

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

## Синтез і електротранспортні властивості напівпровідникового твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. І.Франка, Львів, Україна, [lyubov.romaka@gmail.com](mailto:lyubov.romaka@gmail.com)

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, [volodymyr.romaka@gmail.com](mailto:volodymyr.romaka@gmail.com)

Методом електродугового плавлення синтезовано зразки твердого розчину  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  ( $x=0-0.10$ ) та досліджено вплив легування атомами Sc на електрокінетичні та енергетичні характеристики фази пів-Гейслера  $\text{ErNiSb}$  за температур 80 – 400 К. Встановлено, що за досліджених концентрацій  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  основними носіями електрики в напівпровіднику є дірки. Показано, що легування  $p\text{-ErNiSb}$  атомами Sc шляхом заміщення у позиції  $4a$  атомів Er супроводжується зайняттям ними наявних вакансій у позиції  $4a$ , що веде до зменшення та ліквідації структурних дефектів акцепторної природи та відповідної акцепторної зони. При цьому у позиції  $4a$  генеруються структурні дефекти донорної природи та з'являється домішкова донорна зона. Співвідношення генерованих іонізованих акцепторів і донорів визначає положення рівня Фермі та механізми електропровідності  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ . Досліджений твердий розчин  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  є перспективним термоелектричним матеріалом.

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

Подано до редакції 28.01.2021; прийнято до друку 1.03.2021.

### Вступ

Одним із способів отримання термоелектричних матеріалів на основі фаз пів-Гейслера (структурний тип  $\text{MgAgAs}$ , просторова група  $F\bar{4}3m$  [1, 2]) з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну є легування базових напівпровідників, зокрема,  $n\text{-MnNiSn}$ ,  $n\text{-MCoSb}$  та  $n\text{-VFeSb}$  ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ), домішковими атомами, що генерує структурні дефекти нейтральної, донорної і/або акцепторної природи. Таке легування дозволяє плавно змінювати у напівпровіднику значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$ , питомої електропровідності  $\sigma$  і коефіцієнта теплопровідності  $\kappa$  та отримувати високі значення термоелектричної добротності  $Z$  ( $Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$ ) [2, 3].

Новим класом напівпровідникових термоелектричних матеріалів діркового типу провідності є тверді розчини заміщення на основі фаз

пів-Гейслера  $p\text{-RNiSb}$  [4], де R – рідкісноземельний метал. Поєднання високих та додатних значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  з високими, як для напівпровідників, значеннями електропровідності  $\sigma$  є відправною точкою для отримання термоелектричних матеріалів зі стабільними характеристиками у широкому температурному діапазоні. Окрім того, додатні значення термо-ерс  $\alpha$  фаз  $p\text{-RNiSb}$  дозволяють відповідним легуванням отримати термочутливі матеріали з додатними та від'ємними значеннями термо-ерс  $\alpha$ , що також може бути використане у термометрії для формування віток термопар [3, 5].

Комплексне дослідження особливостей структурних, енергетичних та кінетичних характеристик напівпровідників  $p\text{-YNiSb}$ ,  $p\text{-GdNiSb}$ ,  $p\text{-ErNiSb}$ ,  $p\text{-TmNiSb}$  та  $p\text{-LuNiSb}$  дозволило встановити модель їхньої кристалічної структури, яка є дефектною [2, 6-8]. Наприклад, для сполуки  $\text{LuNiSb}$  найбільш оптимальним є варіант розташування

атомів в елементарній комірниці, який передбачає наступне заповнення кристалографічних позицій:  $\text{Ni}(4c) = 92.65\% \text{ Ni} + 1.35\% \text{ Lu} + 6\% \text{ Vac}$ ;  $\text{Lu}(4a) = 100\% \text{ Lu}$ ;  $\text{Sb}(4b) = 100\% \text{ Sb}$ . У свою чергу, структурні дефекти  $\text{LuNiSb}$  у вигляді вакансій у кристалографічних позиціях генерують у забороненій зоні напівпровідника два енергетичні рівні (зони) акцепторної природи  $\varepsilon_A^{Lu}$  та  $\varepsilon_A^{Ni}$  з різною глибиною залягання.

Розрахунки розподілу густини електронних станів (DOS)  $p\text{-YNiSb}$  та  $p\text{-LuNiSb}$  показали [6, 7], що при оптимальному варіанті заповнення кристалографічних позицій рівень Фермі  $\varepsilon_F$  розташовується біля рівня протікання валентної зони  $\varepsilon_V$ , чому в експерименті відповідають додатні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T, x)$ . При цьому розрахована глибина залягання рівня Фермі  $\varepsilon_F$  відносно рівня протікання валентної зони у  $p\text{-LuNiSb}$  становить  $\varepsilon_F = 28.4$  меВ, а отримана з експериментальних досліджень –  $\varepsilon_F = 23.9$  меВ. Близькість розрахованих та отриманих з експерименту значень глибини залягання рівня Фермі  $\varepsilon_F$  показує коректність використаних у [2, 6–8] інструментів моделювання електронної структури напівпровідника.

