

Ю. Стадник¹, В.А. Ромака², А. Горинь¹, В.В. Ромака³, Л. Ромака¹,
П. Клизуб¹, В. Пашкевич², А. Горпенюк²

Моделювання структурних та енергетичних параметрів напівпровідника $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна, stadnykyu@gmail.com

²Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, volodymyr.romaka@gmail.com;

³Технічний університет, Bergstrasse 66, 01069 Dresden, Germany, vromaka@gmail.com

Моделюванням зміни значень вільної енергії $\Delta G(x)$ (потенціал Гельмгольца) встановлено енергетичну доцільність існування твердого розчину заміщення $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ до концентрації $x \approx 0,10$. За більших концентрацій Sc, $x > 0,10$, має місце розшарування (спіноїдальний розпад фази). Показано, що у структурі напівпровідника $p\text{-ErNiSb}$ присутні вакансії у позиціях $4a$ та $4c$ атомів Er та Ni відповідно, генеруючи структурні дефекти акцепторної природи. Число вакансій у позиції $4a$ є вдвічі меншою, ніж у позиції $4c$. Дана пропорція збережена і для $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Легування $p\text{-ErNiSb}$ домішкою Sc шляхом заміщення атомів Er супроводжується також зайняттям ними вакансій у позиції $4a$. При цьому атоми Ni займають вакансії у позиції $4c$, що може супроводжуватися процесом упорядкування структури $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Зайняття атомами Sc та Ni вакансій приводить до збільшення концентрації вільних електронів, росту ступеню компенсації напівпровідника, що змінює положення рівня Фермі ϵ_F та механізми електропровідності.

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

Подано до редакції 16.07.2021; прийнято до друку 16.08.2021.

Вступ

Важливими компонентами сучасних наукових досліджень є як експериментальні результати, отримані з використанням різноманітного високоефективного устаткування, так і теоретичні дослідження, які описують, пояснюють експериментальні дані, і, в більшості випадків, слугують основою для прогнозованого пошуку нових матеріалів та оптимізації їхніх функціональних характеристик.

В напрямку пошуку нових термоелектричних матеріалів перспективними є фази пів-Гейслера RNiSb (R – рідкісноземельний метал) та тверді розчини на їхній основі зі структурою типу MgAgAs . Дослідження напівпровідників $p\text{-RNiSb}$ (R – Sc, Y, Gd, Er, Lu) встановило дефектність їхньої кристалічної структури [1–5], а в роботах [3, 6] на прикладі $p\text{-}$

LuNiSb запропоновано варіант заповненості кристалографічних позицій елементарної комірки: $\text{Ni}(4c) = 92,65\% \text{ Ni} + 1,35\% \text{ Lu} + 6\% \text{ Vac}$; $\text{Lu}(4a) = 100\% \text{ Lu}$; $\text{Sb}(4b) = 100\% \text{ Sb}$. Саме дефектність кристалічної структури сполук RNiSb є причиною генерування структурних дефектів акцепторної природи у позиціях $4a$ (вакансії) та $4c$ (атом Lu містить менше зовнішніх d -електронів, ніж атом Ni) та появи у забороненій зоні напівпровідника двох акцепторних зон ϵ_A^{Vac} та ϵ_A^{Lu} .

Експериментальні дослідження термоелектричного напівпровідникового твердого розчину $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0,10$, (стр. тип MgAgAs , пр. група $F\bar{4}3m$ [7]), отриманого легуванням фази пів-Гейслера $p\text{-ErNiSb}$ нейтральною домішкою Sc, уведеною шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів рідкісноземельного металу Er, виявили появу донорів невідомого походження [8]. Було також

запропоновано наступний механізм можливого генерування донорів. Використовуючи модель дефектності кристалічної структури напівпровідника, автори [8] припустили, що легування p -ErNiSb домішковими атомами Sc шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Er супроводжується зайняттям атомами Sc наявних вакансій у позиції $4a$, що приведе до зменшення та ліквідації структурних дефектів акцепторної природи. При цьому у позиції $4a$ тепер генеруються структурні дефекти донорної природи. Співвідношення генерованих у p -Er $_{1-x}$ Sc $_x$ NiSb концентрацій акцепторів і донорів визначатиме положення рівня Фермі ϵ_F та механізми електропровідності.

