

Л.П. Ромака¹, Ю.В. Стадник¹, В.А. Ромака^{2,3}, А.М. Горинь¹

Особливості структурних, кінетичних та енергетичних характеристик скутерудиту $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: romakal@franko.lviv.ua;

²Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3-б,
Львів, 79060, Україна;

³Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

Досліджено структурні характеристики, температурні і концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс скутерудиту $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0,02 - 0,20$. Показано, що введення у структуру термоелектричного матеріалу $CoSb_3$ атомів V супроводжується збільшенням ефективності перетворення теплової енергії в електричну. Встановлено, що за даних концентрацій домішкових атомів V не відбувається зміна знаку коефіцієнта термо-ерс $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$. На основі аналізу електрокінетичних та енергетичних характеристик $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ зроблено припущення, що домішкові атоми V ($3d^34s^2$) одночасно витісняють атоми Co ($3d^74s^2$), генеруючи структурні дефекти акцепторної акцептори, та розташовуються в октаедричних порожнинах кристалічної структури, генеруючи донори.

Ключові слова: кристалічна структура, електроопір, коефіцієнт термо-ерс.

Стаття постуила до редакції 11.07.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Термоелектричні матеріали, отримані шляхом сильного легування скутерудиту $n-CoSb_3$ акцепторними і/або донорними домішками, виявили високі значення термоелектричної добротності, володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну і є сьогодні одними з найбільш досліджуваних. У кристалічній структурі скутерудиту $CoSb_3$ атоми Co утворюють примітивну кубічну упаковку, а атоми Sb об'єднуються у групи аніонів $[Sb_4]$, займають позиції у шістьох із восьми октантів елементарної комірки [1]. В двох порожніх октантах кристалічної структури скутерудиту наявні порожнини ікосаедричного типу, утворені октаедрами з атомів Sb навколо атомів кобальту (рис. 1), які можуть заселяти катіони електропозитивних металів (M), що відповідає формулі M_xCoSb_3 . Цю особливість кристалічної структури $CoSb_3$ найчастіше використовують при оптимізації термоелектричних характеристик впровадженням домішкового атома в ікосаедричні порожнини (твердий розчин включення), впливаючи на електронну структуру матеріалу, за яких ефективність перетворення теплової енергії в електричну буде максимальною.

Так, введення у структуру скутерудиту $CoSb_3$ під високим тиском атомів значних розмірів рідкісноземельних металів La [2], Sm [3], Gd [4], а також сумірних за розміром атомів Ca [5] приводило до підвищення значень термоелектричної добротності. Зокрема, для зразка $La_{0,29}Co_4Sb_{12}$ максимальні значення $ZT = 1,06$ отримано за температури 863 К, у зразку $Sm_{0,6}Co_4Sb_{12}$ значення $ZT = 0,8$ досягали за температури 716 К, а в скутерудиті $Ca_{0,31}Co_4Sb_{12}$ максимальні значення $ZT = 1,15$ отримано при 840 К. Уведення у структуру напівпровідника $n-CoSb_3$ під високим тиском атомів Pd та Te [6] також приводило до підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну, а максимальні значення $ZT = 1$ отримано за температури 873 К. У той же час у зразку $n-Co_4Sb_{11,5}Te_{0,5}$ [7] максимальні значення $ZT = 0,92$ отримано при 710 К. Методом пресування порошків шихти з наступним спіканням у вакуумі отримано скутерудит $Y_{0,18}Co_4Sb_{12}$ [8], значення термоелектричної добротності якого зростають за рахунок збільшення значень електропровідності та зменшення значень коефіцієнта теплопровідності. В усіх розглянутих випадках домішкові атоми великого розміру розташовувалися в ікосаедричних порожнинах структури $CoSb_3$.