З іншого боку, наявність у сполуках  $\text{RNiSb}$  значного числа структурних дефектів одразу у кількох кристалографічних позиціях зумовлює при легуванні складний механізм входження домішкових атомів у їхню структуру. Так, у роботі [8] показано, що уведення у структуру пів-Гейслерої фази  $\text{ErNiSb}$  атомів  $\text{Zr}$  ( $4d^25s^2$ ) шляхом заміщення у позиції  $4a$  атомів  $\text{Er}$  ( $5d^06s^2$ ) супроводжується також одночасним частковим зайняттям домішковими атомами кристалографічної позиції  $4c$  атомів  $\text{Ni}$  ( $3d^84s^2$ ). Як результат, у напівпровіднику  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  одночасно генеруються як структурні дефекти донорної природи у позиції  $4a$  ( $\text{Zr}$  володіє більшим числом  $d$ -електронів, ніж  $\text{Er}$ ), так і акцепторної у позиції  $4c$  (у  $\text{Ni}$  більше  $3d$ -електронів, ніж у  $\text{Zr}$ ). При цьому у забороненій зоні напівпровідника  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  з'являються енергетичні стани домішкових донорної  $\varepsilon_D^2$  та акцепторної  $\varepsilon_A^1$  зон (донорно-акцепторні пари), які визначають механізми його електропровідності. Дослідження твердого розчину  $\text{Tm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  показало, що заміщення атомів рідкісноземельного металу  $\text{Tm}$  атомами  $\text{Sc}$  не приводить до зміни типу основних носіїв струму і дірки залишаються основними носіями електрики [9].

У представленій роботі наведено перші результати експериментальних досліджень нового термоелектричного матеріалу на основі напівпровідникового твердого розчину  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ , отриманого легуванням фази пів-Гейслера  $\text{ErNiSb}$  атомами  $\text{Sc}$  шляхом заміщення у позиції  $4a$  атомів  $\text{Er}$ . Сполука  $\text{ScNiSb}$ , яка знаходиться на протилежній стороні твердого розчину  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  ( $x = 1$ ), також є напівпровідником діркового типу провідності, а значення коефіцієнта термо-ерс досягають максимальних значень  $\alpha = 240$  мкВ/К за температури  $450$  К [10]. Відповідальними за дірковий тип провідності  $p\text{-ScNiSb}$  є виявлені авторами [10]

вакансії у позиції  $4c$  атомів  $\text{Ni}$ , які породжують структурні дефекти акцепторної природи та формують відповідну акцепторну зону. Тому заміщення атомів рідкісноземельного металу  $\text{Er}$  на атоми  $\text{Sc}$ , які знаходяться в одній групі Періодичної системи елементів, дозволить отримати неперервний напівпровідниковий твердий розчин  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  діркового типу провідності з плавною зміною його параметрів. Результати дослідження кінетичних та енергетичних характеристик твердого розчину  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ,  $x = 0 - 0.10$ , дозволять ідентифікувати механізми електропровідності для визначення умов синтезу термоелектричних матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