Запропонований авторами [8] якісний аналіз отриманих експериментальних результатів дослідження p -Er $_{1-x}$ Sc $_x$ NiSb, $x = 0 - 0,10$, не містить кількісних показників, які б дозволили прогнозувати характеристики напівпровідника, що є необхідною умовою отримання ефективних термоелектричних матеріалів.

Дослідження спорідненого напівпровідникового твердого розчину p -Tm $_{1-x}$ Sc $_x$ NiSb (стр. тип MgAgAs) у концентраційному інтервалі $x = 0 - 1,0$ показало, що заміщення атомів Tm на Sc не змінює тип провідності і дірки залишаються основними носіями електрики [9]. Нижче ми повернемося до результатів даної роботи. У свою чергу автори праці [10] встановили, що сполука ScNiSb, яка знаходиться на протилежній стороні твердого розчину Tm $_{1-x}$ Sc $_x$ NiSb, $x = 1,0$, є також напівпровідником p -типу провідності, а значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ максимальні за температури $T \approx 450$ К ($\alpha = 240$ мкВ/К). Відповідальними за дірковий тип провідності p -ScNiSb, на думку авторів [10], є лише вакансії у позиції атомів Ni ($4c$), які породжують дефекти акцепторної природи.

У представленій роботі, ґрунтуючись на попередньо отриманих експериментальних даних [8], наведено результати моделювання термодинамічних, структурних, енергетичних та кінетичних характеристик напівпровідника p -Er $_{1-x}$ Sc $_x$ NiSb, $x = 0 - 0,10$, отриманого легуванням p -ErNiSb атомами Sc шляхом заміщення атомів Er ($4a$). Отримані результати дозволяють уточнити просторове

розташування атомів (або їхню відсутність) у вузлах елементарної комірки, а також ідентифікувати механізми електропровідності для визначення умов синтезу термоелектричних матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

I. Методики дослідження

Розрахунки електронної структури твердого розчину p -Er $_{1-x}$ Sc $_x$ NiSb, $x = 0 - 0,10$, проводились методами Корінґи-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [11] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [12] та лінійної комбінації атомних орбіталей (LMTO) у рамках теорії функціонала густини DFT. Зона Бріллюена розбивалася на 1000 k -точок, які використовувались для моделювання енергетичних характеристик шляхом розрахунку густини електронних станів (DOS). Ширина енергетичного вікна складала 22 eВ і вибиралася так, щоб захопити всі напів-остовні (semi-core) стани p -елементів. При розрахунках методом лінійної МТ орбіталі (Linear Muffin-Tin Orbital, LMTO) використовували повний потенціал (Full Potential, FP) у представленні плоских хвиль. В якості обмінно-кореляційного потенціалу також використовували наближення LDA з параметризацією MJW. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\epsilon_F \pm 6$ меВ. Структурні характеристики p -Er $_{1-x}$ Sc $_x$ NiSb розраховано за допомогою програми Fullprof Suite [13].

II. Моделювання структурних та термодинамічних характеристик p -Er $_{1-x}$ Sc $_x$ NiSb

Оскільки обидві сполуки ErNiSb та ScNiSb кристалізуються у структурному типі MgAgAs [10, 14], для перевірки існування неперервного твердого розчину заміщення p -Er $_{1-x}$ Sc $_x$ NiSb розраховано зміну значень періоду елементарної комірки $a(x)$ у рамках

