

В.А. Ромака<sup>1</sup>, Ю. Стадник<sup>2</sup>, Л. Ромака<sup>2</sup>, В.В. Ромака<sup>3</sup>,  
П. Демченко<sup>2</sup>, В. Пашкевич<sup>1</sup>, А. Горинь<sup>2</sup>

## Дослідження термоелектричного матеріалу на основі твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ . II. Моделювання характеристик

<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна,  
e-mail: [volodymyr.romaka@gmail.com](mailto:volodymyr.romaka@gmail.com)

<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,  
e-mail: [lyubov.romaka@gmail.com](mailto:lyubov.romaka@gmail.com)

<sup>3</sup>Технічний університет м. Дрезден, Бергштрассе, 66, 01069, Дрезден, Німеччина  
e-mail: [vromaka@gmail.com](mailto:vromaka@gmail.com)

Методами KKR (пакет програм AkaiKKR) та FLAPW (пакет програм Elk) проведено моделювання структурних, термодинамічних, енергетичних та кінетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ . Показано, що у структурі сполуки  $\text{LuNiSb}$  присутні дефекти акцепторної природи як результат наявності вакансій у позиціях  $4a$  та  $4c$  атомів Lu та Ni відповідно, що генерує у забороненій зоні  $\epsilon_g$  два акцепторні рівні  $\epsilon_A^{Vac4a}$  та  $\epsilon_A^{Vac4c}$ . При уведенні до структури  $\text{LuNiSb}$  атомів Zr шляхом заміщення у позиції  $4a$  атомів Lu відбувається зайняття атомами Zr вакансій у цій позиції, що збільшує період елементарної комірки  $a(x)$  та ліквідує дефекти акцепторної природи і відповідні акцепторні рівні  $\epsilon_A^{Vac4a}$ . За повного заповнення вакансій відбувається витіснення атомів Lu, що зменшує значення періоду комірки та генерує дефекти донорної природи і донорні рівні  $\epsilon_D^{4a}$ . При цьому атоми Ni повертаються у позицію  $4c$ , що збільшує значення  $a(x)$  та ліквідує дефекти акцепторної природи і відповідні акцепторні рівні  $\epsilon_A^{Vac4c}$ . За найменшої концентрації атомів Zr відбувається металізація та зміна типу провідності  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  з  $p$ - на  $n$ -тип. Результати моделювання узгоджуються з експериментальними дослідженнями  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ .

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

Стаття постуила до редакції 17.12.2021 р.; прийнята до друку 09.08.2022 р.

### Вступ

Дослідження напівпровідникового твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ , отриманого уведенням до структури сполуки  $\text{LuNiSb}$  атомів Zr шляхом заміщення у кристалографічній позиції  $4a$  атомів Lu, виявило непрогнозовану поведінку структурних, енергетичних та кінетичних характеристик [1]. Оскільки атомний радіус Lu ( $r_{Lu}=0,173$  нм) більший, ніж Zr ( $r_{Zr}=0,160$  нм), ми очікували на монотонне зменшення значень періоду елементарної комірки  $a(x)$

$\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ . При цьому у напівпровіднику  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  мають генеруватися структурні дефекти донорної природи (атом Zr ( $4d^25s^2$ ) володіє більшим числом  $d$ -електронів, ніж Lu ( $5d^16s^2$ )). Однак структурні дослідження  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  виявили за  $x \approx 0,02$  екстремум на залежності  $a(x)$ : на ділянці концентрацій  $x=0-0,02$  значення  $a(x)$  стрімко зростають, проходять через максимум і за  $x > 0,02$  так само стрімко спадають. Подібну поведінку періоду елементарної комірки  $a(x)$  спостерігали і у твердому розчині  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  [2, 3].

Неочікуваним також виявився характер зміни значень питомого опору  $\rho(T,x)$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ . За найменшої в експерименті концентрації атомів Zr ( $x=0,01$ ) відбувається металізація провідності  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ , а від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$  свідчать про вихід рівня Фермі  $\varepsilon_F$  із забороненої зони  $\varepsilon_g$  у зону провідності  $\varepsilon_C$ . Виходить, що за  $x=0$  маємо напівпровідник  $p$ -типу, коли рівень Фермі  $\varepsilon_F$  лежить на відстані  $\sim 10$  меВ від стелі валентної зони  $\varepsilon_V$ , а вже за  $x=0,01$  він розташований глибоко у зоні провідності  $\varepsilon_C$  і електрони є основними носіями. Розрахунки показують, якби у позиції  $4a$  відбувалося заміщення атомів Lu на атоми Zr і в  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  генерувалися б донори, то за концентрації  $x\approx 0,02$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  знаходився біля середини забороненої зони  $\varepsilon_g$ . І лише за  $x\geq 0,04$  він мав би перетнути дно зони провідності  $\varepsilon_C$ , що привело би до металізації електропровідності.

З іншого боку, у класичному випадку легування, наприклад, напівпровідника  $p$ -типу донорною домішкою, спочатку відбувається захоплення вільних електронів акцепторами (іонізація акцепторів) до концентрацій, коли число акцепторів відповідає числу іонізованих донорів. За більших концентрацій, коли всі акцептори іонізовані, поставлені донорами електрони стають колективізованими (вільними) та беруть участь в електропровідності. Тобто, спочатку концентрація вільних дірок зменшується лінійно до числа уведених донорів [4, 5]. У  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  цей механізм компенсації відсутній, а є лише стрімкий ріст числа електронів.