## I. Методики дослідження

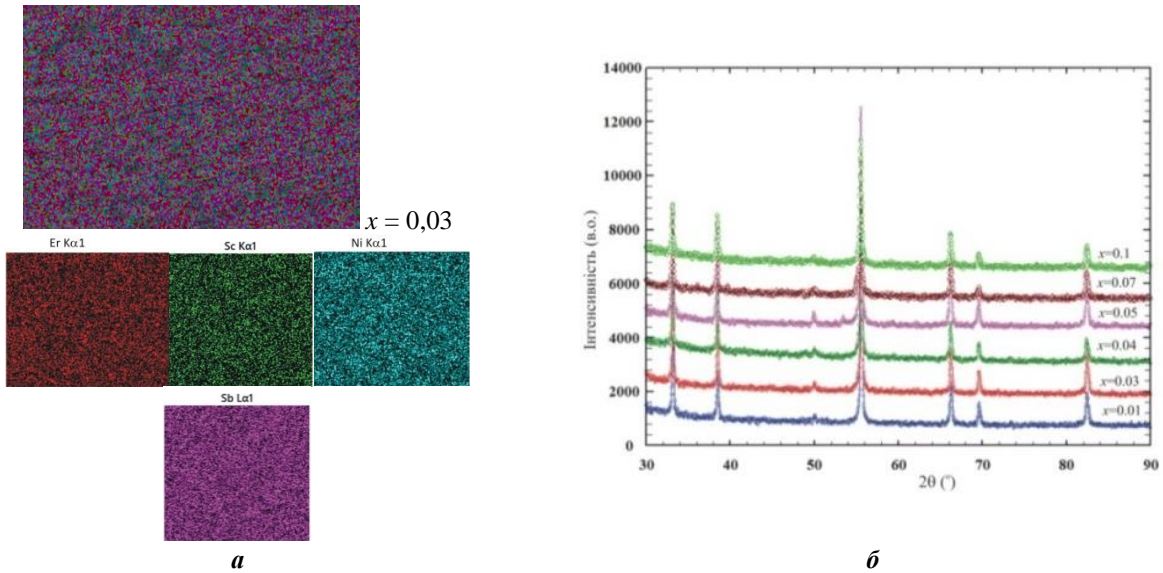
Синтез зразків твердого розчину  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  ( $x = 0 - 0.1$ ) виконано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не менше  $99.9$  мас. %) в електродуговій печі в інертній атмосфері (губчатий титан в якості гетеру). Для кращої гомогенізації зразки переплавліялись двічі. Компенсацію втрат стибію у процесі плавлення забезпечували надлишком  $2$  мас. %  $\text{Sb}$ . Термічна обробка сплавів полягала у гомогенізуючому відпалюванні при  $1070$  К у вакуумованих кварцових ампулах впродовж місяця. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампули. Для рентгенофазового аналізу синтезованих сплавів та розрахунку структурних параметрів використовували масиви дифракційних даних, отриманих на дифрактометрі DRON-4.0 ( $\text{FeK}\alpha$ -випромінювання). Кристалографічні параметри зразків  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  розраховували з використанням програми Fullprof Suite [11]. Розподіл компонентів, хімічний та фазовий склад зразків контролювали за допомогою енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу (ЕДРС, скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU, використані  $K$ - і  $L$ -спектральні лінії).

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ( $\rho$ ) (двзондовий метод) та коефіцієнта термо-ерс ( $\alpha$ ) відносно міді зразків твердого розчину  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  вимірювали у діапазонах:  $T = 80 - 400$  К,  $x = 0 - 0.10$ .

Для моделювання електронної структури використано алгоритм, наведений у праці [12].

## II. Моделювання кристалічної та електронної структур $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а на рис. 1,а, як приклад, наведено карту елементного розподілу компонентів за даними рентгеноспектрального аналізу (ЕДРС) для зразка  $\text{Er}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{NiSb}$ . За результатами рентгенівського аналізу дифрактограми зразків  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  включно до складу  $x = 0 - 0.10$



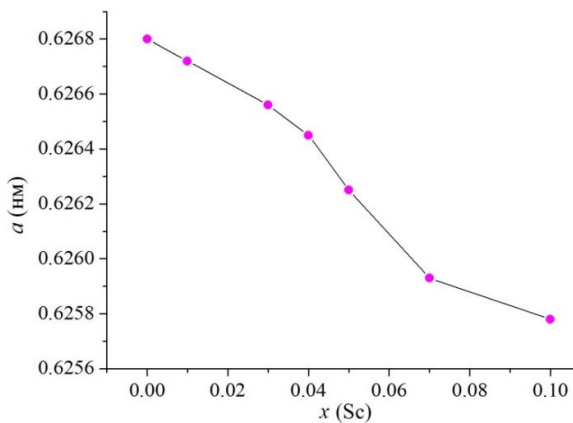
**Рис. 1.** Елементний розподіл компонентів за даними ЕДРС для зразка  $\text{Er}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{NiSb}$  (а) та дифрактограми зразків  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  (б).

індекуються у структурному типі  $\text{MgAgAs}$  [1] і не містять слідів домішкових фаз (рис. 1,б). Отримані результати свідчать про однорідність зразків  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ .

Оскільки атомний радіус  $\text{Sc}$  ( $r_{\text{Sc}} = 0.164$  нм) менший ніж  $\text{Er}$  ( $r_{\text{Er}} = 0.176$  нм), зменшення значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  є логічним (рис. 2). За концентрацій  $x > 0.03$  кут нахилу залежності  $a(x)$  лише незначно змінюється. Така поведінка  $a(x)$   $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  слугує доказом утворення твердого розчину заміщення, коли атоми  $\text{Sc}$  можуть займати як вакансії у позиції  $4a$ , так і заміщати атоми  $\text{Er}$  у цій же позиції.

Уточнення кристалічної структури  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного зміщення та зайнятості кристалграфічної позиції  $4a$  у силу малої концентрації домішкових атомів  $\text{Sc}$  не дозволило виявити невпорядкованість структури, при якій атоми  $\text{Sc}$  займали б інші позиції або тетраедричні пустоти структури, які складають  $\sim 24\%$  об'єму елементарної комірки [1, 2].

