

Ромака В.А.<sup>1,2</sup>, Рогль П.<sup>3</sup>, Стаднык Ю.В.<sup>4</sup>, Ромака Л.П.<sup>4</sup>,  
Корж Р.О.<sup>2</sup>, Качаровский Д.<sup>5</sup>, Крайовский В.Я.<sup>2</sup>, Горынь А.М.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Пидстрыгача  
НАН Украины, ул. Научная, 3-б, Львов, 79060, Украина;

<sup>2</sup>Национальный университет “Львовская политехника”, ул. С. Бандеры, 12,  
Львов, 79013, Украина;

<sup>3</sup>Венский университет, ул. Верингерштрассе, 42, Вена, А-1090, Австрия;

<sup>4</sup>Львовский национальный университет им. И. Франко, ул. Кирилла и Мефодия,  
6, Львов, 79005, Украина;

<sup>5</sup>Институт низких температур и структурных исследований  
им. В. Тшебетовского Польской Академии наук, ул. Окольна, 2,  
Вроцлав, 50-950, Польша

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $VFe_{1-x}Ti_xSb$

*Исследованы кристаллическая и электронная структуры, температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС термоэлектрического материала  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  в диапазонах:  $T = 4.2 - 400 K$  и  $N_A^{Ti} \approx 9.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.005$ ) –  $3.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.15$ ). Обнаружены механизмы одновременного генерирования в кристалле структурных дефектов акцепторной и донорной природы, изменяющие степень компенсации полупроводникового материала и определяющие механизмы электропроводности.*

**Ключевые слова:** электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

*The crystal and electronic structures, temperature and concentration dependencies of resistivity and thermopower coefficient of the  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  thermoelectric material were studied in the ranges:  $T = 4.2 - 400 K$ ,  $N_A^{Ti} \approx 9.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.005$ ) –  $3.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.15$ ). The mechanism of simultaneous generation of defects of donor and acceptor nature was established. They change the compensation degree of semiconductor material and determine mechanism of conduction.*

**Keywords:** electronic structure, resistivity, thermo-power coefficient.

### Введение

Как известно, оптимизация параметров термоэлектрических материалов с целью получения максимальных значений термоэлектрической добротности зависит от ряда факторов, в частности, концентрации носителей электрического тока (степени легирования), механизмов рассеяния, теплопроводности, выбора кристаллографической ориентации и т.п. [1]. Соответствующее легирование интерметаллических полупроводников, в частности,  $n\text{-ZrNiSn}$ ,  $n\text{-TiNiSn}$ ,  $n\text{-HfNiSn}$  и  $n\text{-VFeSb}$  (структура типа  $MgAgAs$ , пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ),

позволяет получить одновременно высокие значения электропроводности, коэффициента термоЭДС и небольшие значения коэффициента теплопроводности, что обеспечивает высокую эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую и делает их наиболее исследуемыми новыми термоэлектрическими материалами [2-6].

В предложенной работе, в продолжение исследования влияния сильного легирования ( $N_d$ ,  $N_d \sim 10^{19} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) данного класса полупроводников на их структурные, энергетические, электрофизические и магнитные свойства [2], определены условия возникновения максимума коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$  ( $Z^* = \alpha^2 \cdot \sigma$ , где  $\alpha$  – коэффициент термоЭДС,  $\sigma$  – удельная электропроводность) при легировании  $n$ - $VFeSb$  атомами  $Ti$ , введенными в соединение путем замещения атомов  $Fe$ . Проведенное исследование также продемонстрировало, что получение положительного результата, например, высоких значений  $Z^*$ , без понимания глубинных процессов в структуре материала и механизмов электропроводности, как правило, носит случайный характер и не позволит разработать технологию получения высокоэффективных материалов для преобразования тепловой энергии в электрическую.

### Методики исследований

Исследовалась кристаллическая структура, распределение плотности электронных состояний (DOS), кинетические и энергетические характеристики  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ . Образцы синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Методом рентгеноструктурного анализа с использованием программы Fullprof [7] определены значения периодов кристаллической решетки. Для расчетов структурных характеристик использовались массивы данных, полученные порошковым методом (дифрактометр Guinier-Huber image plate system). Химический и фазовый составы образцов контролировали сканирующим электронным микроскопом (SEM, Zeiss Supra 55VP) и микрозондовым анализатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Электронная структура рассчитана методом Коринги-Кона-Ростокера (KKR) в приближении когерентного потенциала (CPA) и локальной плотности (LDA) [8]. Для расчетов использованы экспериментальные значения постоянной элементарной ячейки на  $k$ -сетке размером  $10 \times 10 \times 10$  и тип параметризации корреляционного потенциала Moruzzi-Janak-Williams [9]. Ширина энергетического окна, охваченного контуром, равна 16 эВ. Число значений энергии для расчетов DOS составляло 1000. Изменялись температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления ( $\rho$ ) и коэффициента термоЭДС ( $\alpha$ ) образцов  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  по отношению к меди в диапазонах:  $T = 4.2 - 400 \text{ К}$ ,  $N_A^{Ti} \approx 9.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.005$ ) –  $3.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.15$ ).