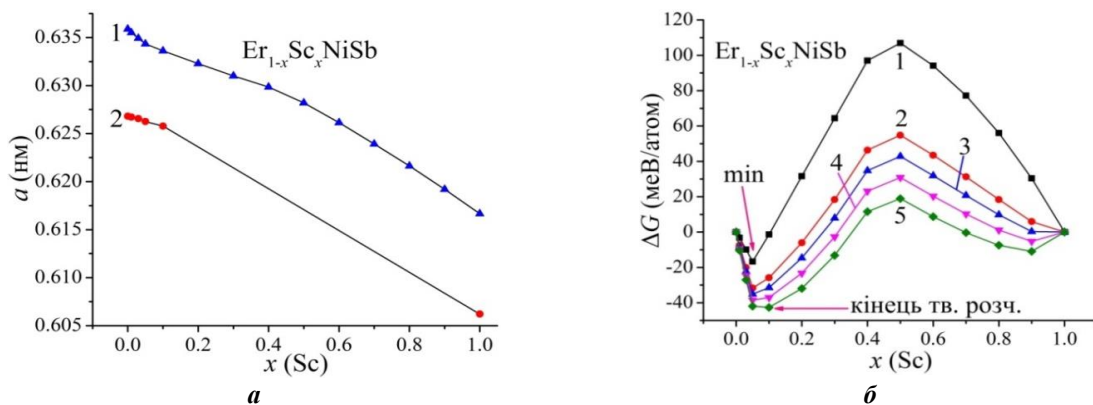


Рис. 1. Розрахована у рамках теорії функціонала густини DFT (1) і отримана експериментально (2) зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (а) та термодинамічного потенціалу Гібса $\Delta G(x)$ (б) для p -Er $_{1-x}$ Sc $_x$ NiSb за різних температур: 1 – $T = 0$ К, 2 – $T = 873$ К, 3 – $T = 1073$ К, 4 – $T = 1273$ К, 5 – $T = 1473$ К.

теорії функціонала густини DFT у концентраційному інтервалі $x = 0 - 1,0$ (рис. 1а, крива 1). Для порівняння з розрахованими значеннями періоду $a(x)$ на рис. 1а (крива 2), наведено також експериментальні результати попередньої роботи [8] у діапазоні концентрацій Sc $x = 0 - 0,10$ та значення періоду комірки для $p\text{-ScNiSb}$ згідно даних [10].

Монотонне зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є очікуваним, оскільки атомний радіус Sc ($r_{\text{Sc}} = 0.164$ нм) менший за такий у Er ($r_{\text{Er}} = 0.176$ нм). Тому характер зміни значень $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є одним з аргументів існування твердого розчину заміщення, коли атоми Sc займають кристалографічну позицію $4a$ атомів Er. Окрім того, наведені залежності $a(x)$ $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є практично паралельними, а це підтверджує коректність використаних інструментів моделювання. Може постати питання, а чому паралельних залежностей $a(x)$ $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, а не співпадаючих?

Річ у тім, що моделювання зміни значень періоду $a(x)$ $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (рис. 1а, крива 1) проведено для упорядкованого варіанту структури за 100 % зайняття атомами власних кристалографічних позицій у відповідності до стр. типу MgAgAs [7]. Натомість результати попередніх досліджень сполук RNiSb , де R – рідкісноземельний метал підгрупи ітрію [1-4], а також сполуки ScNiSb [10] показали існування значного числа вакансій у різних кристалографічних позиціях, що суттєво деформує структуру та зменшує міжатомні відстані у реальному кристалі. Саме за цієї причини розрахована та експериментально отримана залежності $a(x)$ $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ не співпадають і є меншими за абсолютною величиною (рис. 1а).

Утворення напівпровідникового твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Er на Sc супроводжується змінами як в кристалічній структурі, так і електронній. Уведення у структуру сполуки ErNiSb атомів Sc шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Er найперше супроводжується зайняттям атомами Sc наявних вакансій у цій позиції. Це приведе до зменшення числа структурних дефектів акцепторної природи та змінить електронну структуру напівпровідника. Можемо припустити, що зайняття атомами Sc вакансій у $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ приведе до упорядкування кристалічної структури напівпровідника.

