

Ромака В.А.<sup>1,2</sup>, Рогль П.<sup>3</sup>, Стадник Ю.В.<sup>4</sup>, Ромака Л.П.<sup>4</sup>,  
Корж Р.О.<sup>2</sup>, Качаровський Д.<sup>5</sup>, Крайовський В.Я.<sup>2</sup>, Горинь А.М.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН України,  
вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна;

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;

<sup>3</sup>Віденський університет, вул. Верингерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія;

<sup>4</sup>Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6,  
Львів, 79005, Україна;

<sup>5</sup>Інститут низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебетовського Польської  
Академії наук, вул. Окольна, 2, Вроцлав, 50-950, Польща

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ, ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $VFe_{1-x}Ti_xSb$

*Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС термоелектричного матеріалу  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  у діапазонах:  $T = 4.2-400\text{ K}$  і  $N_A^{Ti} \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.005$ ) –  $3.9 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.15$ ). Виявлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які змінюють ступінь компенсації напівпровідникового матеріалу і визначають механізми електропровідності.*

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

*The crystalline and electronic structures, the temperature and concentration dependences of the electric resistivity and the Seebeck coefficient of  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  thermoelectric material have been studied in the ranges of  $T = 4.2-400\text{ K}$  and  $N_A^{Ti} \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.005$ ) –  $3.9 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.15$ ). The mechanisms of a simultaneous generation in a crystal of acceptor- and donor-nature structural defects that change the degree of semiconductor material compensation and determine the electric conductivity mechanisms have been established.*

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

### Вступ

Як відомо, оптимізація параметрів термоелектричних матеріалів для отримання максимальних значень термоелектричної добротності залежить від низки чинників, зокрема концентрації носіїв електричного струму (ступеню легування), механізмів розсіювання, теплопровідності, вибору кристалографічної орієнтації тощо [1]. Відповідне легування інтерметалічних напівпровідників, зокрема  $n\text{-ZrNiSn}$ ,  $n\text{-TiNiSn}$ ,  $n\text{-HfNiSn}$  та  $n\text{-VFeSb}$  (структурний тип  $MgAgAs$ , просторова група  $F\bar{4}3m$ ) дають можливість отримати одночасно високі значення електропровідності, коефіцієнта термоЕРС та невеликі значення коефіцієнта теплопровідності, що забезпечує високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну і робить їх найбільш досліджуваними новими термоелектричними матеріалами [2-6].

Мета роботи – отримання матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну шляхом прогнозування поведінки кінетичних характеристик  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ . Для цього досліджено вплив сильного легування  $n$ - $VFeSb$  акцепторною домішкою  $Ti$ , уведеною у сполуку шляхом заміщення атомів  $Fe$ , на структурні, енергетичні та електрофізичні властивості напівпровідника, а також визначено умови виникнення максимуму коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  ( $Z^* = \alpha^2 \sigma$ , де  $\alpha$  – коефіцієнт термоЕРС,  $\sigma$  – питома електропровідність).

## Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл густини електронних станів (DOS), кінетичні та енергетичні характеристики  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ . Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу з використанням програми Fullprof [7] отримані значення періодів кристалічної ґратки. Для розрахунків структурних характеристик використовувалися масиви даних, отримані методом порошку (дифрактометр Guinier-Huber image plate system). Хімічний та фазовий склад зразків контролювалися скануючим електронним мікроскопом (SEM, Zeiss Supra 55VP) та мікронзондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Електронна структура розрахована методом Корінґи-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [8]. Для розрахунків використано експериментальні значення постійної елементарної комірки на  $k$ -сітці розміром  $10 \times 10 \times 10$  і тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [9]. Ширина енергетичного вікна, охопленого контуром, дорівнює 16 еВ. Число значень енергії для розрахунку DOS становило 1000. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору ( $\rho$ ) та коефіцієнта термоЕРС ( $\alpha$ ) зразків  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  у відношенні до міді у діапазонах:  $T = 4.2 - 400$  К,  $N_A^{Ti} \approx 9.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.005$ )– $3.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.15$ ).

## Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $VFe_{1-x}Ti_xSb$

Первинне тестування зразків  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  на предмет їх однорідності, присутності неконтрольованих фаз та факту розчинення атомів домішки у матриці сполуки  $VFeSb$  виконане за допомогою рентгенівських фазового та структурного аналізів, не виявило слідів інших фаз, окрім основної. У свою чергу, значення періоду елементарної комірки зростали, що є логічним, адже атомний радіус  $Ti$  ( $r_{Ti} = 0.145$  нм) є більшим за такий у  $Fe$  ( $r_{Fe} = 0.127$  нм). Результати тестування слугували основою для подальшого проведення електрокінетичних досліджень.

Враховуючи, що досліджується твердий розчин  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ , логічно розпочати з аналізу характеристик базового напівпровідника  $n$ - $VFeSb$ , а на рис. 1 наведено температурні залежності питомого електроопору  $\ln \rho(1/T)$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$ . Видно, що у діапазоні  $T = 4.2 - 80$  К провідність має активаційний характер і є стрибковою провідністю зі змінною довжиною стрибка ( $\nu r h$ )  $\varepsilon$  [10], на що вказує лінійна залежність  $\ln(\rho(1/T)^{1/4})$  (вставка на рис. 1).