Окрім того, оптимізувати термоелектричні характеристики можна шляхом заміщення домішковим атомом одного з компонентів $n-CoSb_3$ (твердий розчин заміщення). Змінюючи тип домішкових атомів, їхню концентрацію, впливають на електронну структуру термоелектричного матеріалу та його властивості. Зокрема, дослідження структурних та електрокінетичних характеристик $n-CoSb_3$, легованого атомами Fe ($3d^64s^2$) шляхом індукційного плавлення [9] показали, що домішкові атоми Fe заміщають у кристалографічних позиціях атоми Co ($3d^74s^2$), генеруючи у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, оскільки число $3d$ -електронів Fe є меншим, ніж для Co. Про акцепторну природу утворених структурних дефектів у $p-Co_{1-x}Fe_xSb_3$ свідчать додатні значення коефіцієнта термо-ерс за усіх температур дослідження. При цьому відбувається зміна типу провідності напівпровідника, а основними носіями струму стають дірки. Заміщення атомів Co ($r_{Co} = 0,1252$ нм) на Fe ($r_{Fe} = 0,127$ нм) не викликає суттєвих змін кристалічної структури напівпровідника внаслідок близькості їхніх атомних радіусів, однак принципово змінює його електронну структуру. Таке легування приводить до зменшення коефіцієнта теплопровідності та збільшення значень коефіцієнта термоелектричної добротності.

Метою представленого дослідження було отримання термоелектричного матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну шляхом реалізації «гібридного» варіанту уведення атомів домішки V у структуру сполуки $CoSb_3$: як заміщенням атомів Co, що генерує у кристалі дефекти акцепторної природи, так і донорної при розташуванні атомів V в ікосаедричних порожнинах. При виборі типу домішкових атомів брався до уваги як розмірний фактор (співвідношення атомних радіусів домішкового та атому, який заміщають), так і зарядовий стан цих атомів.

I. Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура,

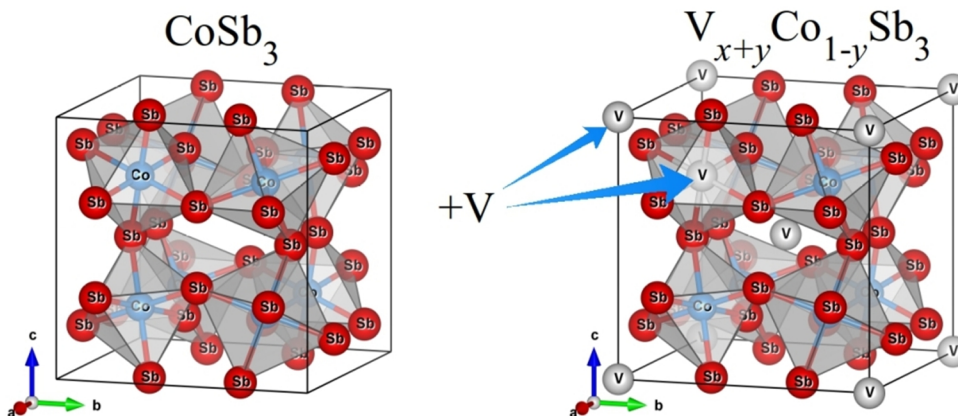


Fig. 1. Model of crystal structure transformation of $CoSb_3$ in $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ ($LaFe_4P_{12}$ -type, space group $Im-3$).

електрокінетичні та енергетичні характеристики $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$. Зразки синтезовано методом електродугового плавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента до 99,9 мас. %) з наступним гомогенізуючим відпалюванням за температури 870 К впродовж 1440 год. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2,0м (FeK_{α} -випромінювання). Для розрахунку кристалографічних параметрів використовували комплекс програм WinPLOTR [10]. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термо-ерс (α) стосовно міді зразків $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $N_V \approx 3.8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,02$) – $3.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,20$).