Електронна структура напівпровідника  $p\text{-ErNiSb}$  нагадує таку для  $p\text{-LuNiSb}$  [2, 6, 7], в якому рівень



**Рис. 2.** Зміна значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ .

Фермі  $\varepsilon_F$  лежить у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  біля рівня протікання валентної зони  $\varepsilon_V$ , а дірки є основними носіями електричного струму. В експерименті маємо отримати додатні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$ .

За незначних концентрацій домішкових атомів  $\text{Sc}$  ( $x = 0.01$ ) зайняття ними наявних у сполуці  $\text{ErNiSb}$  вакансій у позиції  $4a$  атомів  $\text{Er}$  “заліковує” структурні дефекти акцепторної природи і приведе до зменшення їхньої концентрації. Як наслідок, у забороненій зоні  $\varepsilon_g$   $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  зменшуватиметься концентрація акцепторів відповідного акцепторного рівня (зони)  $\varepsilon_A^{Er}$ , а внесок вільних дірок у провідність напівпровідника також буде зменшуватися. У результаті напівпровідник  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  стає компенсованим і рівень Фермі  $\varepsilon_F$  буде рухатися у напрямку середини забороненої зони  $\varepsilon_g$ , однак залишатиметься ближче до рівня протікання валентної зони  $\varepsilon_V$ . Враховуючи, що у напівпровідниках  $p\text{-ErNiSb}$  та  $p\text{-Er}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{NiSb}$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  розташований у забороненій зоні  $\varepsilon_g$ , на температурних залежностях питомого опору  $\ln(\rho(1/T))$  будуть присутні високотемпературні активаційні ділянки, що є проявом термічної активації дірок з домішкової акцепторної зони  $\varepsilon_A^{Er}$  на рівень протікання валентної зони  $\varepsilon_V$  з енергією активації зони  $\varepsilon_1^p$ .

За більших концентрацій атомів  $\text{Sc}$ , коли будуть заповнені всі вакансії у позиції  $4a$  та ліквідовані структурні дефекти акцепторної природи, у забороненій зоні напівпровідника  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  зникне акцепторний рівень (зона)  $\varepsilon_A^{Er}$ . Тепер заміщення у позиції  $4a$  атомів  $\text{Er}$  ( $5d^06s^2$ ) на атоми  $\text{Sc}$  ( $3d^14s^2$ ) приведе до генерування структурних дефектів донорної природи та появи у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  домішкового донорного рівня (зони)  $\varepsilon_D^{Sc}$ , оскільки атом  $\text{Sc}$  володіє більшим числом електронів на зовнішніх електронних оболонках, ніж атом  $\text{Er}$ . Співвідношення наявних у  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  іонізованих станів акцепторної зони  $\varepsilon_A^{Ni}$ , породжених вакансіями

у кристалографічній позиції  $4c$  атомів  $\text{Ni}$ , та станів домішкової донорної зони  $\varepsilon_D^{Sc}$  задаватиме положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  напівпровідника. Напівпровідник  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  стане сильно легованим та сильно компенсованим [13]. Наведені нижче результати експериментальних вимірювань електротранспортних властивостей твердого розчину  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  покажуть відповідність результатів моделювання реальним процесам у напівпровіднику.

### III. Дослідження кінетичних та енергетичних характеристик $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Для вимірювання температурних залежностей питомого електроопору і диференціальної термо-ерс вибрано зразки сплавів з вмістом  $\text{Sc}$   $x = 0; 0.01; 0.03; 0.05; 0.1$ , вирізаних у формі паралелепіпедів за допомогою електроіскрової різки. Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору  $\rho$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  напівпровідника  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  наведені на рис. 3 та 4. Як можемо бачити з рис. 3, для зразків  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  залежності  $\ln(\rho(1/T))$  є характерними для напівпровідників [13] і