У свою чергу, від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС видають електрони як основні носії заряду. З підвищенням температури ( $T > 80$  К) активаційна провідність переходить у зонну (металічну), яку визначають вільні електрони, а рівень Фермі  $\varepsilon_F$  переходить із домішкової донорної зони у зону провідності. За таких умов значення  $\rho(T)$  зростають зі збільшенням температури у силу механізмів розсіювання (рис. 2а, крива 1).

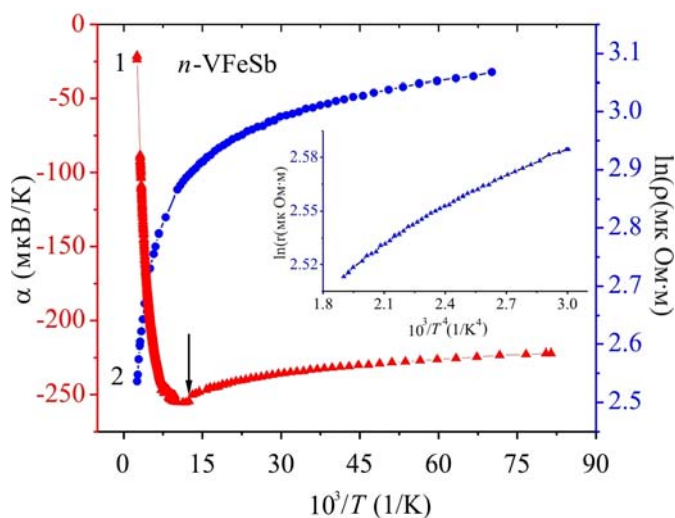
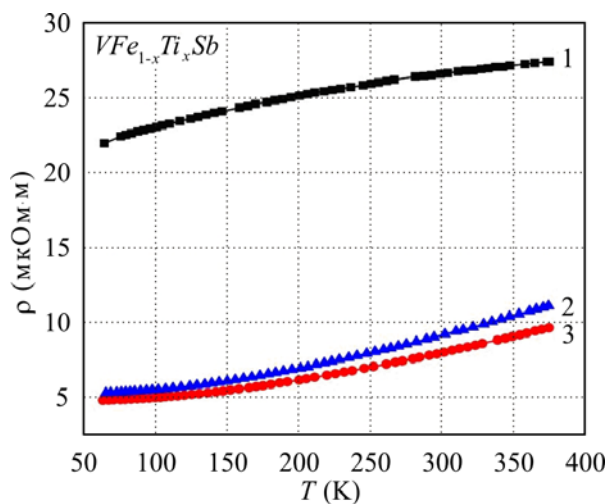


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору  $\ln(\rho(1/T))$  (1) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$  (2)  $n\text{-VFeSb}$ . Вставка: залежність  $\ln(\rho(1/T)^{1/4})$  у діапазоні  $T = 12 - 80$  К.



a)

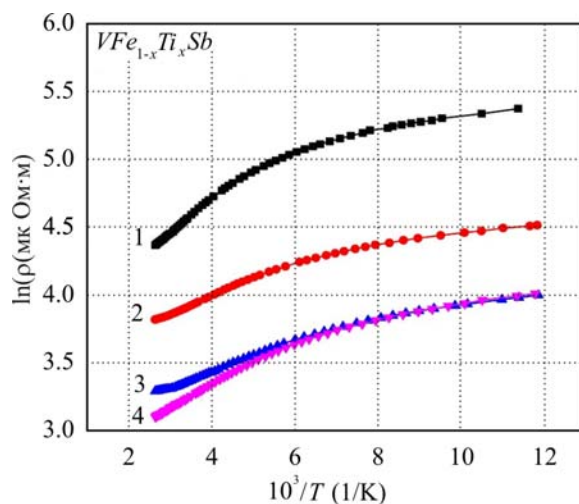
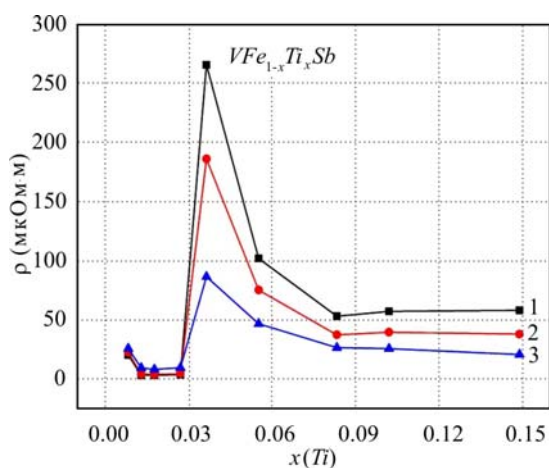