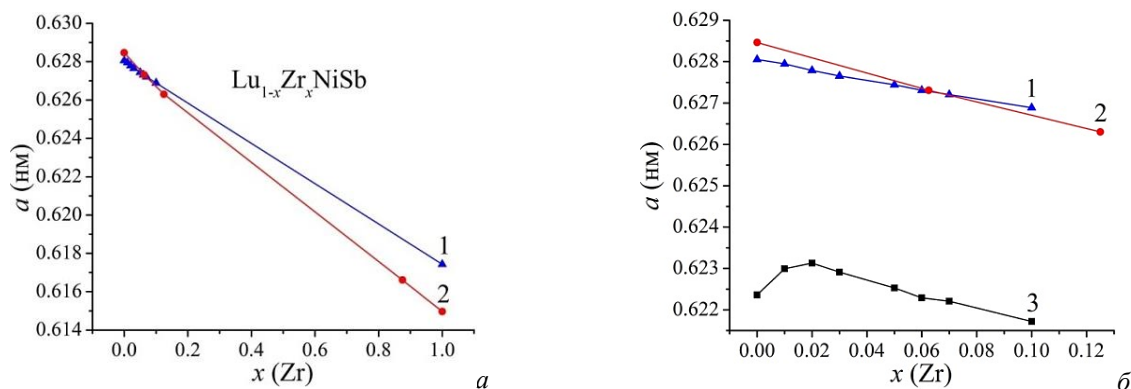
Що спричинило таку «некласичну» поведінку кінетичних характеристик  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ ? Точніше, які структурні зміни у  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  спричинили таку суттєву перебудову електронної системи напівпровідника?

Відповідь на дані запитання лежить у площині розуміння структурних змін сполуки  $\text{LuNiSb}$ . Знання особливостей просторового розташування атомів у сполуці  $\text{LuNiSb}$  дозволить зрозуміти механізм входження у її структуру атомів Zr при отриманні твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  та прогнозовано синтезувати термоелектричні матеріали з наперед заданими характеристиками. Для цього методами KKR (пакет програм AkaiKKR) та FLAPW (пакет

програм Elk) проведено моделювання структурних, термодинамічних, енергетичних та кінетичних характеристик  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  та їхнє порівняння з результатами експериментальних досліджень

## I. Методики дослідження

Розрахунки електронної структури, розподілу густини електронних станів (density of states – DOS), функції локалізації електрона (ELF), термодинамічних та кінетичних характеристик, а також оптимізація параметрів кристалічної структури напівпровідникового твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  проводились з використанням як методу Коррінгі-Кона-Ростокера (Korringa-Kohn-Rostoker, далі KKR) у наближенні когерентного потенціалу (Coherent Potential Approximation – CPA) та локальної густини (Local Density Approximation – LDA), так і повнопотенціального методу лінеаризованих плоских хвиль (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves – FLAPW). Моделювання методом KKR проводились з використанням пакету програм AkaiKKR [6] у наближенні локальної густини для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi, Janak, Williams (MJW) [7] в напів-релятивістському врахуванні основного (core) рівня та спин-орбітальної взаємодії. Для проведення розрахунків методом FLAPW використовували пакет програм Elk [8]. Моделювання здійснювалось для  $k$ -сітки  $10\times 10\times 10$  у наближенні як локальної густини (LDA), так і узагальненого градієнта GGA. Зона Брілюєна була розбита на 1000  $k$ -точок, які використовували для розрахунків спектральної функції Блоха (зонного енергетичного спектру) та густини електронних станів. Ширина енергетичного вікна вибиралась так, щоб захопити напів-основні (semi-core) стани  $p$ -елементів. Візуалізація об'ємних даних здійснювалась за допомогою програми VESTA [9]. Алгоритм моделювання електронної структури використано згідно праці [10]. Топологічний аналіз та інтерпретація DOS та ELF проведено в рамках теорії Бейдера [11].



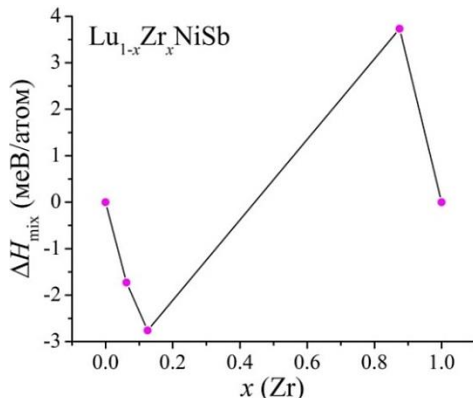
**Рис. 1.** Моделювання зміни значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ :  $a - x=0-1,0$ ,  $b - x=0-0,1$ . 1 – за допомогою програми AkaiKKR, 2 – програми Elk, 3 – результати експерименту.

## II. Моделювання структурних характеристик $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

Результати розрахунку зміни значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ ,  $x=0-1$ , обома методами у припущенні, що у кристалографічній позиції  $4a$  відбувається заміщення атомів Lu на атоми Zr показують *лінійне* зменшення періоду (рис. 1а). Таке зменшення значень  $a(x)$  є передбачуваним, оскільки атомний радіус Zr менший, ніж Lu. З рис. 1а,б також видно, що значення періоду комірки сполуки  $\text{LuNiSb}$ , отримані моделюванням пакетом програм AkaiKKR [6], є менші, ніж при використанні пакету програм Elk [8].

У той же час моделювання для гіпотетичної сполуки  $\text{ZrNiSb}$  (інша сторона твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  за  $x=1$ ) показало протилежний результат: значення періоду сполуки  $\text{ZrNiSb}$ , отримані AkaiKKR [6], більші, ніж отримані Elk [8]. Отже, хід залежностей  $a(x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ , отриманих різними методами моделювання, відбувається за різними законами (різні кути нахилу *прямолінійних* залежностей  $a(x)$ ). Нагадаємо, що рентгеноструктурні дослідження  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  [1] виявили немонотонний характер зміни значень  $a(x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ : за концентрацій  $x=0-0,02$  значення  $a(x)$  зростають, а за  $x>0,02$  спадають (рис. 1б, залежність 3). Виявилось, що кут нахилу зміни значень періоду комірки  $a(x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ , отриманий з експерименту за  $x>0,02$  співпадає з таким при використанні пакету програм Elk [8]. Цей результат свідчить про вищу ефективність моделювання структурних характеристик  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  методом FLAPW у порівнянні з методом KKR.