II. Експериментальні дослідження

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгеновські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків включно до складу $x = 0 - 0,20$ індексуються у структурному типі $LaFe_4P_{12}$ [11] (просторова група $Im-3$) і не містять слідів інших фаз. Враховуючи більший атомний радіус V ($r_V = 0,135$ нм) у порівнянні з Co зрозумілим є ріст значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ від $a(x = 0) = 0,9016(1)$ нм до $a(x = 0,20) = 0,9028(1)$ нм.

На даному етапі структурних досліджень нам не вдалося однозначно встановити ту чи іншу кількість атомів V у кристалографічній позиції Co або в ікосаедричних порожнинах скутерудиту, оскільки така інформація знаходиться за межами точності рентгеноструктурного методу дослідження. У даній роботі наведено результати якісного оцінювання зайнятості кристалографічних позицій сполуки певним сортом атомів. Так, моделювання кристалічної структури $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ для випадку зайняття домішковими атомами V кристалографічної

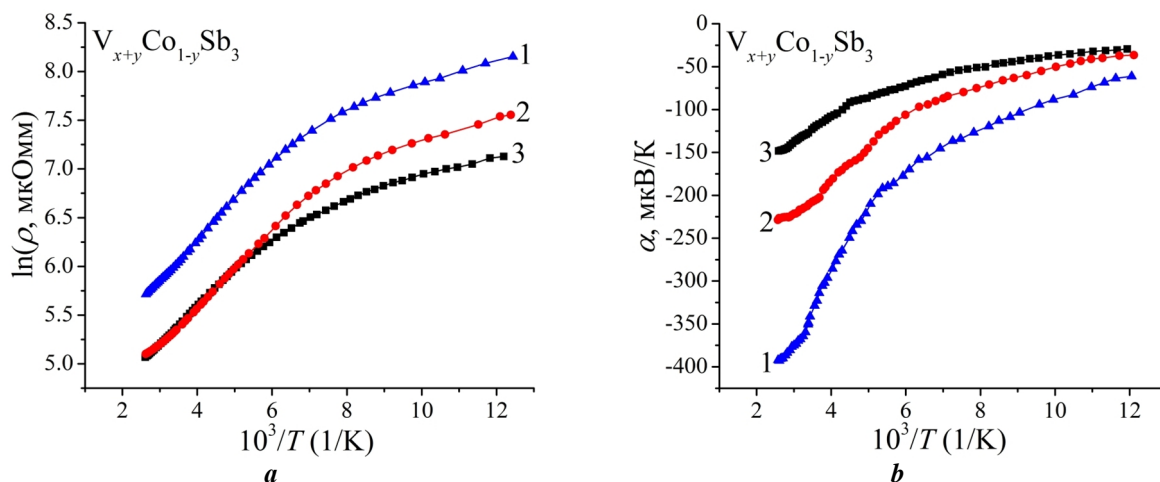


Fig. 2. Temperature dependences of electric resistivity $\ln\rho(1/T)$ (a) and differential thermopower $\alpha(1/T)$ (b) for $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$: 1 – $x = 0.02$; 2 – $x = 0.12$; 3 – $x = 0.20$.