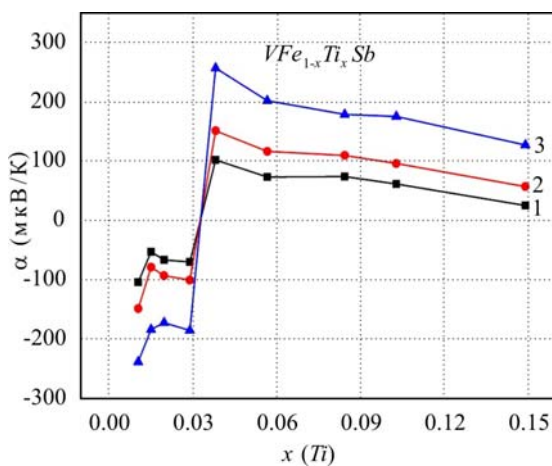
Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору  $\rho$   $V\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ : а: 1 –  $x = 0$ , 2 –  $x = 0.01$ , 3 –  $x = 0.02$ , б: 1 –  $x = 0.03$ , 2 –  $x = 0.05$ , 3 –  $x = 0.10$ , 4 –  $x = 0.15$ .

У перехідній області від активаційної провідності до зонної (стрілка на рис. 1) вдалося визначити енергію активації з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у зону провідності  $\varepsilon_1^p = 1.6$  меВ. З іншого боку, те, що стрибкова провідність є визначальною до 80 К, а між зоною провідності та домішковою зоною наявна невелика енергетична щілина, вказує на значну ширину домішкової зони (~7 меВ).

Введення у сполуку  $VFeSb$  атомів  $Ti$  шляхом заміщення атомів  $Fe$  мало би генерувати у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, оскільки  $Ti$  ( $3d^24s^2$ ) має на чотири  $3d$ -електрони менше, ніж  $Fe$  ( $3d^64s^2$ ). На рис. 2-4 наведено температурні та концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ . Оскільки у  $n-VFeSb$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  знаходиться у зоні провідності, то легування напівпровідника найменшими концентраціями акцепторної домішки  $Ti$  мало би призвести до зменшення концентрації вільних електронів, а рівень Фермі  $\varepsilon_F$  мав би дрейфувати до дна зони. Як видно з рис. 2а, у діапазоні концентрацій  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ ,  $0 \leq x \leq 0.02$  провідність напівпровідника все ще має неактиваційний, металічний характер, вказуючи на розташування рівня Фермі у зоні провідності. Однак викликає подив той факт, що за фіксованої температури у цьому ж діапазоні концентрацій значення  $\rho(x)$  зменшуються (рис. 3а).



а)



б)

Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору  $\rho(x)$  (а) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x)$  (б)  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  за різних температур: 1 –  $T = 80$  К, 2 –  $T = 160$  К, 3 –  $T = 380$  К.

Наприклад, за  $T = 160$  К значення  $\rho(x = 0) = 24.28$  мкОм·м зменшуються до  $\rho(x = 0.005) = 5.11$  мкОм·м та  $\rho(x = 0.01) = 4.96$  мкОм·м. Тобто, увівши у  $n$ - $VFeSb$  гігантське число акцепторів ( $N_A^{Ti} \approx 3.8 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>), не лише не вдалося «витягнути» рівень Фермі  $\epsilon_F$  у заборонену зону, а виглядає навпаки, збільшилася провідність, що у напівпровіднику є можливим лише зі збільшенням числа вільних електронів. Цей результат робить можливим припустити, що у кристалі  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  одночасно з акцепторами генеруються донори за невідомим досі механізмом. Іншим варіантом такої поведінки  $\rho(x)$  є припущення про ліквідацію напівпровідникового стану матеріалу.

За концентрацій  $N_A^{Ti} \approx 5.7 \cdot 10^{20} - 1.9 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> ( $x = 0.03 - 0.15$ ) температурні залежності питомого електроопору  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  прогнозовано набувають напівпровідникового характеру (рис. 2б), вказуючи, що рівень Фермі  $\epsilon_F$  вийшов із зони провідності у заборонену зону. Цей результат підтверджує акцепторну природу структурних дефектів, які виникають у кристалі  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ , що є причиною стрімкого збільшення значень  $\rho(x)$  (рис. 3а). У той же час характер зміни значень коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x)$  (рис. 3б, 4) свідчить, що рівень Фермі розташовується тепер біля валентної зони, оскільки значення коефіцієнта термоЕРС є додатними.

Із активаційних ділянок залежностей  $\ln(\rho(1/T))$  (рис. 2б) обчислено значення енергій активації з рівня Фермі  $\epsilon_F$  на рівень протікання зони провідності (валентної зони)  $\epsilon_1^p$  та стрибки електронів  $\epsilon_3^p$  по станах з енергіями, близькими до рівня Фермі, а з активаційних ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$  (рис. 4) – значення енергій активації  $\epsilon_1^\alpha$  та  $\epsilon_3^\alpha$ , що дають відповідно значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації сильно легованого та сильно компенсованого напівпровідника (рис. 5) [2, 10].

Зрозуміло, що чим вища ступінь компенсації, тим більшою є амплітуда модуляції [10]. Нагадаємо, що ступінь компенсації показує відношення числа іонізованих донорів і акцепторів: чим ближчими є їх значення, тим вища ступінь компенсації, а за повної компенсації число акцепторів і донорів є однаковими. У випадку  $n$ - $VFeSb$  значення амплітуди великомасштабної флуктуації становить  $\epsilon_1^\alpha = 41.5$  меВ, а глибина потенціальної ями  $\epsilon_3^\alpha = 0.2$  меВ.