Іншим кроком щодо встановлення можливості існування неперервного твердого розчину заміщення $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 1,0$, було проведення термодинамічних розрахунків у наближенні гармонійних коливань атомів у рамках теорії функціонала густини DFT (рис. 1б). Адже наші рентгеноструктурні дослідження фазових рівноваг у потрійних системах за участі рідкоземельних металів, перехідних d -металів з оловом та сурмою показали важливість перевірки іншими методами фактів існування твердих розчинів заміщення.

A priori, спираючись на висновки досліджень спорідненого твердого розчину $\text{Tm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 1,0$, [9, 10], а також результати як структурних досліджень у діапазоні концентрацій $x = 0 - 0,10$ [8], так і моделювання зміни значень періоду

елементарної комірки $a(x)$ $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ в діапазоні концентрацій $x = 0 - 1,0$ (рис. 1а), ми припускали існування неперервного твердого розчину. Близькість фізико-хімічних властивостей рідкісноземельних металів Tm та Er була не в останню чергу основою таких припущень. Однак, результати моделювання зміни значень вільної енергії $\Delta G(x)$ для $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 1,0$, за різних температур (рис. 1б) виявили хибність наших попередніх припущень стосовно можливості неперервного розчинення атомів Sc у структурі сполуки ErNiSb .

З рис. 1б можемо бачити, що у концентраційному діапазоні $x = 0 - 0,10$ залежність вільної енергії $\Delta G(x)$ $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за всіх досліджених температур спадає, показуючи енергетичну доцільність утворення *твердого розчину заміщення*, коли атоми Er в кристалографічній позиції $4a$ заміщаються на Sc.

З рис. 1б також видно, що залежність вільної енергії $\Delta G(x)$ $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за всіх температур моделювання проходить через мінімум в околі концентрації $x \approx 0,10$, а далі наростає, вказуючи тепер на енергетичну невідповідність заміщення атомів Er на Sc. Отже, результати моделювання поведінки $\Delta G(x)$ показують, що за більших концентрацій атомів Sc, $x > 0,10$, має місце розшарування (спіноїдальний розпад фази). Слід зауважити, що на дифрактограмі синтезованого нами зразка $\text{Er}_{0,88}\text{Sc}_{0,12}\text{NiSb}$ присутні сліди іншої фази. Цікавим є той факт, що навіть за гіпотетичної температури $T = 4000$ К розрахунки ентропії змішування $S(x)$ показують відсутність повної розчинності атомів Sc у $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ до вмісту $x_{\text{Sc}} = 1,0$ (рис. 2). При цьому необхідно розуміти, що експериментальні дослідження розподілу компонентів, хімічний та фазовий склад зразків можуть вказувати на гіпотетичне існування неперервного твердого розчину заміщення. Однак, для підтвердження висновку про реальну відсутність повної розчинності Sc у сполуці ErNiSb потрібно застосовувати інші інструменти дослідження, що нами і зроблено.

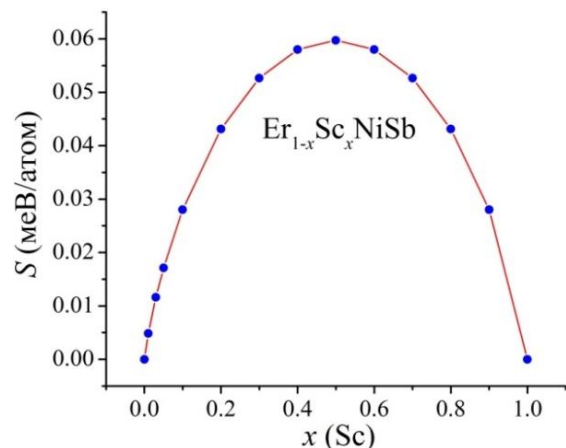


Рис. 2. Зміна значень ентропії змішування $S(x)$ компонентів $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$.