### Исследование электрокинетических и энергетических характеристик $VFe_{1-x}Ti_xSb$

Первичное тестирование образцов  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  на предмет их однородности, присутствия неконтролируемых фаз и факта растворения атомов примеси в матрице соединения  $VFeSb$ , выполненное с помощью рентгеновских фазового и структурного анализов, не выявило следов других фаз, кроме основной. В свою очередь, значения периода элементарной ячейки возрастали, что логично – ведь атомный радиус  $Ti$  ( $r_{Ti} = 0.145 \text{ нм}$ ) больше такового у  $Fe$  ( $r_{Fe} = 0.127 \text{ нм}$ ). Результаты тестирования служили основой для дальнейшего проведения электрокинетических исследований.

Учитывая, что исследуется твердый раствор  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ , логически начать с анализа характеристик базового полупроводника  $n-VFeSb$ . На рис. 1 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления  $\ln(\rho(1/T))$  и коэффициента термоЭДС  $\alpha(1/T)$ . Видно, что в диапазоне  $T = 4.2 - 80$  К проводимость имеет активационный характер и является прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка ( $vrh$ )  $\epsilon_3^0$  [10], на что указывает линейная зависимость  $\ln(\rho(1/T)^{1/4})$  (вставка на рис. 1).

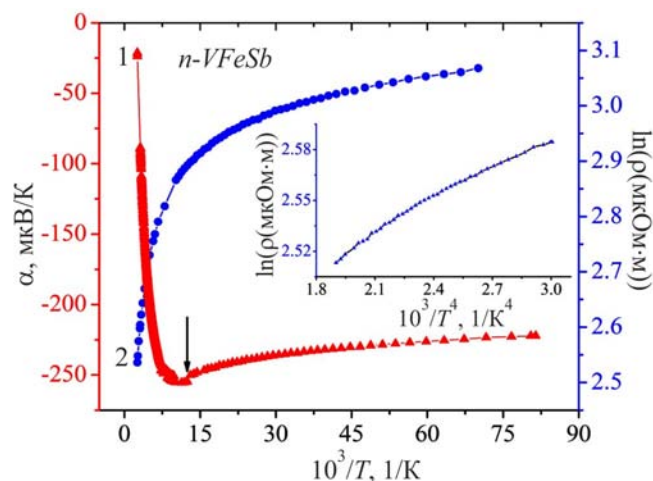


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\ln(\rho(1/T))$  (1) и коэффициента термоЭДС  $\alpha(1/T)$  (2)  $n-VFeSb$ . Вставка: зависимость  $\ln(\rho(1/T)^{1/4})$  в диапазоне  $T = 12 - 80$  К.

В свою очередь, отрицательные значения коэффициента термоЭДС свидетельствуют о том, что электроны являются основными носителями заряда. При повышении температуры ( $T > 80$  К) активационная проводимость переходит в зонную (металлическую), определяемую свободными электронами, а уровень Ферми  $\epsilon_F$  переходит из примесной донорной зоны в зону проводимости. При таких условиях значения  $\rho(T)$  возрастают с увеличением температуры вследствие рассеяния (рис. 2а, кривая 1).

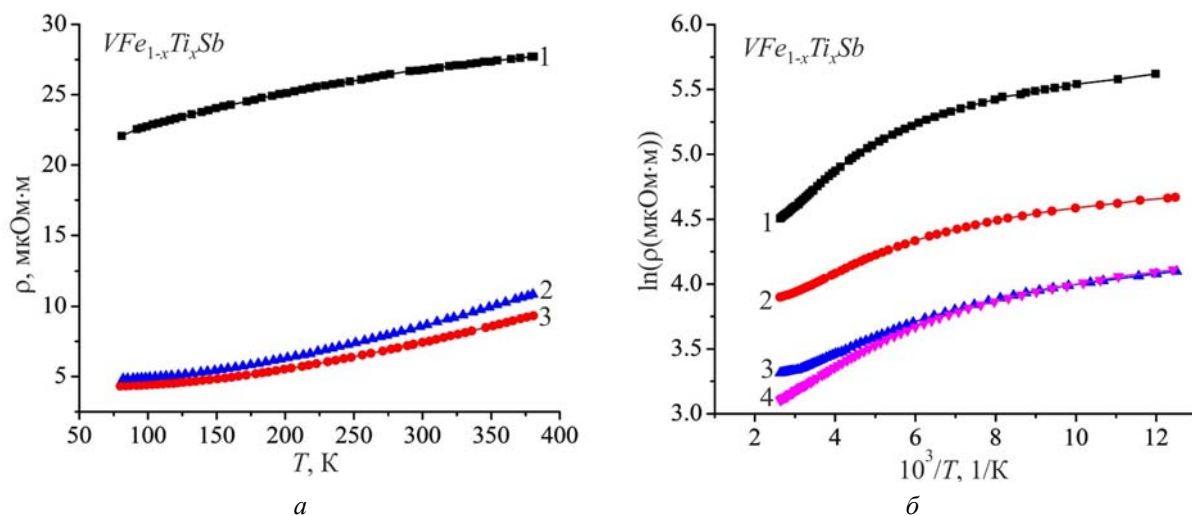


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho$   $VFe_{1-x}Ti_xSb$ :  
 а: 1 –  $x=0$ , 2 –  $x=0.01$ , 3 –  $x=0.02$ ; б: 1 –  $x=0.03$ , 2 –  $x=0.05$ , 3 –  $x=0.10$ , 4 –  $x=0.15$ .