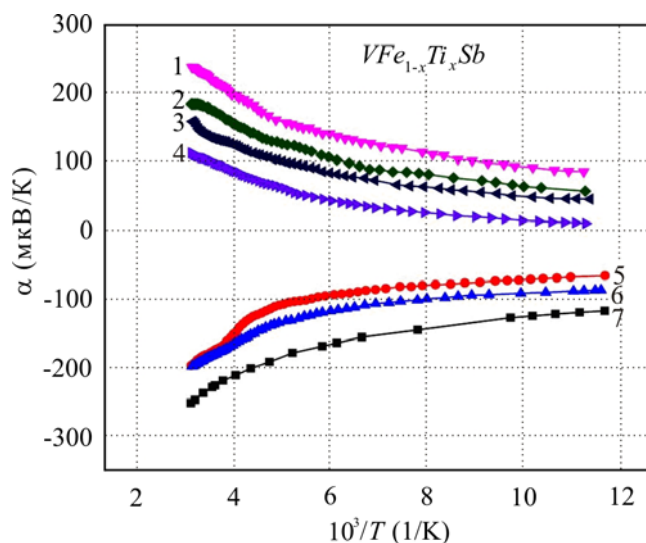


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$   $VFe_{1-x}Ti_xSb$ : 1 –  $x=0.03$ , 2 –  $x=0.05$ , 3 –  $x=0.10$ , 4 –  $x=0.15$ , 5 –  $x=0.005$ , 6 –  $x=0.02$ , 7 –  $x=0$ .

Заміщення у сполучі  $VFeSb$  найменшого в експерименті числа атомів  $Fe$  на атоми  $Ti$  ( $x = 0.005$ ) очікувано супроводжується стрімким збільшенням ступеня компенсації напівпровідника, на що вказує ріст залежності  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  на ділянці  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ ,  $x = 0-0.005$  (рис. 5а). Однак, подальше уведення акцепторної домішки у напівпровідник ще електронного типу провідності ( $\alpha(x) < 0$ ), коли рівень Фермі  $\varepsilon_F$  все ще знаходиться у зоні провідності, неочікувано супроводжується таким же стрімким зменшенням значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій  $\varepsilon(x)$ . Таке зменшення значень  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  на ділянці концентрацій  $0.005 < x < 0.03$  можливе лише за умови генерування у кристалі одночасно з акцепторами і донорів за невідомим досі механізмом. Причому, на ділянці концентрацій  $0.005 < x < 0.03$  швидкість генерування донорів у  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  виглядає вищою, ніж акцепторів. Подібний висновок був також зроблений на основі поведінки  $\rho(x)$  на цій же концентраційній ділянці, коли з уведенням у напівпровідник електронного типу провідності акцепторної домішки значення  $\rho(x)$  не наростали, як очікувалося, а зменшувалися (рис. 3а). Можемо оцінити межі концентрації неконтрольованих донорів  $N_D : 3.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.02$ )  $< N_D < 5.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.03$ ). Іншим варіантом такої поведінки  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  на ділянці концентрацій  $0.005 < x < 0.03$  є припущення про ліквідацію напівпровідникового стану матеріалу.

Провідність  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ ,  $0.03 \leq x \leq 0.15$ , має напівпровідниковий характер, а значення  $\alpha(x) > 0$ , вказуючи на зміну типу основних носіїв від електронів до дірок. Отже швидкість і концентрація генерованих акцепторів перевищує швидкість і концентрацію донорів. Як наслідок, ступінь компенсації зменшується, на що вказує спад залежності  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  (рис. 5а).

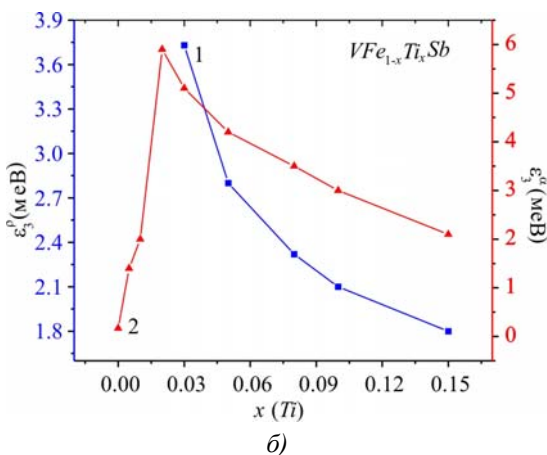
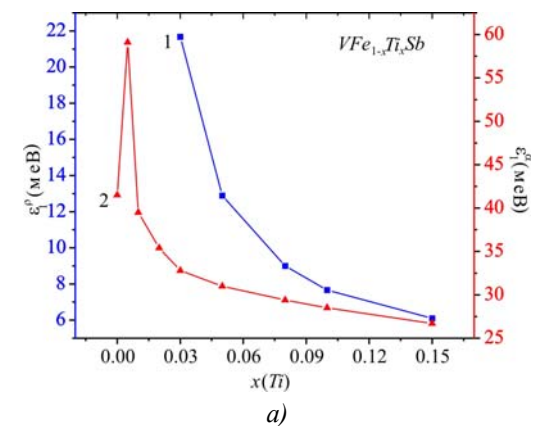


Рис. 5. Зміна значень енергій активації  $\varepsilon_1^\alpha$  (1) і  $\varepsilon_1^\rho$  (2) (а) та  $\varepsilon_3^\alpha$  (1) і  $\varepsilon_3^\rho$  (2) (б)  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ .

За концентрації домішки  $Ti$ , коли матеріал виявляє напівпровідникові властивості, факт дрейфу рівня Фермі  $\epsilon_F$  до валентної зони показує характер зміни значень енергії активації  $\epsilon_1^p(x)$  з рівня Фермі  $\epsilon_F$  на край валентної зони (рис. 5а). Видно, що енергетична щілина між рівнем Фермі та краєм валентної зони зменшується від  $\epsilon_1^p(x=0.03) = 21.7$  меВ до  $\epsilon_1^p(x=0.15) = 6.1$  меВ, а концентрація домішки  $Ti$  виявилася недостатньою для перетину рівнем Фермі валентної зони.

Прогнозованою є поведінка енергії активації стрибкової провідності  $\epsilon_3^p(x)$  у  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ ,  $0.03 \leq x \leq 0.15$ . Те, що значення енергії  $\epsilon_3^p(x)$  стрімко зменшуються, пов'язано із збільшенням перекриття хвильових функцій акцепторів у силу значної їх концентрації ( $N_A^{Ti} \approx 3.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.15$ )). Натомість глибина потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації, яка пропорційна  $\epsilon_3^\alpha$ , починає зменшуватися лише після перетину рівнем Фермі середини забороненої зони, що узгоджується із характером зміни значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій  $\epsilon_1^\alpha(x)$ .

### Коефіцієнт термоелектричної потужності $VFe_{1-x}Ti_xSb$

На рис. 6 показано зміну значень коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*(x)$ , з якої видно, що у діапазоні концентрацій  $0 < x < 0.03$  значення  $Z^*(x)$  у  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  є більшими, ніж у нелегованому напівпровіднику  $n-VFeSb$ . З рис. 6 також випливає, що при перетині рівнів Фермі та протікання зони провідності, коли ще високими є значення коефіцієнту термоЕРС і вже високими стали значення питомої електропровідності  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ , на залежностях  $Z^*(x)$  мають місце екстремуми за всіх досліджених температур, що відповідає критерію досягнення максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  [2].

Таким чином, на основі наведених результатів електрокінетичних досліджень можна стверджувати, що отриманий твердий розчин  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  є перспективним термоелектричним матеріалом. Однак рівень проведених досліджень не дав можливості однозначно ідентифікувати механізми електропровідності, що унеможливило прогнозування кінетичних характеристик  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  та розроблення технології отримання термоелектричного матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Це спонукало здійснити поглиблене дослідження як просторового розташування атомів у  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ , так і електронної структури напівпровідника.

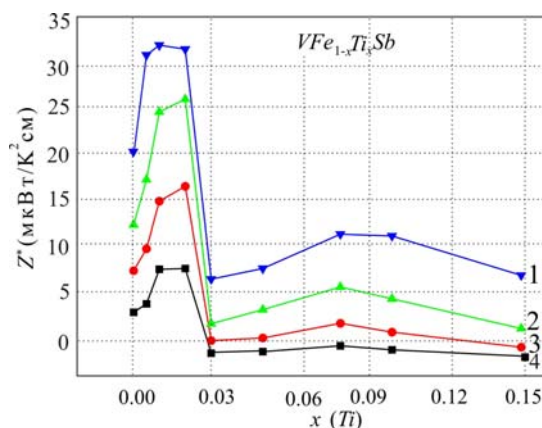


Рис. 6. Зміна значень коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$   $VFe_{1-x}Ti_xSb$ : 1 –  $T = 380$  K; 2 –  $T = 250$  K; 3 –  $T = 160$  K; 4 –  $T = 80$  K.

### Уточнення кристалічної та електронної структур $VFe_{1-x}Ti_xSb$

Перш за все необхідно зрозуміти, що визначає електронний тип провідності сполуки  $VFeSb$ . Мікросондовий аналіз поверхні зразків  $VFeSb$  виявив дефіцит атомів  $Sb$  на  $\sim 1\%$ . Подібний результат отримано у [11], який можна пояснити наявністю структурних дефектів у вигляді вакансій у позиції  $4b$  атомів  $Sb$ . Уточнення кристалічної структури  $VFeSb$  у силу малої концентрації структурних дефектів не дало можливості ідентифікувати вакансії: моделі кристалічних структур знаходилися у межах похибки як для варіанту 100%-го зайняття атомами своїх позицій, так і для варіанту існування  $\sim 1\%$  вакансій атомів  $Sb$ . Виходячи з упорядкованої моделі структури  $VFeSb$ , у якій всі атоми займають позиції відповідно до структурного типу  $MgAgAs$  і ступінь зайнятості становить 100%, розраховано значення періоду кристалічної ґратки  $a(x)$  (рис. 7а).