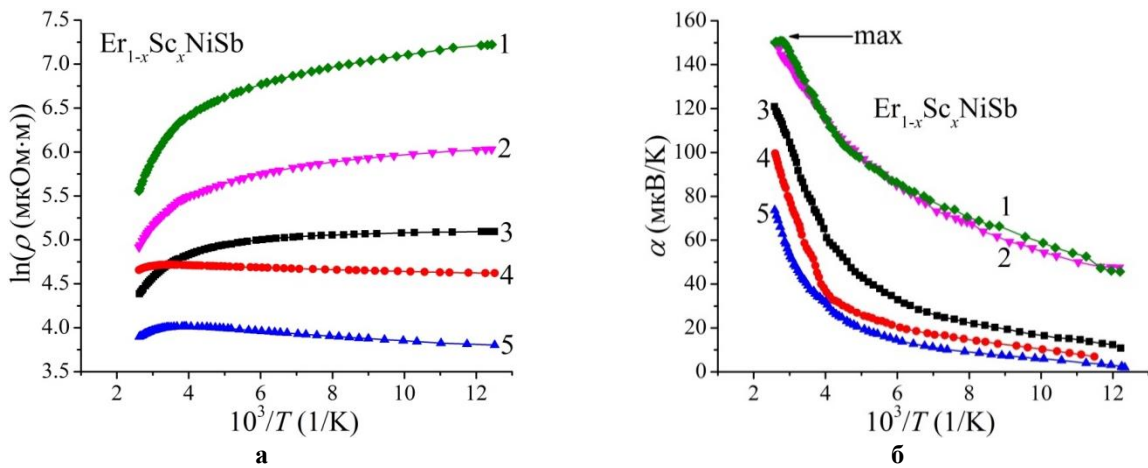


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору  $\ln(\rho(1/T))$  (а) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$  (б)  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ : 1 –  $x = 0,10$ , 2 –  $x = 0,05$ , 3 –  $x = 0,03$ , 4 –  $x = 0,01$ , 5 –  $x = 0$ .

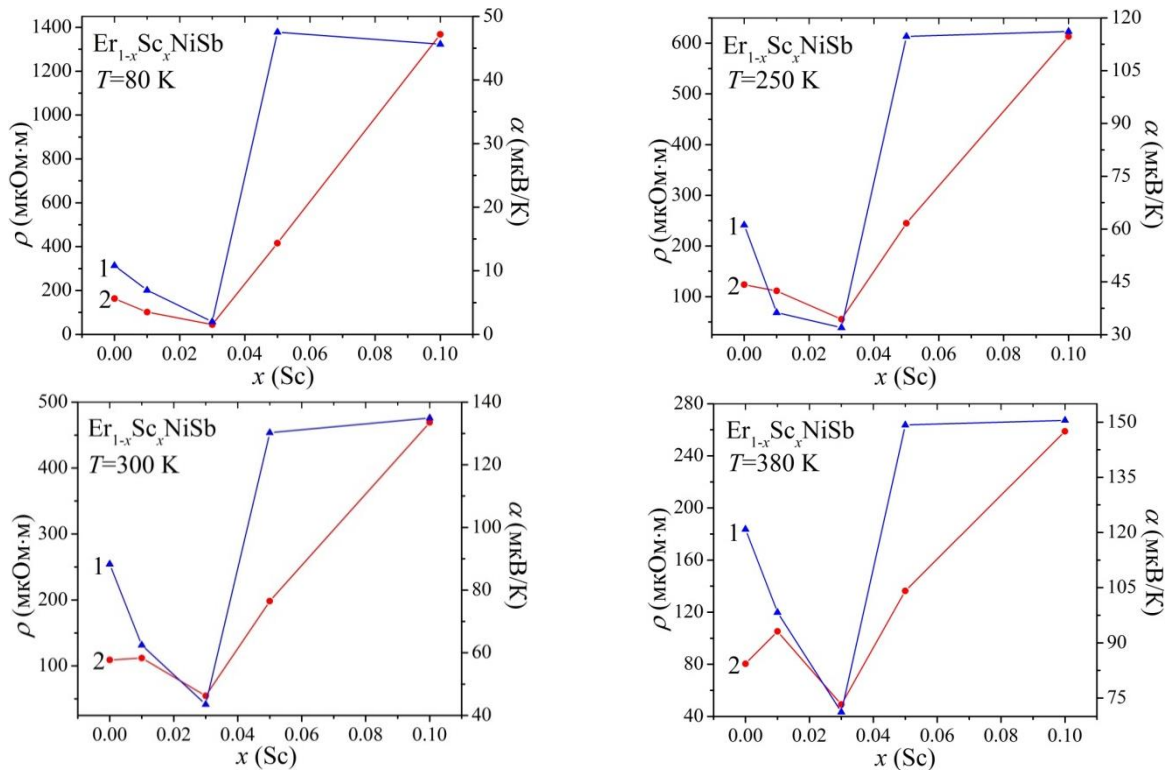


Рис. 4. Зміна значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$  (1) та питомого електроопору  $\rho(x, T)$  (2)  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  за різних температур.

апроксимуються за допомогою відомого співвідношення (1):

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

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму  $\varepsilon_1^\rho$  з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибоку провідності по домішкових донорних станах  $\varepsilon_3^\rho$  з енергіями, близькими до рівня Фермі  $\varepsilon_F$ .

У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$   $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  (рис. 3) описуються відомим виразом (2) [14]:

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

де  $\gamma$  – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання. З високотемпературної ділянки залежності  $\alpha(1/T)$  обчислено значення енергії активації  $\varepsilon_1^\alpha$ , які, як показано в [2], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій сильнолегованого та компенсованого напівпровідника [13].