В области перехода от активационной проводимости к зонной (стрелка на рис. 1) удалось определить энергию активации с уровня Ферми  $\varepsilon_F$  в зону проводимости  $\varepsilon_1^p = 1.6$  мэВ. С другой стороны, то, что прыжковая проводимость является определяющей до 80 К, а между зоной проводимости и примесной зоной существует небольшая энергетическая щель, указывает на значительную ширину примесной зоны (~7 мэВ).

Введение в соединение  $VFeSb$  атомов  $Ti$  путем замещения атомов  $Fe$  должно бы генерировать в кристалле структурные дефекты акцепторной природы, поскольку  $Ti$  ( $3d^{24} s^2$ ) имеет на четыре  $3d$ -электрона меньше, чем  $Fe$  ( $3d^{64} s^2$ ). На рис. 2-4 приведены температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС  $VFeSb$ . Поскольку в  $n-VFeSb$  уровень Ферми  $\varepsilon_F$  находится в зоне проводимости, то легирование полупроводника наименьшими концентрациями акцепторной примеси  $Ti$  должно было бы привести к уменьшению концентрации свободных электронов и дрейфу уровня Ферми  $\varepsilon_F$  ко дну зоны. Как видно из рис. 2а, в диапазоне концентраций  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ ,  $0 \leq x \leq 0.02$ , проводимость полупроводника все еще имеет неактивационный, металлический характер, указывая на расположение уровня Ферми в зоне проводимости. Однако вызывает удивление тот факт, что при фиксированной температуре в этом же диапазоне концентраций значения  $\rho(x)$  уменьшаются (рис. 3а).

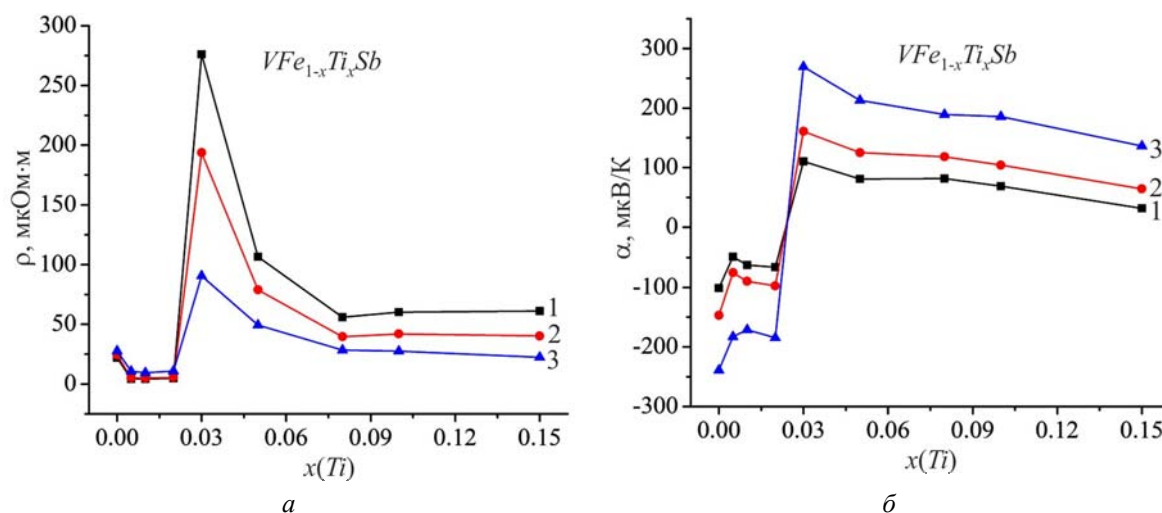


Рис. 3. Изменение значений удельного электросопротивления  $\rho(x)$  (а) и коэффициента термоЭДС  $\alpha(x)$  (б)  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  при разных температурах: 1 –  $T = 80$  К, 2 –  $T = 160$  К, 3 –  $T = 380$  К.

Например, при  $T = 160$  К значение  $\rho(x = 0) = 24.28$  мкОм·м уменьшается до  $\rho(x = 0.005) = 5.11$  мкОм·м и  $\rho(x = 0.01) = 4.96$  мкОм·м. То есть, введением в  $n-VFeSb$  гигантского числа акцепторов ( $N_A^{Ti} \approx 3.8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) не только не удалось «вытянуть» уровень Ферми в запрещенную зону, а наоборот, проводимость увеличилась, что в полупроводнике возможно лишь при увеличении числа свободных электронов. Данный результат позволяет предположить, что в кристалле  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  одновременно с акцепторами генерируются доноры по неизвестному до сих пор механизму. Другим вариантом объяснения такого поведения  $\rho(x)$  является предположение о ликвидации полупроводникового состояния материала.