Той факт, що у  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  має місце немонотонна зміна значень періоду елементарної комірки  $a(x)$  (рис. 1б) дозволяє припустити, що атоми Zr, введені у матрицю пів-Гейслерової фази  $\text{LuNiSb}$ , не лише заміщують у позиції  $4a$  атоми Lu, а також спричиняють інші структурні зміни. Проаналізуємо, які саме.



**Рис. 2.** Розрахунок методом Elk зміни значень ентальпії змішування  $\Delta H_{\text{mix}}$  для  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ .

Формально, виходячи з геометричних міркувань, можна припустити, що збільшення значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  могло спричинити часткове зайняття атомами Zr кристалографічної позиції  $4c$  атомів Ni. Адже атомний

радіус атома Ni ( $r_{\text{Ni}}=0,124$  нм) є найменшим серед компонентів  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  ( $r_{\text{Sb}}=0,159$  нм). Однак таке припущення є малоімовірним через значну різницю атомних радіусів Zr та Ni. З іншого боку, автори [1, 3] висунули припущення про існування вакансій у позиції  $4c$  атомів Ni. Тому високою є ймовірність повернення атомів Ni у позицію  $4c$  (заповнення вакансій у позиції), що може привести до збільшення значень  $a(x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ . Ми також не виключаємо наявності вакансій у кристалографічній позиції  $4a$ , що породжує структурні дефекти акцепторної природи. Зайняття цих вакансій домішковими атомами Zr також генерує появу структурних дефектів донорної природи та приводить до росту значень  $a(x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ .

Отже, результати моделювання зміни значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  та їхнє порівняння з результатами експерименту [1] дозволяє припустити наступні структурні перетворення:

- наявність вакансій у позиції  $4a$  та відповідних акцепторних рівнів  $\varepsilon_A^{\text{vac}4a}$  у забороненій зоні  $\varepsilon_g$ . Зайняття атомами Zr вакансій у позиції  $4a$  веде до збільшення значень періоду  $a(x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ , ліквідації дефектів акцепторної природи та відповідних акцепторних рівнів  $\varepsilon_A^{\text{vac}4a}$ . При цьому у напівпровіднику генеруються структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні  $\varepsilon_g$  з'являються відповідні донорні рівні  $\varepsilon_D^{4a}$ ;

- повернення атомів Ni у позицію  $4c$  і ліквідація вакансій приводить до росту значень  $a(x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ . Одночасно при цьому у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  зникають відповідні акцепторні рівні  $\varepsilon_A^{\text{vac}4c}$ ;

- заміщення у позиції  $4a$  атомів Lu на атоми Zr веде до зменшення значень періоду комірки  $a(x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  та генерує структурні дефекти донорної природи і появу у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  донорних рівнів  $\varepsilon_D^{4a}$ .

Наскільки наведені міркування стосовно просторового розташування атомів у  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  відповідають реальному стану покажуть наведені нижче результати оптимізації моделі кристалічної структури сполуки  $\text{LuNiSb}$  на основі результатів розрахунку електронного спектру та її фізичних властивостей [3, 12].

## III. Моделювання термодинамічних характеристик $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

Виходячи з того, що не існує сполуки  $\text{ZrNiSb}$  зі структурою  $\text{MgAgAs}$  [13], а значить і 100 % заміщення атомів Lu на Zr, важливо встановити межі існування твердого розчину заміщення  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ . Для цього, окрім рентгеноструктурних досліджень, проведено моделювання термодинамічних характеристик для гіпотетичного твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ ,  $x=0-1$ , у наближенні гармонійних коливань атомів у рамках теорії функціоналу густини DFT. Зміна значень ентальпії змішування  $\Delta H_{\text{mix}}$  (рис. 2)  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ ,  $x=0-1$ , дозволяє встановити область існування твердого розчину заміщення.

Так, на ділянці концентрацій  $x \leq 0,125$  значення ентальпії змішування  $\Delta H_{\text{mix}}(x)$  для  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  від'ємні та спадають, вказуючи на енергетичну доцільність заміщення атомів Lu на Zr. Однак за більших концентрацій атомів Zr,  $x > 0,125$ , залежність  $\Delta H_{\text{mix}}(x)$  зростає та змінює знак за  $x \approx 0,50$ , що свідчить про енергетичну невигідність утворення твердого розчину заміщення  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  за таких концентрацій. Відбувається розшарування (спінодальний розпад фази) і твердого розчину заміщення не існує. Отже, область існування твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  обмежена концентрацією  $x \leq 0,125$ , в яку попадають досліджені в [1] зразки.

#### IV. Моделювання електронної структури та уточнення кристалічної структури сполуки LuNiSb

Моделювання електронної структури сполуки LuNiSb для упорядкованого варіанту кристалічної структури зі 100% зайнятістю атомами власних позицій показує, що сполука є напівпровідником  $n$ -типу провідності (рис. 3). У такому випадку рівень Фермі  $\epsilon_F$  (пунктирна лінія) лежить біля дна зони провідності  $\epsilon_C$ , що в експерименті дасть від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T)$ . Однак, таке розташування рівня Фермі суперечить результатам експериментальних досліджень сполуки LuNiSb [1,3,12], які встановили, що сполука є напівпровідником  $p$ -типу провідності, а рівень Фермі

$\epsilon_F$  лежить біля стелі валентної зони на відстані  $\sim 10$  меВ.