Збільшення температури моделювання вільної енергії $\Delta G(x)$ супроводжується незначним дрейфом мінімуму залежності в область більших концентрацій

(рис. 1б), досягаючи максимальних значень за температури $T=1473$ К. Така поведінка вільної енергії $\Delta G(x)$ p - $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є свідченням того, що концентрація $x \approx 0,10$ є межею розчинності атомів Sc у структурі сполуки ErNiSb (межею існування *твердого розчину заміщення* $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$), коли атоми Sc займають кристалографічну позицію $4a$ атомів Er. Тому енергетично не вигідно і неможливо отримати неперервний твердий розчин заміщення $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-1,0$. З іншого боку, цей результат показує, що дані експериментальних досліджень p - $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за концентрацій, $x=0-0,10$, та зроблені висновки є коректними, оскільки досліджувався саме твердий розчин заміщення [8].

У даному контексті доцільно повернутися до результатів експериментальних досліджень спорідненого напівпровідника p - $\text{Tm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ [9, 10]. Поставивши за мету отримати термоелектричний матеріал з високими значеннями термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$, де α – коефіцієнт термо-ерс, σ – питома електропровідність, κ – коефіцієнт теплопровідності), автори [9, 10] частково досягли даної мети у зразках $\text{Tm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x \geq 0,25$, зменшивши значення коефіцієнта теплопровідності κ . Опосередковано на можливість існування неперервного твердого розчину $\text{Tm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ вказувала плавна зміна значення періоду елементарної комірки $a(x)$. Адже привабливою є можливість синтезувати неперервний твердий розчин $\text{Tm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, що дозволяє отримати лінійку термоелектричних матеріалів з прогнозованою зміною характеристик. Зменшення коефіцієнта теплопровідності κ може бути завдяки спіноїдальному розпаду фази, що є ідеальним механізмом для розсіювання фононів наночастинками на межах фазових полів.

Нам видається, що саме відсутність термодинамічних досліджень спорідненого твердого розчину $\text{Tm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ не дозволила авторам [9, 10] коректно позиціонувати об'єкти досліджень, оскільки лише рентгеноструктурними дослідженнями важко виявити розшарування (спіноїдальний розпад фази). Той факт, що у випадку $\text{Tm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x \geq 0,25$, отримано ріст значень термоелектричної добротності Z , нагадує спосіб отримання ефективних термоелектричних матеріалів шляхом пресування та спікання порошку, коли також зменшуються значення κ , що веде до росту значень Z . Це – позитивні аспекти, однак вони не мають жодного відношення до *твердого розчину заміщення*.

III. Моделювання енергетичних характеристик для упорядкованої структури p - $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Уточнення методом порошку кристалічної структури p - $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0,10$, з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного зміщення та зайнятості кристалографічної позиції $4a$ внаслідок малої концентрації домішкових атомів Sc не дозволило виявити неупорядкованість структури, при

якій атоми Sc займали б інші позиції або тетраедричні пустоти структури, які складають $\sim 24\%$ об'єму елементарної комірки структурного типу MgAgAs [7]. Тому для моделювання поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних характеристик гіпотетичного неперервного твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 1,0$, проведено розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) для випадку упорядкованого варіанту структури (рис. 3).

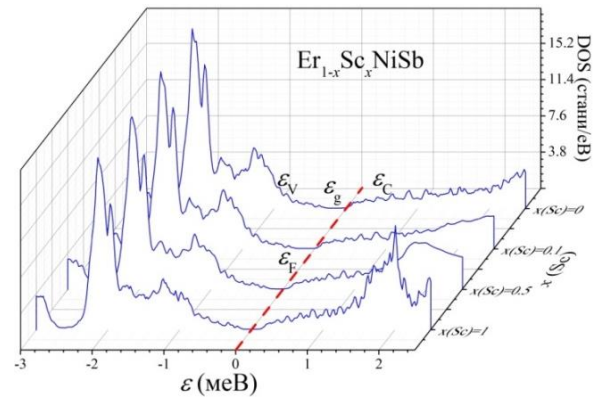


Рис. 3. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 1$, для упорядкованого варіанту структури.