При концентрациях  $N_A^{Ti} \approx 5.7 \cdot 10^{20} - 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.03 - 0.15$ ) температурные зависимости удельного электросопротивления  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  прогнозируемо приобретают

полупроводниковый характер (рис. 2б) указывая, что уровень Ферми  $\varepsilon_F$  вышел из зоны проводимости в запрещенную зону. Данный результат подтверждает акцепторную природу структурных дефектов, возникающих в кристалле  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ , что является причиной стремительного роста значений  $\rho(x)$  (рис. 3а). В то же время, характер изменения значений коэффициента термоЭДС  $\alpha(x)$  (рис. 3б, 4) свидетельствует о том, что уровень Ферми располагается теперь вблизи валентной зоны, поскольку значения коэффициента термоЭДС положительны.

Из активационных участков зависимостей  $\ln\rho(1/T)$  (рис. 2б) рассчитаны значения энергий активации с уровня Ферми  $\varepsilon_F$  на уровень протекания зоны проводимости (валентной зоны)  $\varepsilon_1^p$  и прыжки электронов  $\varepsilon_3^p$  по состояниям с энергиями, близкими к уровню Ферми, а из активационных участков зависимостей  $\alpha(1/T)$  (рис. 4) – значение энергий активации  $\varepsilon_1^a$  и  $\varepsilon_3^a$ , которые дают, соответственно, значения амплитуды модуляции зон непрерывных энергий и мелкомасштабной флуктуации сильно легированного и сильно компенсированного полупроводника (рис. 5) [2, 10]. Понятно, что чем выше степень компенсации, тем больше амплитуда модуляции [10]. Напомним, что степень компенсации показывает соотношение числа ионизированных доноров и акцепторов: чем более близки их значения, тем выше степень компенсации; при полной компенсации число акцепторов и доноров одинаково. В случае  $n-VFeSb$  значение амплитуды крупномасштабной флуктуации  $\varepsilon_1^a = 41.5$  мэВ, а глубина потенциальной ямы  $\varepsilon_3^a = 0.2$  мэВ.

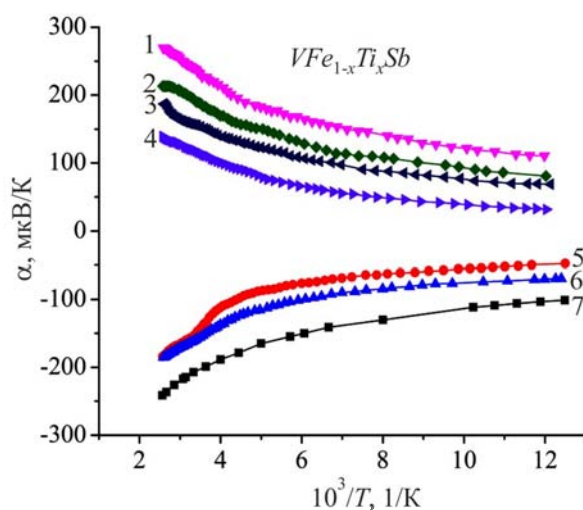


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента термоЭДС  $\alpha(1/T)$   $VFe_{1-x}Ti_xSb$  :  
 1 –  $x=0.03$ , 2 –  $x=0.05$ , 3 –  $x=0.10$ , 4 –  $x=0.15$ , 5 –  $x=0.005$ , 6 –  $x=0.02$ , 7 –  $x=0$ .

Замещение в соединении  $VFeSb$  наименьшего в эксперименте числа атомов  $Fe$  атомами  $Ti$  ( $x = 0.005$ ) ожидаемо сопровождается стремительным увеличением степени компенсации полупроводника, на что указывает рост зависимости  $\varepsilon_1^a(x)$  на участке  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ ,  $x = 0 - 0.005$  (рис. 5а). Однако дальнейшее введение акцепторной примеси в полупроводник еще электронного типа проводимости ( $\alpha(x) < 0$ ), когда уровень Ферми  $\varepsilon_F$  все еще находится в зоне проводимости, неожиданно сопровождается таким же стремительным уменьшением значений амплитуды модуляции зон непрерывных энергий  $\varepsilon_1^a(x)$ . Такое уменьшение значений  $\varepsilon_1^a(x)$  на

участке концентраций  $0.005 < x < 0.03$  возможно лишь при условии генерирования в кристалле одновременно с акцепторами и доноров по неизвестному до сих пор механизму. Причем на участке концентраций  $0.005 < x < 0.03$  скорость генерирования доноров в  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  выглядит большей, чем акцепторов. Подобный вывод был также сделан на основе поведения  $\rho(x)$  на этом же концентрационном участке, когда при введении в полупроводник электронного типа проводимости акцепторной примеси значения  $\rho(x)$  не возрастали, как ожидалось, а уменьшались (рис. 3а). Можем оценить границы концентрации неконтролируемых доноров  $N_D: 3.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} (x = 0.02) < N_D < 5.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} (x = 0.03)$ . Другим вариантом такого поведения  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  на участке концентраций  $0.005 < x < 0.03$  является предположение о ликвидации полупроводникового состояния материала.