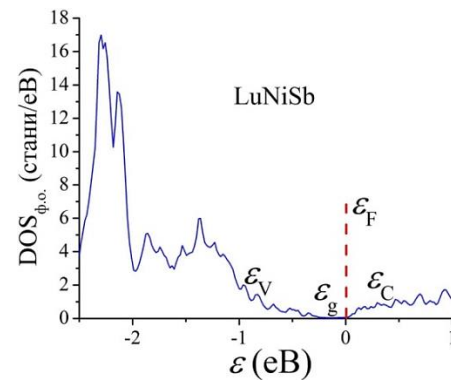


Рис. 3. Розрахунок DOS LuNiSb для упорядкованого варіанту кристалічної структури зі 100% зайнятістю атомами власних кристалографічних позицій.

Невідповідність електронної структури сполуки LuNiSb, зокрема положення рівня Фермі  $\epsilon_F$ , отриманих експериментально та шляхом моделювання вказує на існування у її кристалічній структурі дефектів, що генерують у забороненій зоні енергетичні рівні акцепторної та донорної природи. Саме співвідношення іонізованих акцепторів та донорів (ступінь компенсації напівпровідника [4]) визначає положення рівня Фермі  $\epsilon_F$  LuNiSb. Той факт, що рівень Фермі  $\epsilon_F$  у LuNiSb лежить біля валентної зони, засвідчує переважаюче число акцепторів над донорами.

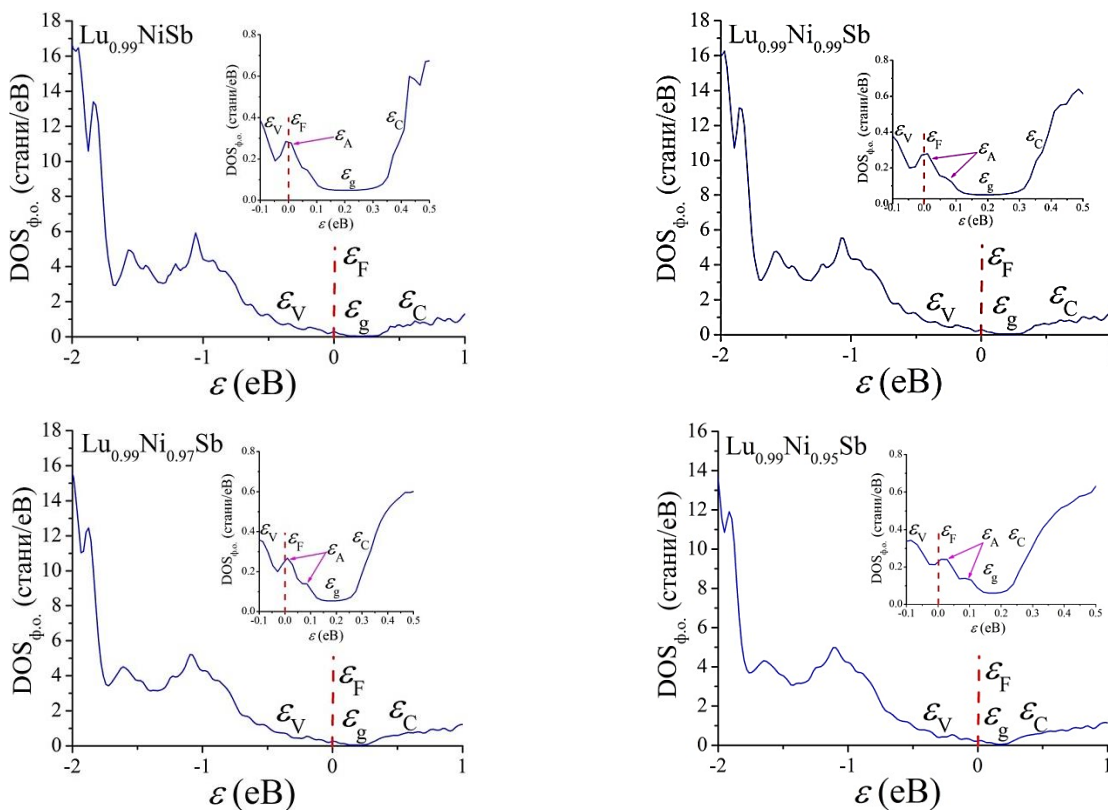


Рис. 4. Розрахунок DOS LuNiSb за наявності вакансій у позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni, відповідно.



При аналізі кристалічної структури  $\text{LuNiSb}$  ми припустили наявність вакансій у кількох кристалографічних позиціях, які є джерелом структурних дефектів акцепторної природи. З іншого боку, при уведенні до структури сполуки  $\text{LuNiSb}$  домішкових атомів саме наявність вакансій визначатиме способи формування структурних дефектів та енергетичних рівнів у забороненій зоні  $\epsilon_g$ . Тому важливо встановити особливості кристалічної структури сполуки  $\text{LuNiSb}$ .

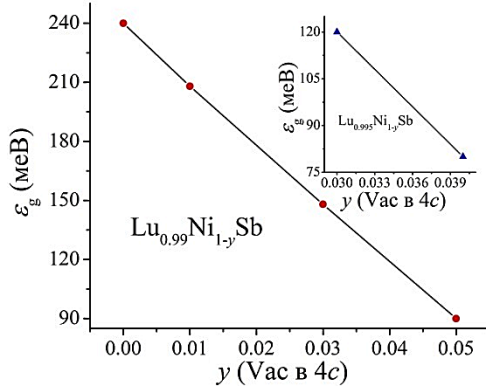


Рис. 5. Зміна значень ефективної ширини забороненої зони  $\epsilon_g$  в  $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$  і  $\text{Lu}_{0.995}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$  (вставка).