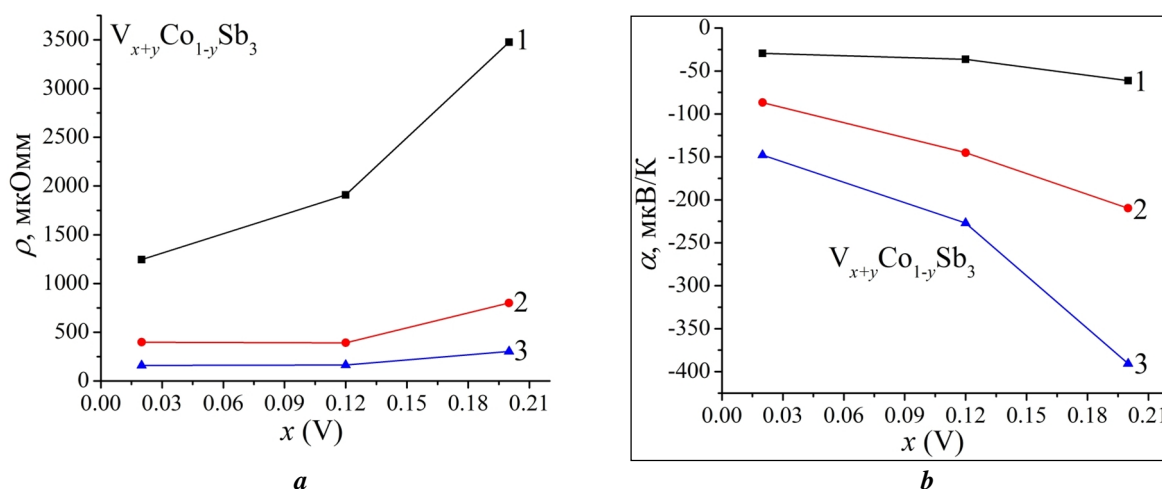


Fig. 3. Variation of electric resistivity $\rho(x)$ (a) and thermopower coefficient $\alpha(x)$ (b) for $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ at different temperatures: 1 – $T = 80$ K; 2 – $T = 200$ K; 3 – $T = 380$ K.

позиції Co показує більшу зміну значень періоду елементарної комірки $a(x)$, ніж отримана експериментально, а у випадку заповнення атомами V ікосаедричних порожнин $CoSb_3$ (рис. 1) моделювання структури дає незначне збільшення значень $a(x)$. Саме на основі даних результатів було зроблено припущення, що домішкові атоми V одночасно заміщають як атоми Co, так і займають ікосаедричні порожнини у структурі сполуки $CoSb_3$.

У той же час, поєднання результатів структурних досліджень з електрофізичними дозволяє звужити варіантність зайняття конкретної кристалографічної позиції певним сортом атомів або статистичною сумішшю атомів. Саме дану проблему вирішує представлена робота. Результат просторового розташування атомів у $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$, максимально наближений до реального розташування атомів у структурі можна отримати лише після співставлення результатів розрахунку електронної структури з результатами електрофізичних досліджень [12], чому буде присвячено наше наступне дослідження.

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ наведені на рис. 2, 3. Залежності $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ (рис. 2) є типовими для сильно

легованих та сильно компенсованих напівпровідників (СЛСКН) [13], а наявні активаційні ділянки вказують на кілька механізмів переносу заряду [12]. Залежності $\ln\rho(1/T)$ апроксимуються за допомогою співвідношення [13]:

$$r^{-1}(T) = r_1^{-1} \exp\left(-\frac{e_1 r}{k_B T}\right) + r_3^{-1} \left(-\frac{e_3 r}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму ε_1^p з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність ε_3^p . У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ можуть бути апроксимовані за допомогою наступної залежності [14]:

$$a = \frac{k_B}{e} \left(\frac{e_i^a}{k_B T} - g + 1 \right), \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи розсіювання. З високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації ε_1^a , які, як показано у [12], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон

неперервних енергій, а з низькотемпературної – значення енергії активації ε_3^a , пропорційне амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [12, 13].

Наявність на залежностях $\ln\rho(1/T)$ (рис. 2, *a*) для всіх складів $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ високотемпературних активаційних ділянок свідчить, що рівень Фермі ε_F розташований у забороненій зоні, з якого відбувається термічна активація носіїв струму на рівні протікання зон неперервних енергій. У той же час, від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс (рис. 2, *b*) для усіх складів $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ та температур свідчать, що електрони є основними носіями струму, а рівень Фермі ε_F знаходиться ближче до рівня протікання зони провідності, ніж до валентної зони.