Проводимость  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  ( $0.03 \leq x \leq 0.15$ ) носит полупроводниковый характер, а значение  $\alpha(x) > 0$ , указывая на смену типа основных носителей от электронов до дырок. Итак, скорость и концентрация генерированных акцепторов превышают скорость и концентрацию доноров. Как следствие, степень компенсации уменьшается, на что указывает убывание зависимости  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  (рис. 5 а).

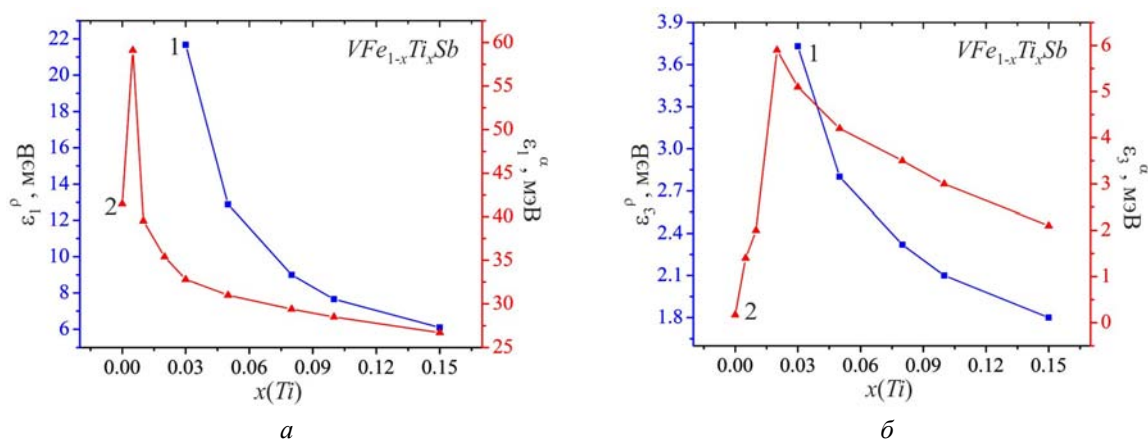


Рис. 5. Изменение значений энергий активации  $\varepsilon_1^\alpha$  (1) и  $\varepsilon_1^p$  (2) (а) и  $\varepsilon_3^\alpha$  (1) и  $\varepsilon_3^p$  (2) (б)  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ .

При концентрациях примеси  $Ti$ , когда материал проявляет полупроводниковые свойства, на факт дрейфа уровня Ферми  $\varepsilon_F$  к валентной зоне указывает характер изменения значений энергии активации  $\varepsilon_1^p(x)$  с уровня Ферми  $\varepsilon_F$  на край валентной зоны (рис. 5 а). Видно, что энергетическая щель между уровнем Ферми и краем валентной зоны уменьшается от  $\varepsilon_1^p(x=0.03) = 21.7$  мэВ до  $\varepsilon_1^p(x=0.15) = 6.1$  мэВ, а концентрация примеси  $Ti$  оказалась недостаточной для пересечения уровнем Ферми валентной зоны.

Прогнозируемым является поведение энергии активации прыжковой проводимости  $\varepsilon_3^p(x)$  в  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ ,  $0.03 \leq x \leq 0.15$ . То, что значение энергии  $\varepsilon_3^p(x)$  стремительно уменьшается, связано с увеличением перекрытия волновых функций акцепторов в силу значительной их концентрации ( $N_A^{Ti} \approx 3.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} (x = 0.15)$ ). Вместо этого глубина потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации, пропорциональная  $\varepsilon_3^\alpha$ , начинает уменьшаться лишь после пересечения уровнем Ферми середины запрещенной зоны, что согласуется с характером изменения значений амплитуды модуляции зон непрерывных энергий  $\varepsilon_1^\alpha(x)$ .

### Коэффициент термоэлектрической мощности $VFe_{1-x}Ti_xSb$

На рис. 6 представлено изменение значений коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*(x)$ , из которого видно, что в диапазоне концентраций  $0 < x < 0.03$  значения  $Z^*(x)$  в  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  являются большими, чем в нелегированном полупроводнике  $n-VFeSb$ . Из рис. 6 также следует, что при пересечении уровней Ферми и протекания зоны проводимости, когда еще высоки значения коэффициента термоЭДС и уже высокими стали значения удельной электропроводности  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ , на зависимостях  $Z^*(x)$  наблюдаются экстремумы при всех исследованных температурах, что соответствует критерию достижения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$  [2].