Для уточнення кристалічної структури сполуки  $\text{LuNiSb}$ , максимально наближеної до результатів експериментальних вимірювань [1, 3, 12], проведено моделювання її електронної структури для різних варіантів просторового розташування атомів та наявності вакансій. Так, на рис. 4 показано розподіл густини електронних станів DOS для упорядкованої моделі кристалічної структури сполуки  $\text{LuNiSb}$  (всі атоми займають власні позиції), однак кристалографічна позиція  $4a$  зайнята атомами Lu на 99%, а позиція  $4c$  атомів Ni зайнята від 100% до 95%. Незайняті позиції (вакансії) формують структурні дефекти акцепторної природи.

Так, у гіпотетичній сполуці  $\text{Lu}_{0.99}\text{NiSb}$  рівень Фермі  $\epsilon_F$  стрімко змінив своє положення і тепер лежить на краю валентної зони  $\epsilon_V$ : відбувся перехід провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона), а дірки є основними носіями. Розташування рівня Фермі  $\epsilon_F$  на краю валентної зони  $\epsilon_V$  є зрозумілим, адже відсутність у позиції  $4a$  атома Lu породжує дефект акцепторної природи та відповідний акцепторний рівень  $\epsilon_A$ . Така модель структури сполуки стосовно

дірок, як основних носіїв струму, відповідає результатам експерименту [1, 3, 12]. Однак експериментальні дослідження встановили напівпровідниковий характер зміни значень питомого електроопору  $\ln(\rho(1/T))$   $\text{LuNiSb}$  з властивими високо- та низькотемпературними активаційними ділянками [14]. А це означає, що у реальному кристалі рівень Фермі  $\epsilon_F$  розташований у забороненій зоні  $\epsilon_g$  напівпровідника, а не на краю валентної зони  $\epsilon_V$ , як показують результати моделювання для випадку  $\text{Lu}_{0.99}\text{NiSb}$ .

Якщо у гіпотетичній сполуці  $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$  будуть виникати вакансії у кристалографічній позиції  $4c$  атомів Ni, то у сполуках  $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{0.99}\text{Sb}$ ,  $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{0.97}\text{Sb}$  та  $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{0.95}\text{Sb}$  відбувається генерування ще одного акцепторного рівня  $\epsilon_A$  (рис. 4) та стрімке зменшення значень ефективної ширини забороненої зони  $\epsilon_g$  зі швидкістю  $\Delta\epsilon_g/\Delta y=30$  меВ/ат.% (рис. 5). Тут під терміном «ефективної ширини забороненої зони  $\epsilon_g$ » розуміється енергетична щілина між хвостами зон неперервних енергій. При цьому рівень Фермі  $\epsilon_F$  фіксується акцепторним рівнем, який зливається із валентною зоною  $\epsilon_V$ . Таке розташування рівня Фермі  $\epsilon_F$  не узгоджується з результатами експерименту, де він знаходиться на відстані  $\sim 10$  меВ від стелі валентної зони  $\epsilon_V$ .

Так виглядає, що наявність 1 % вакансій у кристалографічній позиції  $4a$  атомів Lu є занадто високою і в гіпотетичній сполуці  $\text{Lu}_{0.99}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$  ми не зможемо спостерігати в експерименті активацію дірок з рівня Фермі  $\epsilon_F$  на край валентної зони  $\epsilon_V$ . У випадку меншого числа вакансій у позиції  $4a$  атомів Lu, наприклад, у гіпотетичній сполуці  $\text{Lu}_{0.995}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$  також відбувається генерування двох акцепторних рівнів  $\epsilon_A$  (рис. 6) та зменшення значень ефективної ширини забороненої зони  $\epsilon_g$  зі швидкістю  $\Delta\epsilon_g/\Delta y=40$  меВ/ат.% (рис. 5, вставка). Модель електронної структури гіпотетичної сполуки  $\text{Lu}_{0.995}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$ , яка також передбачає наявність вакансій у кристалографічній позиції  $4c$  атомів Ni, передбачає розташування рівня Фермі  $\epsilon_F$  на краю валентної зони  $\epsilon_V$  (рис. 6). Формально, дана модель також не узгоджується з результатами експерименту. Однак при розрахунках ми нехтуємо неконтрольованими донорами, які присутні у кристалі, а положення рівня Фермі  $\epsilon_F$  є результатом компенсації іонізованих акцепторів та донорів. Тому можна вважати, що модель сполуки

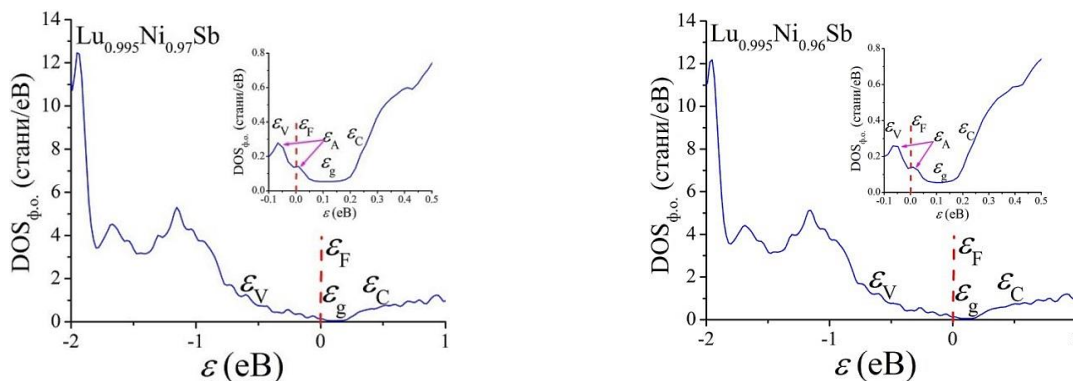


Рис. 6. Розрахунок DOS  $\text{Lu}_{0.995}\text{Ni}_{1-y}\text{Sb}$  за наявності вакансій у позиціях  $4a$  та  $4c$  атомів Lu та Ni, відповідно.

$\text{Lu}_{0,995}\text{Ni}_{0,97}\text{Sb}$  є близькою до просторового розташування атомів у напівпровіднику.