Збільшення значень питомого опору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ (рис. 3) для усіх температур показує, що домішкові атоми V генерують у кристалі структурні дефекти акцепторної природи. Так, введення домішкових атомів V стрімко збільшує значення питомого опору $\rho(x)$ за $T=80$ K від значень $\rho(x=0,02)=1245,2$ мкОм·м до $\rho(x=0,12)=1908,5$ мкОм·м та $\rho(x=0,20)=3475,3$ мкОм·м. Такий стрімкий ріст залежності $\rho(x)$ можливий лише за умови зменшення концентрації основних носіїв струму при їхньому «виморожуванні» у заборонену зону на генеровані акцепторні рівні при заміщенні атомів Co на V.

З іншого боку, від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ при генеруванні у кристалі структурних дефектів акцепторної природи свідчать, що у кристалі відбуваються більш складніші структурні зміни. Можемо *припустити*, що у кристалі $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ для забезпечення *стійкості* структури та *принципу* електронейтральності *одночасно* генеруються структурні дефекти акцепторної і донорної природи (донорно-акцепторні пари). Такими дефектами можуть бути атоми V, які розташовуються в ікосаедричних порожнинах $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$. Так, аналіз поведінки енергетичних характеристик $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$, зокрема, зміни значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ та амплітуди модуляції зон неперервних енергій ε_1^a також показує, що у

напівпровіднику одночасно генеруються акцептори та донори (рис. 4).

Спочатку проведемо аналіз зміни положення рівня Фермі ε_F $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ при збільшенні концентрації домішкових атомів V. Враховуючи, що за високих температур знак коефіцієнта термо-ерс залишається від’ємним, можемо зробити висновок, що у $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$, $x=0,02$, значення енергії активації $\varepsilon_1^p(x=0,02)=29,8$ меВ відображає енергетичну щільність між положенням рівня Фермі ε_F та рівнем протікання зони провідності. Нагадаємо, значення енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ обчислюється саме з високотемпературної активаційної ділянки залежності $\ln\rho(1/T)$ (рис. 2, *a*).

Подальше збільшення концентрації легуючої домішки V у напівпровіднику-типу до значень $x=0,12$ приводить до заглиблення рівня Фермі ε_F у заборонену зону на відстань $\varepsilon_1^p(x=0,12)=34,2$ меВ. Така поведінка рівня Фермі ε_F може бути спричинена лише у випадку генерування у кристалі $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ структурних дефектів акцепторної природи. Акцепторні дефекти можуть з’явитися у $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ лише при зайнятті атомами V ($3d^74s^2$) кристалграфічної позиції атомів Co ($3d^74s^2$), оскільки число $3d$ -електронів V є меншим, ніж у Co. Генеровані структурні дефекти породжують у напівпровіднику n - $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ домішкові акцепторні рівні, які розташовуються біля стелі валентної зони і захоплюють частину вільних електронів, понижуючи положення рівня Фермі ε_F , що ми і спостерігаємо в експерименті при збільшенні значень ε_1^p у діапазоні концентрацій $x=0,02-0,12$. Окрім того, зменшення концентрації вільних електронів у напівпровіднику електронного типу провідності при їхньому «виморожуванні» на акцепторні рівні неодмінно приведе до збільшення значень питомого електроопору, що також має місце в експерименті (рис. 3, *a*).

Однак за більшої концентрації домішки V на ділянці концентрацій $x=0,12-0,20$ швидкість руху рівня Фермі ε_F у глибину забороненої зони напівпровідника n - $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ зменшується у два рази, а рівень Фермі ε_F розташовується на відстані 35,1 меВ від рівня протікання зони провідності.