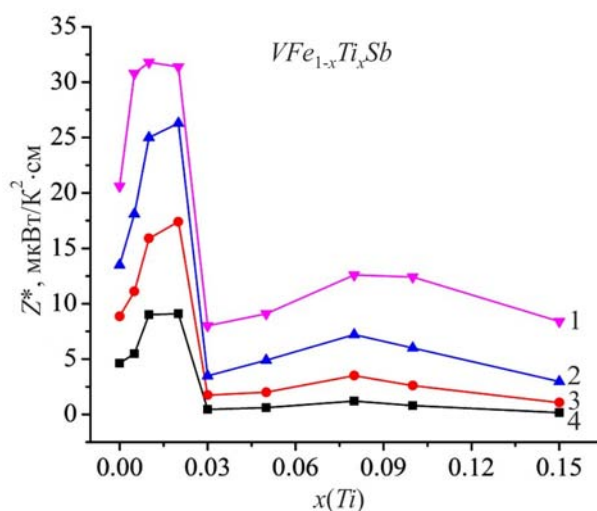


Рис. 6. Изменение значений коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$   $VFe_{1-x}Ti_xSb$  :  
1 –  $T = 380$  K; 2 –  $T = 250$  K; 3 –  $T = 160$  K; 4 –  $T = 80$  K.

Таким образом, на основе приведенных результатов электрокинетических исследований можно утверждать, что полученный твердый раствор  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  является перспективным термоэлектрическим материалом. Однако уровень проведенных исследований не позволил однозначно идентифицировать механизмы электропроводности, что делает невозможным прогнозирование кинетических характеристик  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  и разработку технологии получения термоэлектрического материала с высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую. Это побудило к углубленным исследованиям как пространственного расположения атомов в  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ , так и электронной структуры полупроводника.

### Уточнение кристаллической и электронной структур $VFe_{1-x}Ti_xSb$

Прежде всего необходимо понять, что определяет электронный тип проводимости соединения  $VFeSb$ . Микрондовый анализ поверхности образцов  $VFeSb$  выявил дефицит атомов  $Sb$  на ~1%. Подобный результат получен в [11]; его можно объяснить наличием структурных дефектов в виде вакансий в позиции 4b атомов  $Sb$ . Уточнение кристаллической структуры  $VFeSb$  в силу малой концентрации структурных дефектов не позволило идентифицировать вакансии: модели кристаллических структур находились в пределах погрешности как для варианта 100%-го занятия атомами своих позиций, так и для варианта существования ~1% вакансий атомов  $Sb$ . Исходя из упорядоченной модели структуры  $VFeSb$ , в которой все атомы занимают позиции в соответствии со структурным типом  $MgAgAs$  и степень

занятости составляет 100%, рассчитаны значения периода кристаллической решетки  $a(x)$  (рис. 7а).

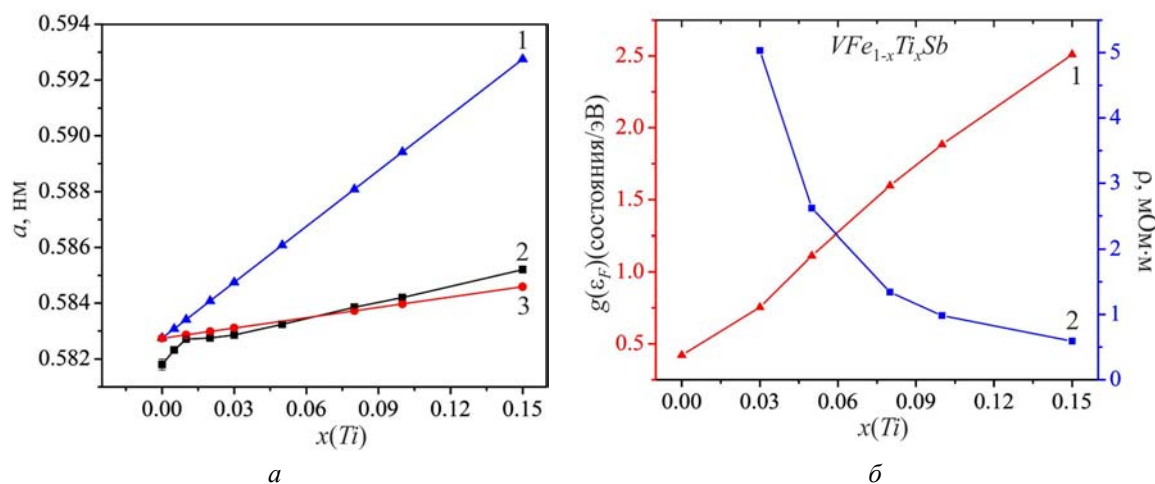


Рис. 7. Изменение значений периода кристаллической решетки  $a(x)$  (а), а также рассчитанных значений плотности состояний на уровне Ферми  $g(\epsilon_F)$  и удельного электросопротивления  $\rho(x)$  (б)  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ : а: 1 – расчеты при замещении атомов Fe атомами Ti; 2 – экспериментальные результаты, 3 – расчеты при замещении атомов V атомами Ti; б: 1 –  $g(\epsilon_F)$ , 2 –  $\rho(x)$ .