## V. Моделювання електрокінетичних характеристик $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

Моделювання температурних залежностей кінетичних характеристик сполуки  $\text{LuNiSb}$  за температур  $4,2\text{--}70\text{ K}$  показує стрімке зменшення значень питомого опору  $\rho(T)$  у діапазоні  $T=4,2\text{--}20\text{ K}$  (рис. 7). Така поведінка  $\rho(T)$  характерна для напівпровідників, коли має місце збільшення числа вільних носіїв струму за рахунок їхньої активації з рівня Фермі  $\epsilon_F$  у зони неперервних енергій. У випадку сполуки  $\text{LuNiSb}$  такими носіями є дірки, на що вказують додатні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T)$ , і це узгоджується з результатами експерименту [1].

Уведення у структуру сполуки  $\text{LuNiSb}$  атомів  $\text{Zr}$  шляхом заміщення у позиції  $4a$  атомів  $\text{Lu}$  генерує у  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  структурні дефекти донорної природи. Моделювання зміни значень питомого опору  $\rho(T,x)$  за найменшої концентрації атомів  $\text{Zr}$  ( $x=0,01$ ) показує дві принципово різні ділянки: за температур  $T=4,2\text{--}20\text{ K}$  значення  $\rho(T,x)$  зменшуються, що характерно для напівпровідників, а з ростом температури – зростають, вказуючи на металічний тип провідності (рис. 7). При цьому значення коефіцієнта термо-ерс  $\text{Lu}_{0,99}\text{Zr}_{0,01}\text{NiSb}$  стрімко зменшуються від значень  $\alpha_{4,2\text{ K}}=225\text{ }\mu\text{В/К}$  до  $\alpha_{70\text{ K}}=-20\text{ }\mu\text{В/К}$ . Зміна знаку коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T)$  засвідчує зміну типу провідності напівпровідника, коли основними носіями струму є електрони. При цьому рівень Фермі  $\epsilon_F$  розташується у

зоні провідності  $\epsilon_C$ , що власне і забезпечує металічну провідність. За ще більшої концентрації атомів  $\text{Zr}$  ( $x=0,07$  та  $x=0,10$ ) у діапазоні температур  $T=4,2\text{--}70\text{ K}$  знак коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T)$  залишається від'ємним, а характер зміни значень питомого опору  $\rho(T,x)$  подібний, як і для випадку, коли концентрація атомів  $\text{Zr}$  становила  $x=0,01$  (рис. 7).

Те, що за усіх концентрацій атомів  $\text{Zr}$  у температурному діапазоні  $T=4,2\text{--}20\text{ K}$  значення питомого електроопору  $\rho(T,x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  спадають, вказує на глибину залягання донорних станів у забороненій зоні  $\epsilon_g$  напівпровідника. За низьких температур ( $T<20\text{ K}$ ) теплової енергії недостатньо, щоб відбулася активація електронів у зону провідності  $\epsilon_C$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ . Те, що такою зоною є зона провідності  $\epsilon_C$ , можна стверджувати на основі від'ємних значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$ . Однак, за температур  $T>20\text{ K}$  відбувається термічний закид електронів з донорного рівня на край зони провідності  $\epsilon_C$ , що супроводжується зростанням концентрації вільних електронів. При цьому рівень Фермі  $\epsilon_F$  заходить у зону провідності  $\epsilon_C$ : відбувається перехід провідності діелектрик метал (перехід Андерсона [4]). Характер зміни значень питомого опору  $\rho(T,x)$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  за температур  $T=70\text{--}400\text{ K}$  є незмінним (рис. 8).

Цілком зрозумілим є збільшення значень питомого опору  $\rho(T,x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  з ростом

