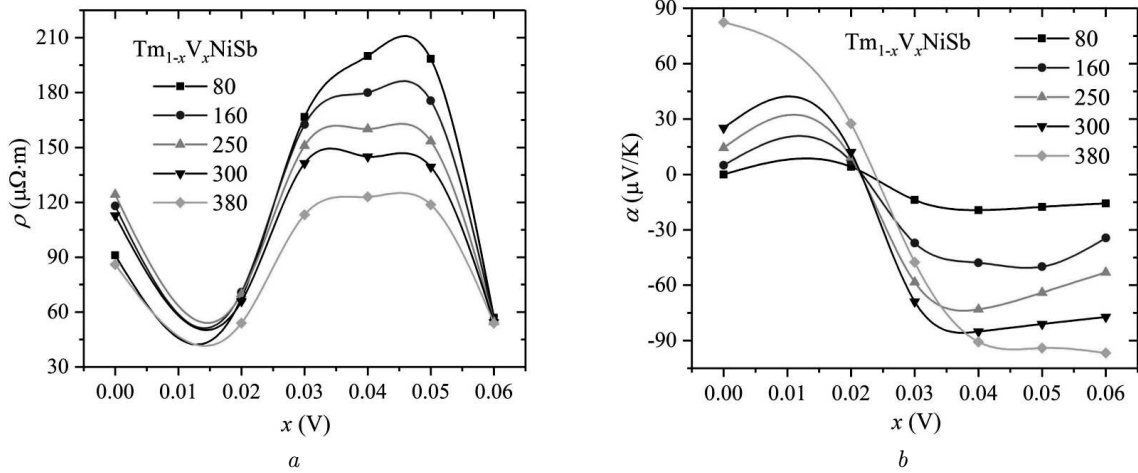


Рис. 10. Залежності (а) питомого опору $\rho(x, T)$ і (б) коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ у $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ при різних температурах

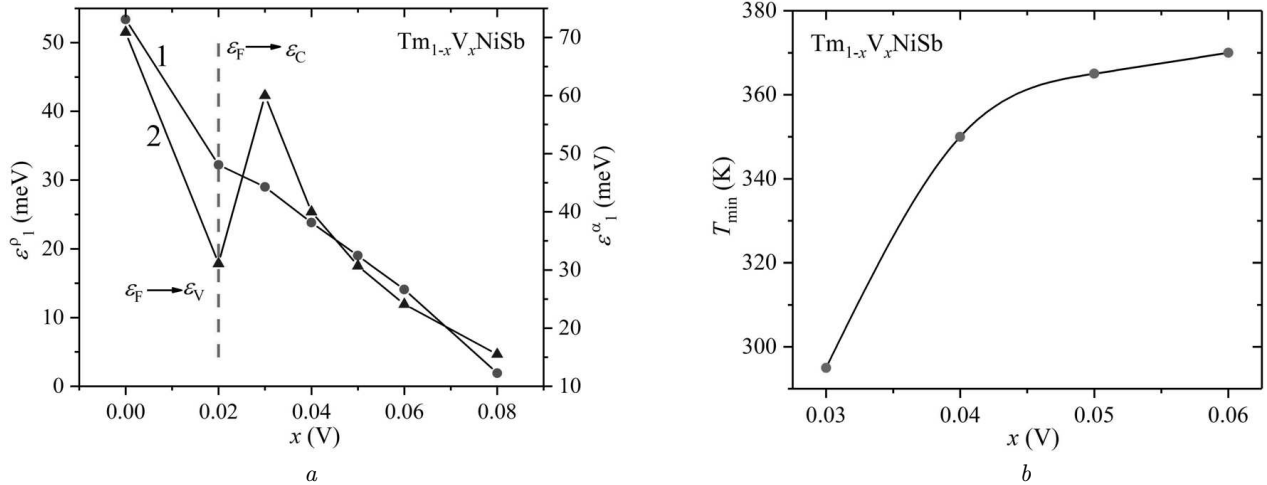


Рис. 11. Зміна значень (а) енергій активації $\epsilon_1^p(x)$ [рівняння (1)] та $\epsilon_1^\alpha(x)$ [рівняння (2)] та (б) температури $T_{\min}$, що залежать від $\alpha(1/T, x)$, для $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$

відстань 32,2 меВ. Така ситуація можлива в напівпровіднику p -типу лише за умови збільшення концентрації акцепторних станів.