Оказалось, что значение периода, полученное из эксперимента, является меньшим прогнозируемого расчетами:  $a_{\text{экс.}} = 0.5818$  нм и  $a_{\text{расч.}} = 0.5827$  нм. Возникает вопрос, что является причиной такого различия? Если вспомнить, что микрондовый анализ выявил дефицит Sb на ~1% [11], а также предположение, что это может быть проявлением вакансий в позиции 4b атомов Sb, то различие в значениях периода решетки  $VFeSb$  может служить весомым аргументом для подтверждения такого предположения.

С другой стороны, предположение относительно наличия в структуре  $VFeSb$  вакансий в позиции 4b, что эквивалентно генерированию доноров, выглядит логичным, поскольку согласуется с приведенными выше результатами кинетических исследований  $n-VFeSb$ , указывавших на существование в полупроводнике доноров неизвестного происхождения. Так, отрицательные значения коэффициента термоЭДС  $VFeSb$  и наличие прыжкового механизма переноса заряда по образованной дефектами примесной донорной зоне является еще одним аргументом относительно предположения о наличии вакансий в позиции атомов Sb (4b).

Учитывая, что атомный радиус Ti больше такового у Fe, то увеличение значений периода кристаллической решетки  $a(x)$   $VFe_{1-x}Ti_xSb$  при увеличении содержания Ti (рис. 7а, кривая 2) объяснено. Исходя из предположения, что легирование  $n-VFeSb$  атомами Ti сопровождается упорядочением кристаллической структуры, а примесные атомы Ti вытесняют из кристаллографической позиции 4с атомы Fe, было рассчитано изменение значений  $a(x)$  (рис. 7а, кривая 1). При расчетах мы предполагали, что исходное соединение  $VFeSb$  является упорядоченным.

Сопоставление двух зависимостей – изменения значений периода элементарной решетки  $a(x)$ , полученных из эксперимента и рассчитанных для случая замещения атомов Fe атомами Ti, показывает, что скорость изменения значений  $a(x)$ , полученная из эксперимента, на участке концентраций  $0 \leq x \leq 0.01$  совпадает со скоростью изменения  $a(x)$ , полученной расчетным путем (одинаковый угол наклона зависимостей 1 и 2 на рис. 7а). Такая согласованность



поведения  $a(x)$  указывает, что в соединении  $VFeSb$  на этом участке атомы  $Fe$  в основном вытесняются атомами  $Ti$ .

В то же время характер изменения рассчитанных значений  $a(x)$  в случае замещения атомов  $Fe$  атомами  $Ti$  на участке концентраций  $x > 0.01$  принципиально отличается от результатов эксперимента (рис. 7а, кривая 1). Поскольку атомный радиус  $Sb$  ( $r_{Sb} = 0.159$  нм) является самым большим в соединении  $VFeSb$ , то увеличение значений  $a(x)$  возможно лишь при замещении атомами  $Ti$  атомов меньших размеров: или атомов  $Fe$ , или  $V$  ( $r_v = 0.135$  нм), или этих атомов одновременно в разных соотношениях. Результат расчетов изменения значений  $a(x)$  на участке концентраций  $x > 0.01$  в случае, когда бы атомы  $Ti$  замещали лишь атомы  $V$  (рис. 7а, кривая 3), близок к результатам эксперимента, однако не совпадает с ним.

Таким образом, структурные исследования позволяют утверждать, что в разных концентрационных диапазонах атомы  $Ti$  одновременно в разных соотношениях занимают кристаллографические позиции атомов  $Fe$  и  $V$ : в диапазоне концентраций  $0 \leq x \leq 0.01$  атомы  $Ti$  в большей мере занимают позицию атомов  $Fe$ , а в диапазоне  $x > 0.01$  – позицию атомов  $V$ .

Для более глубокого понимания физических процессов в реализованном твердом растворе проведены расчеты электронной структуры для обоих крайних случаев: замещение в соединении  $VFeSb$  атомов  $Fe$  атомами  $Ti$  и атомов  $V$  атомами  $Ti$  (рис. 8). Так, расчеты плотности электронных состояний на уровне Ферме  $g(\epsilon_F)$  для случая замещения в соединении  $VFeSb$  атомов  $Fe$  атомами  $Ti$  показывают, что значения  $g(\epsilon_F)$  лишь увеличиваются в диапазоне концентраций  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ ,  $0 \leq x \leq 0.15$ , а рассчитанные на этой основе значения удельного сопротивления  $\rho(x)$  уменьшаются, что характерно для металла (рис. 7б). Такой результат, как показывает расчет плотности электронных состояний  $DOS$  (рис. 8а), является следствием исчезновения запрещенной зоны в случае введения в соединении  $VFeSb$  уже наименьшей концентрации примеси  $Ti$  ( $x = 0.005$ ) путем замещения атомов  $Fe$ .