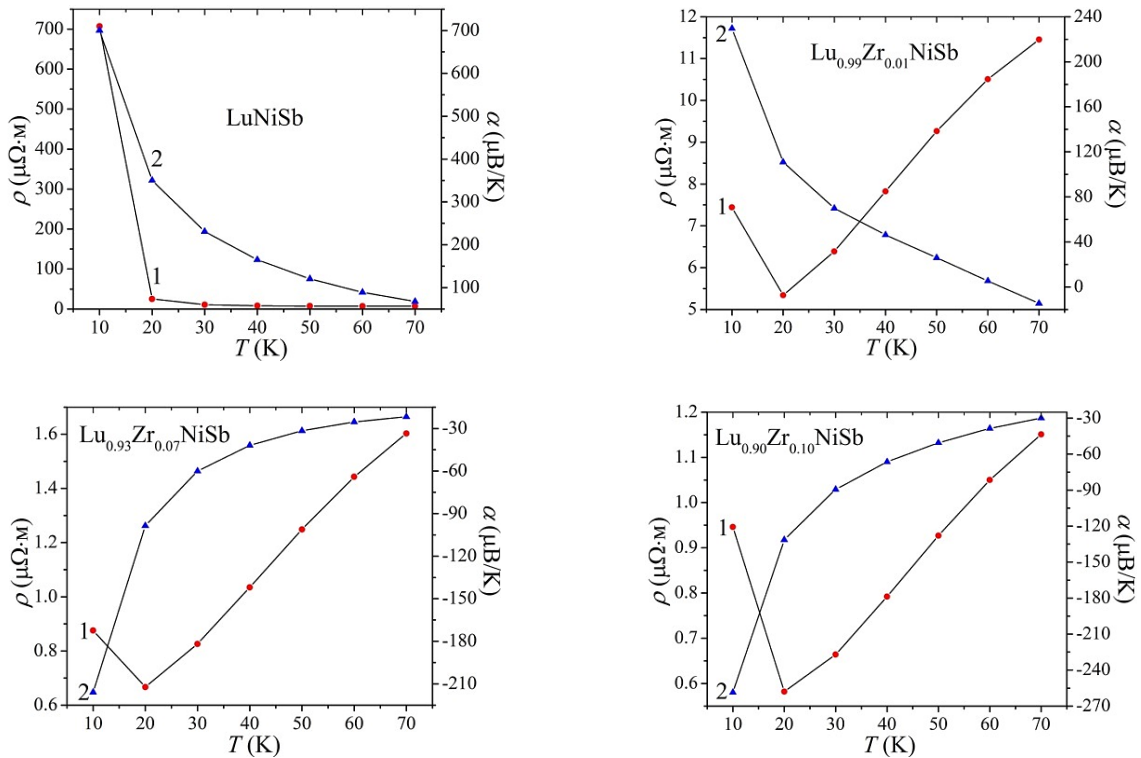
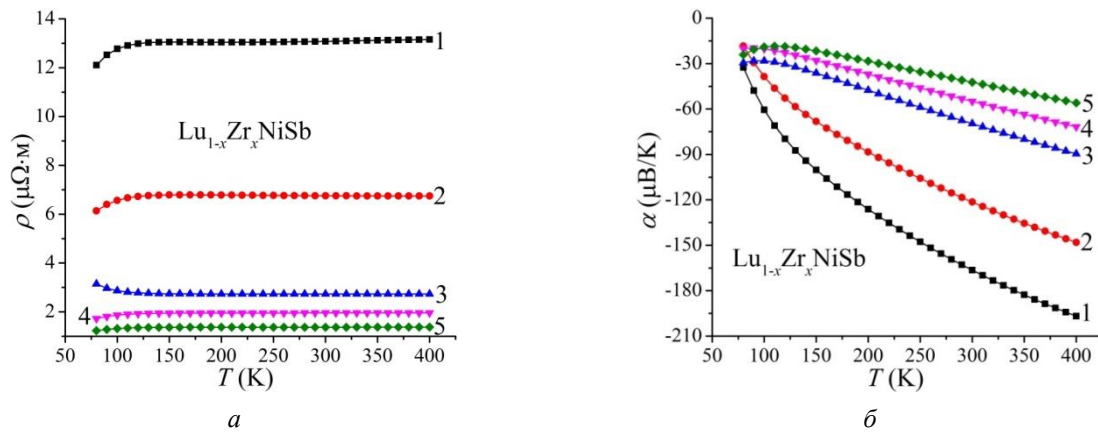


Рис. 7. Розрахунок зміни значень питомого електроопору  $\rho(T,x)$  (1) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$  (2)  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  за температур  $T=4,2\text{--}70\text{ K}$ .



**Рис. 8.** Розрахунок зміни значень питомого електроопору  $\rho(T,x)$  (а) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$  (б)  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  за температур  $T=70-400$  К: 1 –  $x=0,01$ ; 2 –  $x=0,02$ ; 3 –  $x=0,05$ ; 4 –  $x=0,07$ ; 5 –  $x=0,1$ .

температури, що обумовлене наявними у напівпровіднику механізмами розсіювання носіїв струму. Високі значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$  у температурному діапазоні  $T=70-400$  К показують, що  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  залишається сильно легованим напівпровідником, у якого рівень Фермі  $\varepsilon_F$  розташований у зоні провідності  $\varepsilon_C$ .

Отже, з наведеного вище можемо відзначити узгодженість результатів експериментальних досліджень [1] та розрахунків зміни значень кінетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  (рис. 7, 8). Це є свідченням як коректності експерименту, так і обраного методу моделювання. Тепер можемо дати відповідь на питання щодо структурних змін у  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ , які спричинили суттєву перебудову електронної системи напівпровідника, що спричинило «некласичну» поведінку його кінетичних характеристик.

Результати моделювання енергетичних характеристик сполуки  $\text{LuNiSb}$  передбачають наявність вакансій у позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni, відповідно, що генерує у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  два акцепторні рівні  $\varepsilon_A^{Vac4a}$  та  $\varepsilon_A^{Vac4c}$ . При уведенні до структури сполуки  $\text{LuNiSb}$  атомів Zr ( $4d^25s^2$ ) шляхом заміщення у позиції 4a атомів Lu ( $5d^16s^2$ ) спочатку відбувається зайняття атомами Zr вакансій у цій позиції, що веде до росту періоду елементарної комірки (рис. 1б, залежність 3) та ліквідації дефектів акцепторної природи і відповідних акцепторних рівнів  $\varepsilon_A^{Vac4a}$ . При цьому одночасно атоми Ni повертаються у позицію 4c, що збільшує значення  $a(x)$  та ліквідує дефекти акцепторної природи і відповідні акцепторні рівні  $\varepsilon_A^{Vac4c}$ . Саме ліквідація вакансій, а не їхня іонізація при захопленні електрона є тією принциповою відмінністю, яка спричиняє «некласичну» поведінку кінетичних характеристик  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ . За повного зайняття вакансій відбувається витіснення атомів Lu, що зменшує значення періоду комірки  $a(x)$  та генерування дефектів донорної природи і донорних рівнів  $\varepsilon_D^{4a}$ .

## Висновки

Результатом комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, термодинамічних, кінетичних, енергетичних властивостей термоелектричного матеріалу  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  є встановлення природи структурних дефектів донорної та акцепторної природи. Показано, що у структурі базової сполуки  $\text{LuNiSb}$  присутні дефекти акцепторної природи як результат наявності вакансій у позиціях 4a та 4c відповідно атомів Lu та Ni, що породило у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  акцепторні рівні (зони). Уведення до структури сполуки  $\text{LuNiSb}$  домішкових атомів Zr шляхом заміщення у позиції 4a атомів Lu генерує структурні дефекти донорної природи з одночасною ліквідацією вакансій у позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni (акцепторних рівнів). Співвідношення концентрацій наявних донорів та акцепторів визначає у  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  та механізми провідності. Досліджений твердий розчин  $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  є перспективним термоелектричним матеріалом.