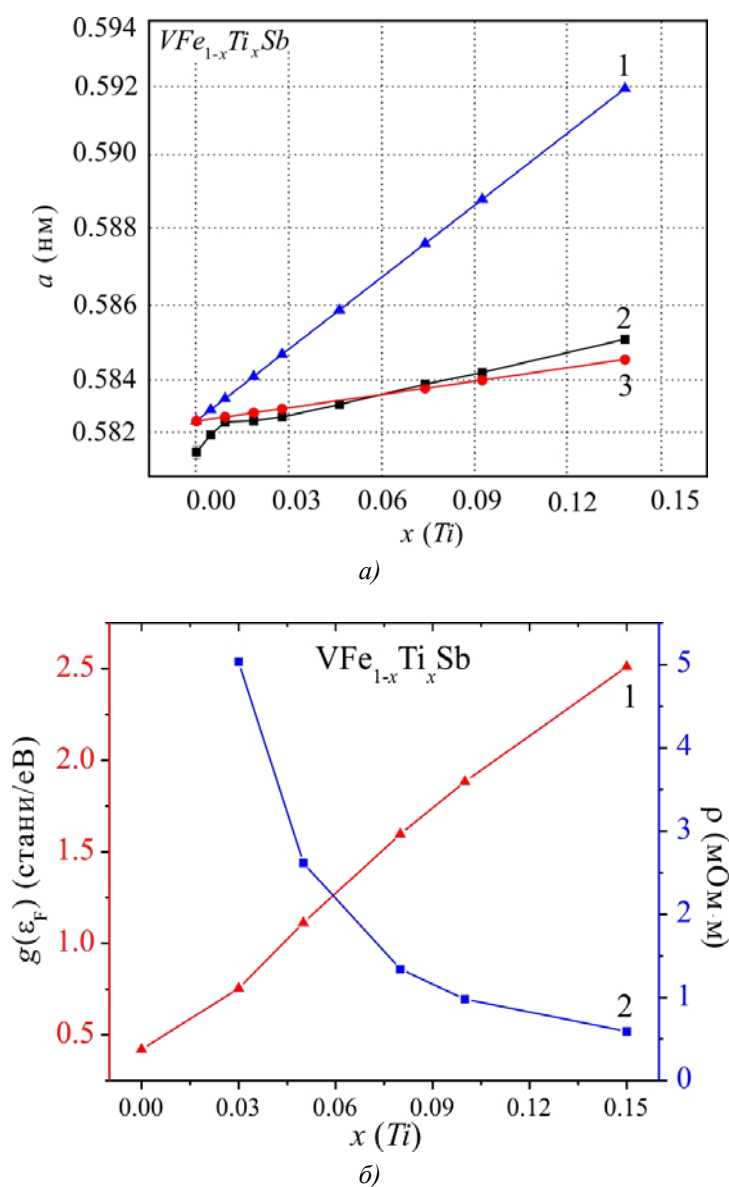


Рис. 7. Зміна значень періоду кристалічної ґратки  $a(x)$  (а) та розрахованих значень густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$  і питомого електроопору  $\rho(x)$  (б)  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ : а: 1 – розрахунок при заміщенні атомів Fe на Ti; 2 – експериментальні результати, 3 – розрахунок при заміщенні атомів V на Ti; б: 1 –  $g(\epsilon_F)$ , 2 –  $\rho(x)$ .



Виявилось, що значення періоду, отримані з експерименту, є меншими від прогнозованих розрахунками:  $a_{екс.} = 0.5818$  нм і  $a_{роз.} = 0.5827$  нм. Виникає запитання, що є причиною такої різниці? Якщо пригадати, що мікрозондовий аналіз виявив дефіцит  $Sb$  на  $\sim 1\%$  [11], а також припущення, що це може бути проявом вакансій у позиції  $4b$  атомів  $Sb$ , то різниця у значеннях періоду ґратки  $VFeSb$  може слугувати вагомим аргументом для підтвердження такого припущення.

З іншого боку, припущення щодо наявності у структурі  $VFeSb$  вакансій у позиції  $4b$ , що еквівалентне генеруванню донорів, виглядає логічним, оскільки узгоджується з наведеними вище результатами кінетичних досліджень  $n-VFeSb$ , які вказували на наявність у напівпровіднику донорів невідомого походження. Від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС  $VFeSb$  та наявність стрибкового механізму переносу заряду по утвореній дефектами домішкової донорній зоні є ще одним аргументом щодо припущення про наявність вакансій у позиції атомів  $Sb$  ( $4b$ ).

Враховуючи, що атомний радіус  $Ti$  ( $r_{Ti} = 0.145$  нм) є більшим за такий у  $Fe$  ( $r_{Fe} = 0.127$  нм), то логічним є збільшення значень періоду кристалічної ґратки  $a(x)$   $VFe_{1-x}Ti_xSb$  зі збільшенням вмісту  $Ti$  (рис. 7а, крива 2). Виходячи з припущення, що легування  $n-VFeSb$  атомами  $Ti$  супроводжується упорядкуванням кристалічної структури, а домішкові атоми  $Ti$  витісняють з кристалографічної позиції  $4c$  атоми  $Fe$ , було розраховано зміну значень  $a(x)$  (рис. 7а, крива 1). У розрахунках ми припускали, що вихідна сполука  $VFeSb$  є упорядкованою.