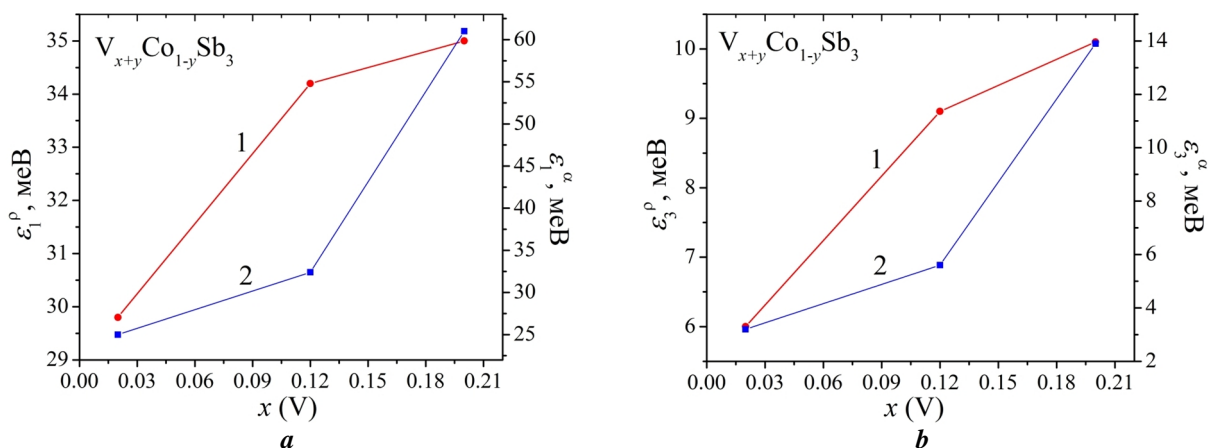


Fig. 4. Variation of activation energy $\varepsilon_1^p(x)$ (1), $\varepsilon_1^a(x)$ (2) (a) and $\varepsilon_3^p(x)$ (1), $\varepsilon_3^a(x)$ (2) (b) of $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$.

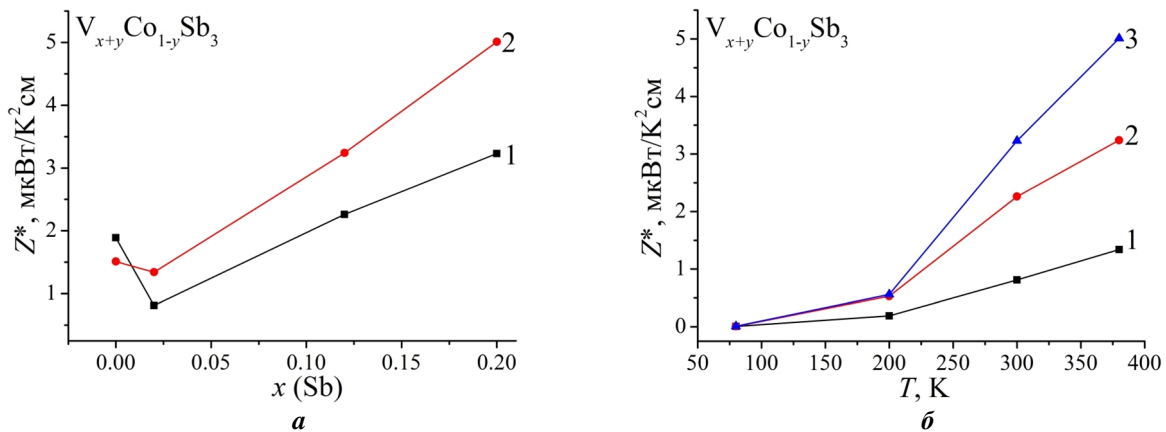


Fig. 5. Concentration (a) and temperature (b) dependences of thermoelectric power factor Z^* for $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$: a: 1 – 300 K, 2 – 380 K; b: 1 – $x = 0.02$, 2 – $x = 0.12$, 3 – $x = 0.20$

Виникає запитання, а що спричинило «пригальмовування» руху рівня Фермі ε_F при незмінній швидкості введення у кристал $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ домішкових атомів V?

Зменшення швидкості руху рівня Фермі ε_F у напрямі від рівня протікання зони провідності за концентрацій $x > 0,12$ дозволяє припустити, що зайняття атомами V кристалографічної позиції атомів Co за таких концентрацій стає енергетично менш вигідним, а концентрація домішки $x = 0,20$ є близькою до межі розчинності V при реалізації твердого розчину заміщення $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$.