**Володимир Ромака** – д.т.н., професор НУ «Львівська політехніка», [volodymyr.romaka@gmail.com](mailto:volodymyr.romaka@gmail.com) ;

**Юрій Стадник** – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка, [stadnykyu@gmail.com](mailto:stadnykyu@gmail.com);

**Любов Ромака** – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка, [lyubov.romaka@gmail.com](mailto:lyubov.romaka@gmail.com);

**Віталій Ромака** – д.т.н., к.х.н., доктор фізики Технічного університету, Дрезден, Німеччина, [vromaka@gmail.com](mailto:vromaka@gmail.com);

**Павло Демченко** – пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка, [pavlo.demchenko@lnu.edu.ua](mailto:pavlo.demchenko@lnu.edu.ua);

**Володимир Пашкевич** – к.т.н., доцент НУ «Львівська політехніка», [volodymyr.z.pashkevych@lpnu.ua](mailto:volodymyr.z.pashkevych@lpnu.ua);

**Андрій Горинь** – к.х.н., ст. наук. сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка; [andriy.horin@lnu.edu.ua](mailto:andriy.horin@lnu.edu.ua).

- [1] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, V.Z. Pashkevych, M.V. Rokomanuk, Materials XVII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, Ivano-Frankivsk, October 11-16, 2021, P. 87.
- [2] V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, V. Krayovskyy, A. Horyn, P. Klyzub, V. Pashkevych, Phys. Chem. Sol. State, V. 21, 689 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.689-694>.
- [3] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.Ya. Krayovskyy, L.P. Romaka, O.P. Guk, V.V. Romaka, M.M. Mykyychuk, A.M. Horyn, "The latest heat-sensitive materials and temperature transducers", Lviv Polytechnic Publishing House, Lviv, (2020). ISBN 978-966-941-478-6. [in Ukrainian].
- [4] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, "Electronic Properties of Doped Semiconductors", Springer, NY, (1984).
- [5] V.A. Romaka, D. Fruchart, V.V. Romaka, E.K. Hlil, Yu.V. Stadnyk, Yu.K. Gorelenko and L.G. Akselrud, Semiconductors, V. 43(1), 7 (2009); <https://doi.org/10.1134/S1063782609010035>.
- [6] H. Akai, J. Phys.: Condens. Matter., V. 1(43), 8045 (1989); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/43/006>
- [7] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, "Calculated electronic properties of metals", Pergamon Press, NY, (1978).
- [8] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B, V. 54(23), 16470 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16470>.
- [9] K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., V. 41(3), 653 (2008); <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>.
- [10] V.P. Babak, V.V. Shchepetov, J. Friction and Wear, V. 39, 38 (2018); <https://link.springer.com/article/10.3103/S1068366618010038>.
- [11] R.F.W. Bader, "Atoms in Molecules: A Quantum Theory", Clarendon Press, Oxford, (1994).
- [12] R.V. Skolozdra, A. Guzik, A.M. Goryn, J. Pierre, Acta Phys. Polonica A, V. 92(2), 343 (1997).
- [13] L. Romaka, A. Tkachuk, Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, J. Alloys Compd., V. 470, 233 (2009) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.030>
- [14] V.V. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, P. Rogl, Yu. Stadnyk, N. Melnychenko, M. Orlovskyy, V. Krayovskyy, J. Solid State Chem., 239, 145 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.029>.

V.A. Romaka<sup>1</sup>, Yu. Stadnyk<sup>2</sup>, L. Romaka<sup>2</sup>, V.V. Romaka<sup>3</sup>,  
P. Demchenko<sup>2</sup>, V. Pashkevich<sup>1</sup>, A. Horyn<sup>2</sup>

## Investigation of thermoelectric material based on Lu<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>NiSb solid solution. II. Modeling of characteristics

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, S. Bandera Str. 12, 79013, Lviv, Ukraine  
e-mail: [yolodymyr.romaka@gmail.com](mailto:yolodymyr.romaka@gmail.com)

<sup>2</sup>Ivan Franko L'viv National University, Kyryl & Mephody Str.6, 79005, L'viv, Ukraine  
e-mail: [lyubov.romaka@gmail.com](mailto:lyubov.romaka@gmail.com)

<sup>3</sup>Technische Universität Dresden, Bergstrasse 66, 01069 Dresden, Germany  
e-mail: [yromaka@gmail.com](mailto:yromaka@gmail.com)

The KKR (AkaiKKR software package) and FLAPW (Elk software package) methods were used to model the structural, thermodynamic, energetic, and electrokinetic characteristics of the Lu<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>NiSb semiconductor solid solution. It is shown that defects of acceptor nature are present in the structure of LuNiSb as a result of vacancies in positions 4a and 4c of Lu and Ni atoms, respectively, which generates two acceptor levels  $\varepsilon_A^{Vac4a}$  and  $\varepsilon_A^{Vac4c}$  in the band gap  $\varepsilon_g$ . When Zr atoms are introduced into the LuNiSb structure by replacing Lu atoms in position 4a, Zr atoms also occupy vacancies in this position, which increases the lattice parameter  $a(x)$  and eliminates defects of acceptor nature and corresponding acceptor levels  $\varepsilon_A^{Vac4a}$ . When the vacancies are filled, Lu atoms are displaced, which reduces the value of the unit cell parameter and generates defects of donor nature and donor levels  $\varepsilon_D^{4a}$ . The Ni atoms return to position 4c, which increases the  $a(x)$  value and eliminates defects of acceptor nature and the corresponding acceptor levels  $\varepsilon_A^{Vac4c}$ . At the lowest concentration of Zr atoms, the conduction type of Lu<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>NiSb changes from *p*- to *n*-type. The simulation results are consistent with experimental studies of Lu<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>NiSb.

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