Характер зміни значень питомого опору  $\ln(\rho(1/T))$  за високих температур для усіх досліджених зразків  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  (наявність високотемпературних активаційних ділянок) (рис. 3) вказує на розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у забороненій зоні напівпровідника, а додатні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x,T)$  (рис. 3 та 4) уточнюють його позицію – біля рівня протікання валентної зони  $\varepsilon_V$ . Додатні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x,T)$  для усіх концентрацій Sc узгоджуються з результатами моделювання електронної структури  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ .

У свою чергу, наявність на залежності  $\ln(\rho(1/T))$  у  $p\text{-ErNiSb}$  низькотемпературної активаційної ділянки з енергією активації  $\varepsilon_3^\rho = 0.4$  меВ свідчить про компенсацію зразка, яку забезпечать структурні дефекти акцепторної та донорної природи невідомого походження. Однак, у зразках  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ,  $x = 0.01$  та  $x = 0.03$ , відсутні такі активаційні ділянки через збільшення концентрації акцепторів, коли радіуси локалізації дірок перетинаються.

На збільшення концентрації дірок у  $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  на ділянці концентрацій  $x = 0 - 0.03$  вказує зменшення значень питомого електроопору  $\rho(x,T)$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x,T)$  (рис. 4). Так, додавання найменших в експерименті концентрацій домішки Sc, наприклад, за температури  $T = 80$  К, приводить до зменшення у  $\sim 4$  рази значень  $\rho(x,T)$ : від  $\rho_{x=0} = 163.3$  мкОм·м до  $\rho_{x=0.01} = 101.7$  мкОм·м та  $\rho_{x=0.03} = 44.8$  мкОм·м. Зменшуються також за всіх температур значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x,T)$ , наприклад, за температури  $T = 380$  К, від  $\alpha_{x=0} = 120.9$  мкВ/К до  $\alpha_{x=0.01} = 98.3$  мкВ/К та  $\alpha_{x=0.03} = 71.2$  мкВ/К. Таке у напівпровіднику  $p$ -типу провідності є можливим лише за умови збільшення концентрації основних носіїв струму, якими є дірки.

Однак не до кінця зрозумілою є природа такого

росту концентрації дірок у  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  за концентрацій  $x = 0 - 0.03$ . Припущення, за аналогією з  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$  [8], про можливе зайняття атомами Sc кристалграфічної позиції  $4c$  атомів Ni ( $3d^8 4s^2$ ) та генерування структурних дефектів акцепторної природи (у Sc менше  $3d$ -електронів, ніж у Ni) не підтверджується поведінкою періоду елементарної комірки  $a(x)$   $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  (рис. 2). Якби атоми Sc ( $r_{\text{Sc}} = 0.164$  нм) бодай частково займали позицію  $4c$  атомів Ni ( $r_{\text{Ni}} = 0.124$  нм), то це привело би до стрімкого росту значень періоду комірки  $a(x)$   $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ , а ми цього не спостерігаємо. Дане питання вимагає додаткових досліджень  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  за більших концентрацій домішкових атомів.

На стрімке збільшення концентрації акцепторів у  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  за незначних концентрацій домішкових атомів вказує також характер зміни значень енергії активації дірок  $\varepsilon_1^\rho$  з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  на рівень протікання валентної зони  $\varepsilon_V$  (рис. 5).

Якщо у  $p\text{-ErNiSb}$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  знаходився на відстані 45.4 меВ від рівня протікання валентної зони  $\varepsilon_V$ , то за концентрації  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ,  $x = 0.01$ , рівень Фермі  $\varepsilon_F$  змістився у бік валентної зони  $\varepsilon_V$  і розташувався на відстані 13.6 меВ від рівня її протікання. Оскільки рівень Фермі  $\varepsilon_F$  відображає співвідношення у напівпровіднику іонізованих акцепторів та донорів, то його рух за  $x = 0.01$  до рівня протікання валентної зони  $\varepsilon_V$  є можливим або за умови росту числа акцепторів, або стрімкого зменшення концентрації іонізованих донорів (що є малоімовірним). За більшої концентрації акцепторної домішки,  $x = 0.03$ , рівень Фермі  $\varepsilon_F$  лише незначно, у межах похибки експерименту, відійшов від рівня протікання валентної зони  $\varepsilon_V$  на відстань 17.1 меВ. Це можливо лише за умови появи у напівпровіднику компенсаційної домішки, а саме донорів у результаті заміщення атомів Er на Sc. При цьому концентрація донорів все ще є незначною, оскільки за низьких температур у напівпровіднику  $\text{Er}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{NiSb}$  відсутній стрибокий механізм електропровідності  $\varepsilon_3^\rho$ . Можемо стверджувати, що на ділянці концентрацій  $x = 0 - 0.03$  у напівпровіднику  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  число генерованих акцепторів набагато перевищує концентрацію донорів.