Про збільшення концентрації акцепторів у p - $\text{Tm}_{0,98}\text{V}_{0,02}\text{NiSb}$ також свідчить характер зміни амплітуди модуляції неперервної смуги енергій $\epsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 11, а). А саме, якщо в p - TmNiSb амплітуда модуляції смуг становила $\epsilon_1^\alpha = 70,9$ меВ, то в p - $\text{Tm}_{0,98}\text{V}_{0,02}\text{NiSb}$ вона знизилася до 31,1 меВ, що вказує на зменшення компенсації приблизно в 2,3 рази, що можливо, якщо генеруються додаткові акцепторні стани або зменшується кількість донорних станів. Оскільки в p - $\text{Tm}_{0,98}\text{V}_{0,02}\text{NiSb}$ не-

має передумов для зменшення концентрації донорів, то у напівпровіднику утворюються акцептори. Цей факт унеможливорює пояснення експериментальних результатів виходячи винятково з заміни атомів Тм на атоми V в рамках моделі впорядкованої кристалічної структури. Для цього необхідна неупорядкована структурна модель TmNiSb (рис. 8), у якій кристалографічна позиція 4а атомів Тм містить приблизно 1,6% вакансій, що забезпечує p -тип провідності $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ в інтервалі вмісту ванадію $0 \leq x \leq 0,02$.

При більших значеннях x ($0,02 < x \leq 0,04$) питомий опір $\rho(x, T)$ $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ зростає; на-

приклад, при температурі $T = 80$ К від $\rho = 67,7$ мкОм·м (при $x = 0,02$) до $\rho = 200,3$ мкОм·м (при $x = 0,04$). При значеннях $x > 0,02$ відбувається зміна знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ з додатного на від'ємний, і основними носіями заряду стають електрони (рис. 10). Це добре корелює з рис. 3, де кількість валентних електронів на атом у позиції 4a досягає трьох при $x(V) = 0,014$ в моделі з неупорядкованою кристалічною структурою. Таке ж число валентних електронів у цій кристаліграфічній позиції очікується для впорядкованого $TmNiSb$ з рівнем Фермі, розташованим в середині забороненої зони, що приводить до повністю компенсованого напівпровідника. Збільшення питомого опору $\rho(x, T)$ в діапазоні $0,02 < x \leq 0,04$ і зміна знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ є свідченням появи джерела вільних електронів у напівпровіднику. У той же час менша частина згенерованих електронів захоплюється присутніми в напівпровіднику акцепторами, нейтралізуючи їх і знижуючи концентрацію дірок.

Зростання концентрації донорних станів у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ супроводжується майже лінійним дрейфом рівня Фермі ε_F до зони провідності ε_C (рис. 11, а). Якщо в $Tm_{0,96}V_{0,04}NiSb$ рівень Фермі ε_F знаходився на відстані 24,1 меВ від зони провідності ε_C , то вже в $Tm_{0,94}V_{0,06}NiSb$ ця відстань зменшується до 14,1 меВ. Амплітуда модуляції ε_1^α в n - $Tm_{0,97}V_{0,03}NiSb$ дорівнює 60,3 меВ і зменшується при $x > 0,03$, що вказує на переважаючу генерацію донорів над генерацією акцепторів в $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 11, а). Тому зменшений питомий опір $\rho(x, T)$ і негативний коефіцієнт термо-ерс $\alpha(x, T)$ у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ при вмісті ванадію $x > 0,04$ (рис. 9) зумовлені збільшенням концентрації вільних електронів.

Незважаючи на те, що знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ змінюється поступово і залишається позитивним при значеннях $0 \leq x \leq 0,02$, вже в $Tm_{0,97}V_{0,03}NiSb$ він змінюється на негативний і залежність $\alpha(1/T, x)$ стає немонотонною (рис. 9). При температурі $T_{min} \approx 295$ К ця залежність проходить через мінімум. З підвищенням температури коефіцієнт термо-ерс швидко зменшується. Дуже імовірно є зміна знаку при більш високих температурах, які не були досягнуті в експерименті. Мінімум $\alpha(1/T, x)$ при $x = 0,03$ і $T_{min} \approx 295$ К вказує на наявність акцепторних станів невідомо-