Як видно з рис. 3, сполука ErNiSb є напівпровідником електронного типу провідності, в якому рівень Фермі ε_F розташований біля рівня протікання зони провідності ε_c . Таке розташування рівня Фермі ε_F в ErNiSb передбачає отримання в експериментальних дослідженнях від'ємних значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$. Одразу зазначимо, що результат моделювання DOS для сполуки ErNiSb не відповідає результатам експерименту [8], де значення коефіцієнта термо-ерс за всіх температур мали додатні значення, зокрема, $\alpha_{80\text{K}} = 10,81$ мкВ/К та $\alpha_{380\text{K}} = 120,88$ мкВ/К, а вільні дірки були основними носіями струму.

Розрахунки DOS для упорядкованого варіанту структури твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ показали, що заміщення у сполуці ErNiSb електронного типу провідності атомів Er на атоми Sc генерує у кристалографічній позиції $4a$ структурний дефект нейтральної природи. Таке легування супроводжується також зменшенням ширини забороненої зони ε_g , а рівень Фермі ε_F незначно відходить від рівня протікання зони провідності ε_c , що мало би забезпечити в експерименті від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$. Однак експериментальні дослідження твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0,1$, [8] та сполуки ScNiSb [10] засвідчують додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ за усіх концентрацій та температур.

Отже, розрахунки електронної структури $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ для упорядкованого варіанту кристалічної структури, коли розглядають лише заміщення атомів Er на Sc, що генерує у кристалі структурні дефекти нейтральної природи, не узгоджуються з результатами кінетичних досліджень

[8]. Очевидно, у напівпровідниковому твердому розчині $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ діє більш складний механізм одночасного генерування структурних дефектів різної природи, що не дозволяє прогнозувати характеристики та отримувати термоелектричний матеріал з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Напрошується висновок, що для того, щоб результати моделювання електронної структури $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ і, зокрема, напрямком та швидкістю руху рівня Фермі ε_F були близькими та узгоджувалися з положенням рівня Фермі ε_F , розрахованим з високотемпературних ділянок залежностей $\ln(\rho(1/T))$ [8], необхідно внести суттєві зміни у просторове розташування атомів у вузлах елементарної комірки напівпровідникового твердого розчину. Для вирішення даної проблеми застосуємо *метод оптимізації* моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронної структури та фізичних властивостей $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ [8].

IV. Уточнення моделі кристалічної та електронної структур $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Відомо, що для розрахунку енергії електрона у першій зоні Бріллюена необхідно знати просторове розташування атомів (або їхню відсутність – вакансії) у вузлах елементарної комірки. З іншого боку, найменші структурні зміни впливають на локальну симетрію та розподіл густини електронних станів DOS. Тому *адекватність* результатів DOS, зокрема, поведінки енергії Фермі ε_F та динаміка руху рівня Фермі, отримані з експериментальних досліджень, передбачає, що модель кристалічної структури напівпровідника максимально наближена до реальної.

Маючи експериментальні результати швидкості дрейфу рівня Фермі ε_F як енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі на рівень протікання валентної зони ε_V $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ [8] (рис. 4а, вставка), шукали ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення

структурних дефектів донорної та акцепторної природи), яка задасть напрямок та швидкість руху рівня Фермі ε_F , максимально близький до енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$.