Тому виникає наступне запитання, а куди діваються введені у скутерудит домішкові атоми V?

Відповіддю на поставлене запитання може бути припущення про *одночасне* зайняття частиною атомів Вікосаєдричних порожнин структури $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ (рис. 1), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи. У такому разі генеровані у забороненій зоні домішкові донорні рівні є джерелом електронів, які захоплюються частиною акцепторів, а напівпровідник стає більш компенсованим (відношення іонізованих акцепторів та донорів). Це і зумовлює нелінійну зміну значень рівня Фермі ε_F за різних концентрацій домішкових атомів V.

Таким чином, аналіз зміни значень енергії активації носіїв струму $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зони провідності $n-V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ свідчить про *одночасне* генерування у кристалі у різних співвідношеннях структурних дефектів акцепторної та донорної природи, що змінює ступінь компенсації напівпровідника.

З іншого боку, якщо у напівпровіднику $n-V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ у забороненій зоні одночасно генеруються у різних співвідношеннях домішкові акцепторні та донорні енергетичні рівні, змінюючи ступінь компенсації, то це повинно супроводжуватися збільшенням значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛСКН [12, 13]. Дійсно, з рис. 4a можемо бачити збільшення значень енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$ V_xCoSb_3 , які пропорційні амплітуді модуляції зон неперервних енергій $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$. У випадку $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$, $x = 0,02$, амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^a(x = 0) = 25,1$ меВ.

Збільшення концентрації домішкових атомів V збільшує ступінь компенсації, на що вказує ріст значень амплітуди модуляції від значень $\varepsilon_1^a(x = 0,12) = 32,4$ меВ до $\varepsilon_1^a(x = 0,20) = 61,2$ меВ. Така поведінка значень енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$ є можливою за умови *одночасного* генерування у структурі $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ акцепторів та донорів за описаним вище механізмом.

Поведінка значень енергії активації стрибкової провідності ε_3^p та амплітуди модуляції дрібномасштабної флуктуації ε_3^a СЛСКН $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ (рис. 4, b) підтримує запропоновану вище модель одночасного зайняття у різних співвідношеннях домішковими атомами V як кристалографічних позицій атомів Co, так і ікосаєдричних порожнин структури $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ (рис. 1). Так, збільшення довжини стрибка електрона (значення ε_3^p) по домішкових станах донорної зони $n-V_xCoSb_3$ у концентраційному діапазоні $x = 0,02-0,12$ може відбуватися лише за умови, що частину донорів компенсують генеровані у напівпровіднику акцептори, що є можливим при зайнятті атомами V кристалографічних позицій атомів Co. Натомість двократне зменшення росту довжини стрибка електрона у концентраційному діапазоні $x = 0,12-0,20$ засвідчує, що одночасно з акцепторами у кристалі з'являються донори. Зрозумілою є також поведінка амплітуди модуляції дрібномасштабної флуктуації ε_3^a .

Як відомо, одним із важливих показників термоелектричних матеріалів є коефіцієнт термоелектричної потужності ($Z^* = S^2/\rho$). З порівняння значень Z^* (рис. 5), отриманих для вихідної сполуки $CoSb_3$ і легованих нами зразків, бачимо, що за вищих температур коефіцієнт термоелектричної потужності для зразків складів $x \geq 0,12$ набагато більший, ніж для вихідної сполуки, що робить ці сплави перспективнішими щодо подальшої оптимізації їхніх термоелектричних характеристик.

Висновки

Таким чином, результати структурних,

електрокінетичних та енергетичних досліджень $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ дозволяють говорити про складний механізм генерування у кристалі структурних дефектів та робити *припущення* щодо механізмів генерування донорно-акцепторних пар, що у кінцевому результаті підвищує ефективність перетворення теплової енергії в електричну. Більш точний результат просторового розташування атомів у $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$, максимально наближений до реального стану кристала, що дозволить прогнозувати його термоелектричні властивості, буде отримано після

розрахунку електронної структури скутерудиту, чому буде присвячено наше наступне дослідження.

Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Ромака В.А. – професор, д.т.н., к.ф.-м.н.;
Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник.

- [1] E. Bauer, A. Grytsiv, X. Chen, N. Melnychenko-Koblyuk, G. Hilscher, H. Kaldarar, H. Michor, E. Royanian, G. Giester, M. Rotter, R. Podloucky, P. Rogl, Rev. Letter 99, 217001 (2007).
- [2] C. Chen, L. Zhang, J. Li, F. Yu, D. Yu, Y. Tian, B. Xu, J. Alloys Compd. 699, 751 (2017).
- [3] Q. Zhang, C. Chen, Y. Kang, X. Li, L. Zhang, D. Yu, Y. Tian, B. Xu, Materials Letters 143, 41 (2015).
- [4] J. Yang, B. Xu, L. Zhang, Y. Liu, D. Yu, Z. Liu, J. He, Y. Tian, Materials Letters 98, 171 (2013).
- [5] X. Li, Q. Zhang, Y. Kang, C. Chen, L. Zhang, D. Yu, Y. Tian, B. Xu, J. Alloys Compd. 677, 61 (2016).
- [6] M. Chitroub, F. Besse, H. Scherrer, J. Alloys Compd. 467(1–2), 31 (2009).
- [7] L. Deng, L.B. Wang, X.P. Jia, H.A. Ma, J.M. Qin, Y.C. Wan, J. Alloys Compd. 602, 117 (2014).
- [8] H. Liu, H. Gao, Y. Gu, X. Zhao, Journal of Rare Earths 29(6), 596 (2011).
- [9] I.-H. Kim, S.-C. Ur. Materials Letters 61(11–12), 2446 (2007).
- [10] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378-381, 118 (2001).
- [11] W. Jeitschko, D. Braun, Acta Crystall ogr. B. 33(11), 3401 (1977).
- [12] V.A. Romaka, V.V. Romaka, Ju.V. Stadnik, Intermetalichni napivprovodniki: vlastivosti ta zastosuvannja (L'vivska politehnika, L'viv, 2011).
- [13] B.I. Shklovskij, A.L. Jefros, Jelektronnye svojstva legirovannyh poluprovodnikov (Nauka, Moskva, 1979).
- [14] N. Mott, Je. Djevis, Jelektronnye processy v nekrystallicheskih veshhestvah (Mir, Moskva, 1982).

L.P. Romaka¹, Yu.V. Stadnyk¹, V.A. Romaka^{2,3}, A.M. Horyn¹

Features of Structural, Electrokinetic and Energy State Characteristics of $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ Skutterudite

¹Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine, e-mail: romakal@franko.lviv.ua;

²Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, NAS of Ukraine, Naukova Str., 3-b, 79060, Lviv, Ukraine;

³National University "Lvivska Politehnika", St. Bandera Str., 12, 79013, Lviv, Ukraine

The structure characteristics, temperature and concentration dependences of the electrical resistivity and the thermopower coefficient for the $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ skutterudite were investigated in the ranges: $T = 80-400$ K, $x = 0.02-0.20$. It was shown that the introduction of V atoms into the structure of CoSb₃ thermoelectric material was accompanied by an increase in the efficiency of conversion of thermal energy into electrical energy. It was established that the inversion in the sign of the thermopower coefficient for $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ not observed for these concentrations of V impurity atoms. Based on the analysis of electrokinetic and energy state characteristics of $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$, it was assumed that the V ($3d^34s^2$) impurity atoms simultaneously replaced Co ($3d^74s^2$) atoms, generating structural defects of acceptor nature, and were located in the icosahedral voids of the crystal structure, generating the donors.

Keywords: crystal structure, electrical resistivity, thermopower coefficient.