го походження в напівпровіднику n -типу, чий внесок у провідність зростає з температурою. Коефіцієнт термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ для $Tm_{0,94}V_{0,06}NiSb$ і $Tm_{0,95}V_{0,05}NiSb$ також характеризується мінімумами при температурах $T_{min} \approx 350$ К і $T_{min} \approx 365$ К, відповідно. Такий мінімум у залежностях $\alpha(1/T, x)$ відсутній при більшому вмісті V, а отже вплив акцепторних станів на поведінку коефіцієнта термо-ерс при досліджуваних температурах не спостерігався. Залежність $T_{min}(x)$, отримана з залежності $\alpha(1/T, x)$ для $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 11, b), показує, що зі збільшенням вмісту V збільшується T_{min} . Акцепторні стани, які виникають у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ при високих температурах, мають іншу глибину та походження, ніж акцепторні стани, спричинені вакансіями в позиції 4a атомів Tm. Ці додаткові акцепторні стани можуть виникати з вакансій в позиції Ni 4c, кількість яких збільшується з ростом температури, що приводить до утворення області гомогенності $TmNi_{1-x}Sb$, типової для інших напівгоїслерівських фаз $RNiSb$.

4. Висновки

Результати структурних, термодинамічних, електротранспортних та DFT досліджень твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$ виявили складний характер змін у його кристалічній та електронній структурах. Невпорядкована модель кристалічної структури $TmNiSb$, яка містить вакансії в позиції Tm 4a, пояснює його p -тип провідності. При заміні Tm на V до досягнення вмісту $x(V) = 0,03$, вакансії та атоми Tm в позиції 4a одночасно заповнюються атомами V у різних співвідношеннях, викликаючи збільшення об'єму ґратки. Коли всі вакансії виявляються заповненими при вищих значеннях вмісту ванадію, середній атомний радіус в позиції 4a починає зменшуватися, викликаючи зменшення параметра елементарної комірки a . Експериментально встановлено існування механізму утворення акцепторних станів двох типів з різною глибиною залягання: мілких акцепторів, породжених вакансіями в структурі p - $TmNiSb$, і глибоких акцепторів, які імовірно утворені вакансіями в позиції Ni 4c і відповідають області гомогенності $TmNi_{1-x}Sb$, характерної для інших напівгоїслерівських фаз $RNiSb$. Відношення концентрацій згенерованих дефектів визначає положення рівня

Фермі ε_F і механізми провідності. Результати DFT моделювання, включаючи енергію основного стану, розподіл щільності електронних станів і зонну структуру $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, узгоджуються з експериментальними результатами.

Автори дякують пану U. Nitzsche за технічну допомогу при проведенні DFT обчислень на кластері ITF/IFW. Висловлюємо вдячність за фінансову підтримку Міністерству освіти і науки України в рамках грантів 0124U000989 та 0124U001146. Ю.В.С., Л.П.Р., А.М.Г., та П.Ю.Д. також вдячні Фонду Сімонса (нагорода 1290588) за фінансову підтримку. Дослідження В.В.Р. фінансуються DFG (проект 463049368).

1. В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.Я. Крайовський, Л.П. Ромака, О.П. Гук, В.В. Ромака, М.М. Микійчук, А.М. Горинь. *Новітні термочутливі матеріали та перетворювачі температури* (Національний університет "Львівська політехніка", 2020).
2. J. Bos, R. Downie. Half-Heusler thermoelectrics: A complex class of materials. *Phys.: Condens. Matter.* **26**, 433201 (2014).
3. L. Huang, Q. Zhang, Bo Yuan, X. Lai, X. Yan, Z. Ren. Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials. *Mater. Res. Bull.* **76**, 107 (2016).
4. K. Xia, C. Hu, C. Fu, X. Zhao, T. Zhu. Half-Heusler thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett.* **118**, 140503 (2021).
5. K. Hartjes, W. Jeitschko. Crystal structure and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides LnNiSb ($\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu}$). *J. Alloys Compd.* **226**, 81 (1995).
6. I. Karla, J. Pierre, R.V. Skolozdra. Physical properties and giant magnetoresistance in RNiSb compounds. *J. Alloys Compd.* **265**, 42 (1998).
7. R.V. Skolozdra, A. Guzik, A.M. Goryn, J. Pierre. Magnetic and transport properties of RNiSb compounds. *Acta Phys. Pol. A* **92**, 343 (1997).
8. 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).
9. 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).
10. V.V. Romaka, V.A. Romaka, Yu. V. Stadnyk, L.P. Romaka, Y.O. Plevachuk, V.Z. Pashkevich, P.I. Haraniuk, A.M. Horyn. Features of the generation of the energy states in the semiconductor $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$. *Ukr. J. Phys.* **68**, 274 (2023).
11. V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, V. Pashkevich, H. Nychporuk, P. Garanyuk. Investigati-