Зіставлення двох залежностей – зміни значень періоду елементарної комірки  $a(x)$ , отриманих з експерименту та розрахованих для випадку заміщення атомів  $Fe$  на  $Ti$ , показує, що швидкість зміни значень  $a(x)$ , отримана з експерименту, на ділянці концентрацій  $0 \leq x \leq 0.01$  співпадає зі швидкість зміни  $a(x)$ , отриманих розрахунковим шляхом (однаковий кут нахилу залежностей 1 та 2 на рис. 7а). Така узгодженість поведінки  $a(x)$  свідчить, що у сполуці  $VFeSb$  на цій ділянці атоми  $Fe$  в основному витісняються атомами  $Ti$ .

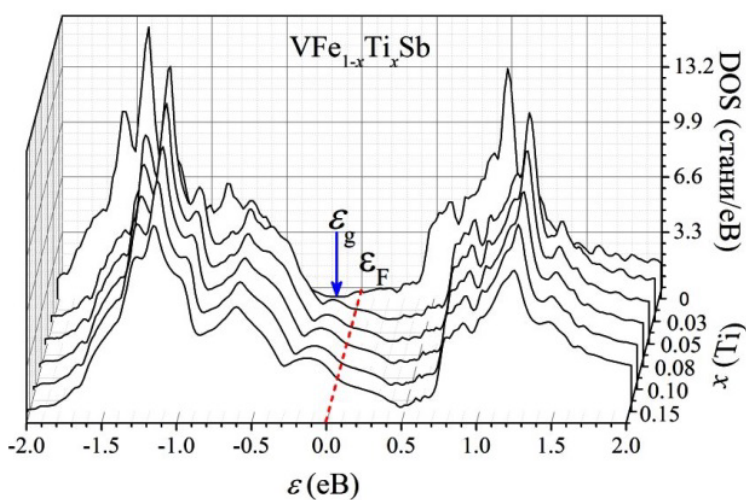
У той же час характер зміни розрахованих значень  $a(x)$  у разі заміщення атомів  $Fe$  на атоми  $Ti$  на ділянці концентрацій  $x > 0.01$  принципово відрізняється від результатів експерименту (рис. 7а, крива 1). Оскільки атомний радіус  $Sb$  ( $r_{Sb} = 0.159$  нм) є найбільшим у сполуці  $VFeSb$ , то збільшення значень  $a(x)$  можливе лише із заміщенням атомами  $Ti$  менших від нього атомів: або атомів  $Fe$ , або  $V$  ( $r_V = 0.135$  нм), або одночасно цих атомів у різних співвідношеннях. Результат розрахунку зміни значень  $a(x)$  на ділянці концентрацій  $x > 0.01$  у випадку, коли би атоми  $Ti$  заміщали лише атоми  $V$  (рис. 7а, крива 3), є близьким до результатів експерименту, однак не співпадає з ним.

Таким чином, структурні дослідження дають можливість стверджувати, що у різних концентраційних діапазонах атоми  $Ti$  одночасно у різних співвідношеннях займають кристалографічні позиції атомів  $Fe$  та  $V$ : у діапазоні концентрацій  $0 \leq x \leq 0.01$  атоми  $Ti$  більшою мірою займають позицію атомів  $Fe$ , а у діапазоні  $x > 0.01$  – позицію атомів  $V$ .

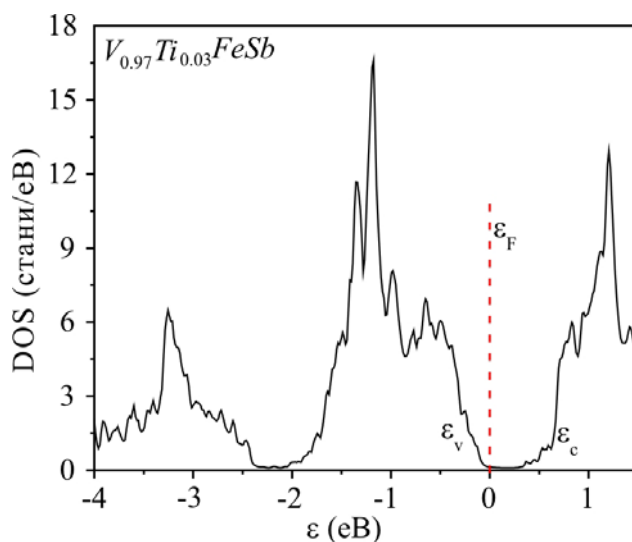
Для глибшого розуміння фізичних процесів у реалізованому твердому розчині здійснено розрахунок електронної структури для обох крайніх випадків: заміщення у сполуці  $VFeSb$  атомів  $Fe$  на  $Ti$  та атомів  $V$  на  $Ti$  (рис. 8). Так, розрахунок густини електронних станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$  для випадку заміщення у сполуці  $VFeSb$  атомів  $Fe$  на  $Ti$  показує, що значення  $g(\epsilon_F)$  лише збільшуються у діапазоні концентрацій  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ ,  $0 \leq x \leq 0.15$ , а розраховані на цій основі значення питомого опору  $\rho(x)$  зменшуються, що є характерним для металу (рис. 7б). Такий результат, як показує розрахунок густини електронних станів  $DOS$  (рис. 8а), є наслідком

зникнення забороненої зони у випадку уведення у сполуку  $VFeSb$  вже найменшої концентрації домішки  $Ti$  ( $x = 0.005$ ) шляхом заміщення атомів  $Fe$ .