За ще більших концентрацій домішки Sc у

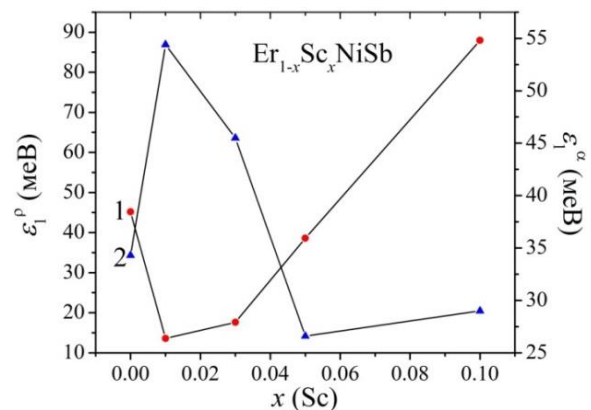


Рис. 5. Зміна значень енергій активації  $\varepsilon_1^\rho$  (1) та  $\varepsilon_1^\alpha$  (2)  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ .

$p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ,  $x \geq 0.03$ , характеристики напівпровідника зазнають суттєвих змін. На залежностях  $\ln(\rho(1/T))$  з'являються низькотемпературні активаційні ділянки, що є ознакою компенсації та свідченням одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи: напівпровідник стає сильно легованим та компенсованим. На це також вказує характер зміни положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у забороненій зоні напівпровідника  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ , який за лінійним законом (рис. 5) віддаляється від рівня протікання валентної зони  $\varepsilon_V$ :  $\varepsilon_1^p(x = 0.05) = 38.6$  меВ та  $\varepsilon_1^p(x = 0.10) = 88.1$  меВ. Такий рух рівня Фермі  $\varepsilon_F$  при легуванні напівпровідника діркового типу провідності можливий лише за умови генерування донорів. Така поведінка рівня Фермі  $\varepsilon_F$  нами прогнозувалася, адже з ростом концентрації атомів Sc відбувається виснаження акцепторної зони  $\varepsilon_A^{Er}$  у результаті зайняття атомами Sc наявних вакансій, що одночасно породжує структурний дефект донорної природи та формує домішкову донорну зону  $\varepsilon_D^{Sc}$ .

Про появу у напівпровіднику  $p\text{-Er}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{NiSb}$  донорів вказує характер зміни значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$  (рис. 3), зокрема, зміна нахилу залежності (наявність екстремуму) за високих температур. Можемо прогнозувати, що за вищих температур відбудеться зміна знаку коефіцієнта термо-ерс.

Поведінка залежностей питомого електроопору  $\rho(x, T)$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$  у  $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ,  $x \geq 0.03$ , (рис. 4) також свідчить про появу донорів у напівпровіднику. Так, на ділянці концентрацій  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ,  $x = 0.03 - 0.10$ , значення питомого електроопору  $\rho(x, T)$  стрімко зростають, наприклад, за температури  $T = 80$  К від значень  $\rho_{x=0.03} = 44.8$  мкОм·м до  $\rho_{x=0.10} = 1367.8$  мкОм·м. Для напівпровідника  $p$ -типу провідності це можливо лише за умови зменшення концентрації основних носіїв струму, якими є вільні дірки, при зайнятті атомами Sc вакансій у кристалографічній позиції  $4a$ , а також генерування донорів, які компенсують акцепторні стани, породжені вакансіями у кристалографічній позиції  $4c$  атомів Ni. Даний висновок підтверджується також поведінкою коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$  за концентрацій  $x \geq 0.03$ .

Синтез та вивчення електротранспортних характеристик зразків твердого розчину  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  на основі фази пів-Гейслера  $p\text{-ErNiSb}$  вказують на їхню перспективність як основи для пошуку нових термоелектричних матеріалів. Дослідження зразків твердого розчину  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  з вищими концентраціями атомів Sc дозволить уточнити механізм входження домішкових атомів в матрицю пів-Гейслерової фази  $\text{ErNiSb}$ , що буде предметом нашої подальшої роботи.

## Висновки

Отже, введення у напівпровідник  $p\text{-ErNiSb}$  домішкових атомів Sc шляхом заміщення у позиції  $4a$  атомів Er супроводжується зайняттям атомами Sc наявних у сполуці вакансій у кристалографічній позиції  $4a$ , що супроводжується зменшенням та ліквідацією структурних дефектів акцепторної природи та відповідної акцепторної зони  $\varepsilon_A^{Er}$ . При цьому у позиції  $4a$  генеруються структурні дефекти донорної природи та з'являється домішкова донорна зона  $\varepsilon_D^{Sc}$ . Співвідношення генерованих у твердому розчині  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  концентрацій іонізованих акцепторів і донорів визначатиме положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  та механізми електропровідності. Детальне дослідження напівпровідникового твердого розчину  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  за вищих концентрацій домішкових атомів Sc аж до повного заміщення атомів Er ( $\text{ScNiSb}$ ,  $x = 1$ ), а також моделювання електронної структури дозволить чіткіше сформулювати умови отримання термоелектричного матеріалу з високими значеннями термоелектричної добротності.