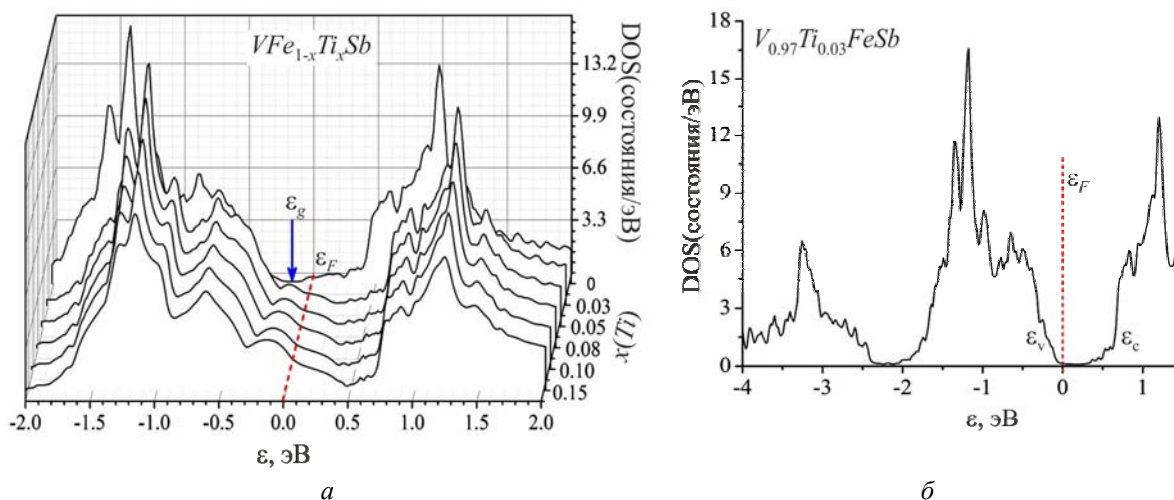


Рис. 8. Расчеты плотности электронных состояний  $DOS$  для вариантов упорядоченной структуры  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  (а) и  $V_{0.97}Ti_{0.03}FeSb$  (б)

Следует вспомнить, что температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления исследовались именно в диапазоне  $0 \leq x \leq 0.02$ , когда проводимость имела металлический характер, а добавление будто бы акцепторной примеси  $Ti$  в полупроводник электронного типа проводимости  $n-VFeSb$  неожиданно сопровождалось уменьшением значений удельного сопротивления. Именно такой результат – увеличение

плотности электронных состояний на уровне Ферми  $g(\epsilon_F)$  и, как следствие, уменьшение электросопротивления, дают расчеты электронной структуры для случая замещения в соединении  $VFeSb$  атомов  $Fe$  атомами  $Ti$ . Таким образом, проведенный анализ позволяет утверждать, что при введении в соединение  $VFeSb$  атомов  $Ti$  на участке концентраций  $0 \leq x \leq 0.02$  последние в большей мере вытесняют атомы  $Fe$ , что сопровождается исчезновением запрещенной зоны, а полученный материал  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  является металлом.

С другой стороны, расчеты плотности электронных состояний  $DOS$  для другого крайнего случая показали, что замещение атомов  $V$  в соединении  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  атомами  $Ti$  при концентрациях на порядок больших ( $x = 0.03$ ) не разрушает полупроводникового состояния  $V_{0.97}Ti_{0.03}FeSb$ ; уровень Ферми  $\epsilon_F$  при этом находится в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны (рис. 8б). Именно такой результат дали экспериментальные исследования удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС при  $x \geq 0.03$ , когда температурные изменения значений удельного электросопротивления имели активационный характер, а значения коэффициента термоЭДС были положительными.

Таким образом, проведенный анализ позволяет утверждать, что при введении в соединение  $VFeSb$  атомов  $Ti$  при концентрациях  $x \geq 0.03$  последние преимущественно вытесняют атомы  $V$ , что сопровождается появлением запрещенной зоны и генерированием в кристалле структурных дефектов акцепторной природы, а полученный материал является полупроводником. Поскольку исследования  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  показали, что имеет место одновременное замещение атомами  $Ti$  позиций атомов  $V$  и  $Fe$  в разных соотношениях, в зависимости от концентрации примеси, установить точную пропорцию такого замещения в настоящее время проблематично.

## Выводы

Исследование процесса введения в соединение  $VFeSb$  атомов  $Ti$  показало сложный механизм одновременного замещения в разных соотношениях, в зависимости от концентрации примесных атомов, как кристаллографической позиции атомов  $Fe$ , так и атомов  $V$ . Полученный результат позволяет прогнозировать поведение кинетических характеристик  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  и получить материал с высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую.

Работа выполнена в рамках гранта МОН Украины, № 0112U001279.

## Литература

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 использование / В.А Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык // Львов, Львовская политехника, 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., Hlukhyy 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.

Поступила в редакцию 02.10.14.