А згадаємо, що температурні і концентраційні залежності питомого електроопору саме в діапазоні  $0 \leq x \leq 0.02$ , коли провідність мала металічний характер, а додавання нібито акцепторної домішки  $Ti$  у напівпровідник електронного типу провідності  $n-VFeSb$  неочікувано супроводжувалося зменшенням значень питомого опору. Саме такий результат, збільшення густини електронних станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$  і, як наслідок, зменшення електроопору, дають розрахунки електронної структури для випадку заміщення у сполуці  $VFeSb$  атомів  $Fe$  на  $Ti$ . Отже, аналіз дає можливість стверджувати, що з уведенням у сполуку  $VFeSb$  атомів  $Ti$  на ділянці концентрацій  $0 \leq x \leq 0.02$  останні більшою мірою витісняють атоми  $Fe$ , що супроводжується зникненням забороненої зони, а отриманий матеріал  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  є металом.



a)



б)

Рис. 8. Розрахунок густини електронних станів DOS для варіантів упорядкованої структури  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  (а) та  $V_{0.97}Ti_{0.03}FeSb$  (б).

З іншого боку, розрахунок густини електронних станів *DOS* для іншого крайнього випадку показав, що заміщення у сполуці *VFeSb* атомів *V* на атоми *Ti* для концентрацій атомів на порядок більших ( $x = 0.03$ ) не руйнує напівпровідникового стану  $V_{0.97}Ti_{0.03}FeSb$ , а рівень Фермі  $\epsilon_F$  знаходиться у забороненій зоні біля стелі валентної зони (рис. 8б). Саме такий результат виявили експериментальні дослідження питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС за  $x \geq 0.03$ , коли зміна значень з температурою питомого електроопору мала активаційний характер, а значення коефіцієнта термоЕРС були додатними.

Таким чином, здійснений аналіз робить можливим стверджувати, що з уведенням у сполуку *VFeSb* атомів *Ti* на ділянці концентрацій  $x \geq 0.03$  останні більшою мірою витісняють атоми *V*, що супроводжується появою забороненої зони та генеруванням у кристалі структурних дефектів акцепторної природи, а отриманий матеріал є напівпровідником. Оскільки дослідження  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  показали, що наявне одночасне зайняття атомами *Ti* позицій атомів *V* та *Fe* у різних співвідношеннях залежно від концентрації домішки, встановити точну пропорцію такого заміщення на даний час є проблематично.

## Висновки

Дослідження процесу уведення у сполуку *VFeSb* атомів *Ti* виявило складний механізм одночасного заміщення у різних співвідношеннях залежно від концентрації домішкових атомів як кристалографічної позиції атомів *Fe*, так і атомів *V*. Отриманий результат робить можливим прогнозувати поведінку кінетичних характеристик  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  та отримати матеріал з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Робота виконана у рамках гранту МОН України, № 0112U001279.

## Література

- 1.Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства /Л.И. Анатычук // К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
- 2.Ромака В.А. Интерметаллические полупроводники: свойства и применения / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник // Львів, вид.-во Львівської політехніки, 2011. – 488 с.
- 3.Tritt T.M., Sabramanian M.A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View // MRS Bulletin. – 2006 – Vol. 31, № 3 – P. 188-198.
- 4.Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M. Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // MRS Bulletin. – 2006 – Vol. 31, № 3 – P. 199-205.
- 5.Romaka V.V., Rogl P., Romaka L., Stadnyk Yu., Grytsiv A., Lakh O., Krayovsky V. Peculiarities of Structural disorder in Zr- and Hf- Containing Heusler and Half-Heusler Stannides // Intermetallics. – 2013 – Vol. 35 – P. 45-52.
- 6.Romaka V.V., Romaka L., Stadnyk Yu., Gvozdetskii V., Gladyshevskii R., Skryabina N., Melnychenko N., Hlukhyi V., Fässler T. Interaction of Vanadium with Iron and Antimony at 870 and 1070 K // Eur. J. Inorg. Chem.. – 2012 – Vol. 2012, Issue 15 – P. 2588–2595.
- 7.Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7. – 2001 – Vol. 378-381 – P. 118–123.
- 8.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. – 1995 – Vol. 52 – P. 188-209.

9. Moruzzi V.L. Calculated electronic properties of metals / V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams // (NY, Pergamon Press, 1978. – 348 p.
10. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос // М.: Наука, 1979. – 416 с.
11. Chenguang Fu, Hanhui Xie, Yintu Liu, Zhu T.J., Jian Xie, Zhao X.B. Thermoelectric properties of FeVSb half-Heusler compounds by levitation melting and spark plasma sintering // Intermetallics. – 2013 – Vol. 32 – P. 39-43.

Надійшла до редакції 02.10.14