**Ромака Л.** – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії;

**Стадник Ю.** – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії;

**Ромака В.** – професор, д.т.н.;

**Клизуб П.** – студент хімічного факультету;

**Пашкевич В.** – к.т.н., доцент;

**Горинь А.** – к.х.н., ст.н.сп. кафедри неорганічної хімії;

**Гаранюк П.** – к.т.н., доцент.

- [1] R.V. Skolozdra, A. Guzik, A.M. Goryn, J. Pierre, Acta Phys. Polonica A 92, 343 (1997).
- [2] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.Ya. Krajovskyj, L.P. Romaka, O.P. Guk, V.V. Romaka, M.M. Mykyuchuk, A.M. Horyn, New thermosensitive materials and temperature converters (Lviv Polytech. Univ., 2020).
- [3] L.I. Anatyshuk, Thermoelements and thermoelectric devices (Naukova dumka, Kyiv, 1979).
- [4] Karla, J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Alloys Compd. 265, 42 (1998) ([https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2)).
- [5] O.A. Geraschenko, A.N. Gordov, A.K. Eremina, V.I. Lach, Ya.T. Lutsyk, V.I. Putsylo, B.I. Stadnyk, N.A. Yaryshev, Temperature measurements (Naukova dumka, Kyiv, 1989).
- [6] L.P. Romaka, D. Kacharovski, A.M. Horyn, Yu.V. Stadnyk, V.Ya. Krayovskyu, V.V. Romaka, Phys. Chem. Sol. St. 17(1), 37 (2016) (<https://doi.org/10.15330/pcss.17.1.37-42>).
- [7] V.V. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk, J. Alloys Compd. 855, 157334 (2021) (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157334>).

- [8] V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, V. Krayovskyy, A. Horyn, P. Klyzub, V. Pashkevych, Phys. Chem. Sol. St. 21(4), 689 (2020) (<https://10.15330/pcss.21.4.689-694>).
- [9] Wolanska, K. Synoradzki, K. Ciesielski, K. Zaleski, P. Skokowski, D. Kaczorowski, Mater. Chem. Phys. 227, 29 (2019) (<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.056>).
- [10] K. Synoradzki, K. Ciesielski, I. Veremchuk, H. Borrmann, P. Skokowski, D. Szymanski, Y. Grin, D. Kaczorowski, Materials 12, 1723 (2019) (<https://doi:10.3390/ma12101723>).
- [11] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7 378-381, 118 (2001) (<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>).
- [12] S. Babak, V. Babak, A. Zaporozhets, A. Sverdlova, Proceeds. Second Intern. Workshop on Computer Modeling and Intelligent Systems (CMIS-2019), Zaporizhzhia, Ukraine, April 15-19, 2019. 810 (2019). (CEUR Workshop Proceedings, Vol. 2353) (<http://ceur-ws.org/Vol-2353/paper64.pdf>).
- [13] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors (Springer-Verlag, NY, 1984) (<http://doi10.1007/978-3-662-02403-4>).
- [14] N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic Processes In Non-crystalline Materials (Clarendon Press, Oxford, 1979).

L. Romaka<sup>1</sup>, Yu. Stadnyk<sup>1</sup>, V.A. Romaka<sup>2</sup>, P. Klyzub<sup>1</sup>, V. Pashkevych<sup>2</sup>,  
A. Horyn<sup>1</sup>, P. Garanyuk<sup>2</sup>

## Synthesis and Electrical Transport Properties of Er<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb Semiconductor Solid Solution

<sup>1</sup>Ivan Franko L'viv National University, L'viv, Ukraine, [lyubov.romaka@gmail.com](mailto:lyubov.romaka@gmail.com)  
<sup>2</sup>Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, [volodymyr.romaka@gmail.com](mailto:volodymyr.romaka@gmail.com)

Samples of Er<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb ( $x = 0 - 0.10$ ) solid solution were synthesized by an arc-melting and the effect of doping by Sc atoms on the electrokinetic and energetic characteristics of the half-Heusler ErNiSb phase was investigated. It was established that at the studied concentrations the main carriers of electricity in the Er<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb semiconductor are holes. It was shown that doping of *p*-ErNiSb compound by Sc atoms introduced by substitution of Er atoms in 4*a* position is accompanied by the occupation of presented vacancies in position 4*a*, which leads to the reduction and elimination of structural defects of acceptor nature and corresponding acceptor band. The concentration ratio of ionized acceptors and donors generated in Er<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb determines the position of the Fermi level and the mechanisms of electrical conduction. The investigated solid solution Er<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>NiSb is a promising thermoelectric material.

**Keywords:** electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level, structural defect.