- on of thermoelectric material based on $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ solid solution. I. Experimental results. *J. Phys. Chem. Sol. State* **23**, 235 (2022).
12. V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, V.V. Romaka, P. Demchenko, V. Pashkevich, A. Horyn. Investigation of thermoelectric material based on $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ solid solution. II. Modeling of characteristics. *J. Phys. Chem. Sol. State* **23**, 4974 (2022).
13. V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, V. Krayovskyy, A. Horyn, P. Klyzub, V. Pashkevych. Study of the structural, electrokinetic and magnetic characteristics of the $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ semiconductor. *J. Phys. Chem. Sol. State* **21**, 689 (2020).
14. V.V. Romaka, V.A. Romaka, Yu. V. Stadnyk, L.P. Romaka, P.Y. Demchenko, V.Z. Pashkevych, A.M. Horyn. Features of mechanisms of electrical conductivity in semiconductive solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. *Ukr. J. Phys.* **67**, 370 (2022).
15. Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, A. Horyn, V.V. Romaka, L. Romaka, P. Klyzub, V. Pashkevich, A. Gorpenyuk. Modeling of structural and energetic parameters of $\text{p-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ semiconductor. *J. Phys. Chem. Sol. State* **22**, 509 (2021).
16. I. Wolanska, K. Synoradzki, K. Ciesielski, K. Zaleski, P. Skokowski, D. Kaczorowski. Enhanced thermoelectric power factor of half-Heusler solid solution $\text{Sc}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSb}$ prepared by high-pressure high-temperature sintering method. *Mater. Chem. Phys.* **227**, 29 (2019).
17. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7.* **378-381**, 118 (2001).
18. G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
19. G. Kresse, D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
20. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
21. H.J. Monkhorst, J.K. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
22. K. Okhotnikov, T. Charpentier, S. Cadars. Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals. *J. Cheminform.* **8**, No. 17, 1 (2016).
23. P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith. Universal features of the equation of state of solids. *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 1941 (1989).
24. H. Akai. Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems. *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 8045 (1989).
25. V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals* (Pergamon Press, 1978).
26. V.V. Romaka, G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl. Determination of structural disorder in Heusler-type phases. *Comput. Mater. Sci.* **172**, 109307 (2020).

27. B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer Verlag, 1984).
28. N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, 1979).
29. V.A. Romaka, E.K. Hlil, Ya.V. Skolozdra, P. Rogl, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, 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).

Одержано 28.05.24.

Переклад на українську мову О. Войтенка

V.V. Romaka, V.A. Romaka,
Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn,
P.Yu. Demchenko, V.Z. Pashkevych

ELECTRICAL CONDUCTIVITY MECHANISMS OF THE $Tm_{1-x}V_xNiSb$ SEMICONDUCTOR

The structural, thermodynamic, kinetic, and energy characteristics of the $Tm_{1-x}V_xNiSb$ semiconductor are studied over

$T = 80\text{--}400$ K and $0 \leq x \leq 0.10$. The present study demonstrates that the crystal structure of $TmNiSb$ is disordered and contains up to 2% of vacancies at the $4a$ crystallographic site (Tm atoms), which are gradually filled with V atoms up to $x = 0.03$ with further V for Tm substitution. The formation of two types of acceptor states with different depths of occurrence is experimentally determined: small acceptors generated by vacancies in the $p\text{-}TmNiSb$ structure, and deep ones presumably formed by the vacancies at the Ni $4c$ site and correspond to the homogeneity region $Tm_xNi_{1-x}Sb$ typical of other $RNiSb$ half-Heusler phases. The results of the DFT modeling, including ground-state energy, distribution of the density of electronic states (DOS), and the band structure of $Tm_{1-x}V_xNiSb$, are consistent with experimental studies.

Keywords: half-Heusler phases, Fermi level, electronic structure, electrical resistivity, thermopower coefficient.