Розрахунки розподілу густини електронних станів DOS проведені практично для всіх варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості всіх позицій власними і/або чужими атомами, а також наявністю у них вакансій. Виявилось, що для сполуки ErNiSb найбільш прийнятним є варіант, який передбачає наявність вакансій у кристалографічних позиціях 4а та 4с атомів Er та Ni, відповідно. Саме наявність вакансій у кристалографічних позиціях 4а та 4с генерує структурні дефекти акцепторної природи, що узгоджується з результатами експерименту і пояснює дірковий тип провідності $p\text{-ErNiSb}$ [8]. Причому кількість вакансій в позиції Er (4а) є вдвічі меншою за кількість вакансій в позиції Ni (4с) (рис. 4а). Дана пропорція зберігається і для напівпровідника $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, що також узгоджується з результатами експерименту [8].

Отримавши механізм генерування структурних дефектів у напівпровіднику $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, можемо моделювати поведінку його кінетичних характеристик. На рис. 4б, як приклад, показана експериментально отримана залежність питомого електроопору $\rho(x, T)$ $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ [8] від концентрації домішкових атомів Sc за температури $T = 80$ К (крива 1), яка змінюється за таким же законом, що і отримана моделюванням величина $1/\text{DOS}(\varepsilon_F)$ (крива 2), яка за своєю природою пропорційна питомому опору ($1/\text{DOS}(\varepsilon_F) \sim \rho$).

Отже, отримано узгодження результатів експериментальних досліджень кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідника $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ з результатами моделювання цих характеристик за умови одночасного існування вакансій у кристалографічних позиціях атомів Er (4а) та Ni (4с). Причому кількість вакансій у позиції 4а є вдвічі меншою за кількість вакансій в позиції 4с.

У свою чергу, вакансії у кристалографічних позиціях атомів Er (4а) та Ni (4с) $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є

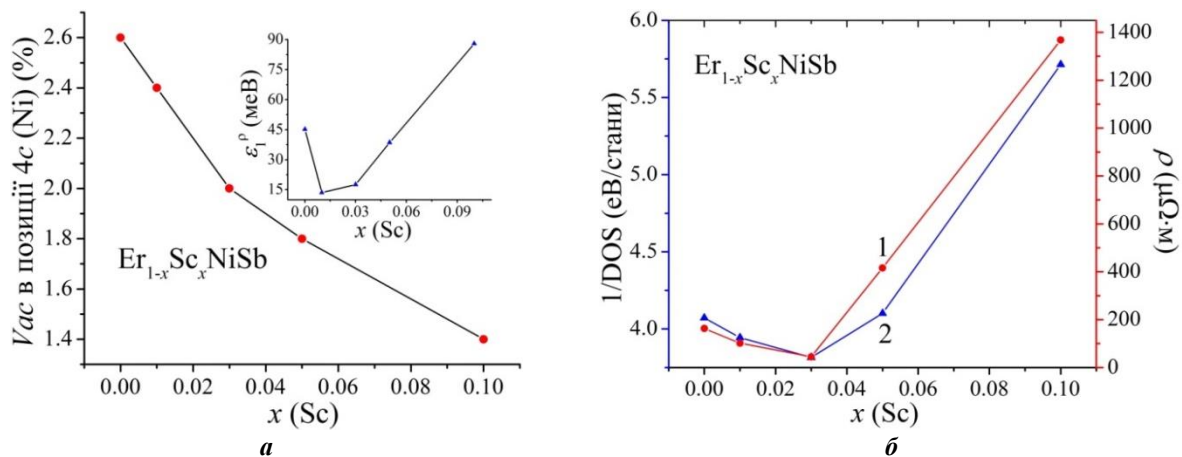


Рис. 4. Динаміка зміни концентрації вакансій у позиції 4с атомів Ni (а) та експериментально отримана за $T = 80$ К (1) і розрахована (2) зміна значень питомого електроопору (б) $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Вставка рис. а: зміна значень енергії активації ε_1^p з рівня Фермі ε_F на рівень протікання валентної зони ε_V $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ [8].

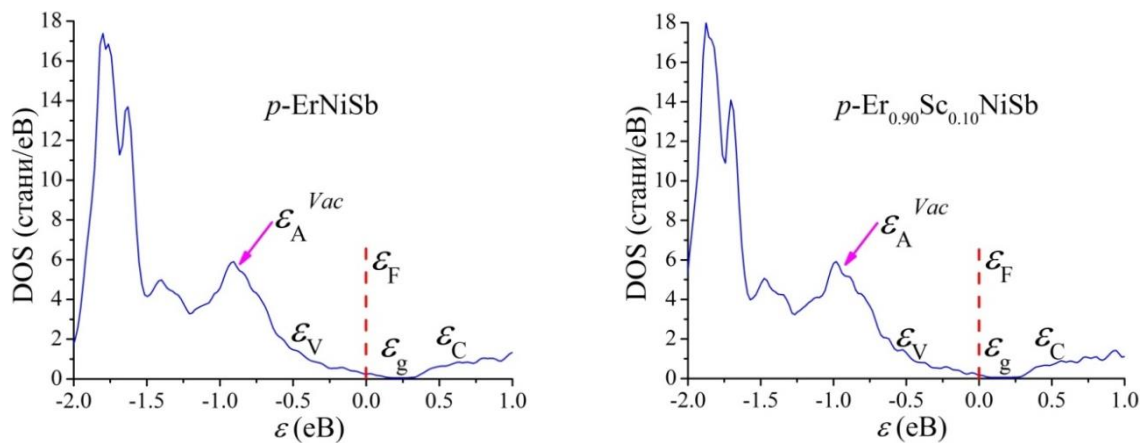


Рис. 5. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за наявності вакансій у кристалографічних позиціях 4a та 4c.

структурними дефектами акцепторної природи, які породжують у напівпровіднику щонайменше дві акцепторні зони ϵ_A^{Er} та ϵ_A^{Ni} різної потужності та з різною глибиною залягання відносно рівня протікання валентної зони ϵ_V . Легування $p\text{-ErNiSb}$ введенням до структури домішкових атомів Sc шляхом заміщення атомів Er у позиції 4a супроводжується також зайняттям атомами Sc вакансій та зменшенням їхнього числа. Займаючи вакансію, атом Sc бере участь у формуванні валентної зони та зони провідності напівпровідника $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, виступаючи тепер джерелом вільних електронів. Можемо також припустити, що введення атомів Sc до структури сполуки ErNiSb супроводжується процесом упорядкування структури $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ і атоми Ni займають вакансії у позиції 4c. Цей процес також, однак у 2 рази повільніше, веде до зменшення концентрації структурних дефектів акцепторної природи. При цьому атоми Ni, віддаючи валентні електрони, виступають тепер донорами.

На рис. 5, як приклад, представлено результати розрахунків розподілу густини електронних станів DOS $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, що адекватно відображає ступінь його компенсації. З рис. 5 також видно, що рівень Фермі ϵ_F в $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за усіх концентрацій домішки Sc незначно змінює своє розташування відносно рівня протікання валентної зони ϵ_V , що відповідає додатним значенням коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$, отриманих експериментально [8].

Висновки

Моделюванням зміни значень вільної енергії

$\Delta G(x)$ встановлено енергетичну доцільність існування твердого розчину заміщення $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ до концентрації $x \approx 0,10$. За більших концентрацій Sc, $x > 0,10$, має місце розшарування (спіноїдальний розпад фази). Показано, що у структурі напівпровідника $p\text{-ErNiSb}$ присутні вакансії у позиціях 4a та 4c атомів Er та Ni, відповідно, генеруючи структурні дефекти акцепторної природи. Число вакансій у позиції 4a є вдвічі меншим, ніж у позиції 4c. Дана пропорція збережена і для $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Легування $p\text{-ErNiSb}$ домішкою Sc шляхом заміщення атомів Er супроводжується одночасно як заміщенням атомів Er, так і зайняттям ними вакансій у позиції 4a. При цьому атоми Ni займають вакансії у позиції 4c, що може супроводжуватися процесом упорядкування структури $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Зайняття атомами Sc та Ni вакансій приводить до збільшення концентрації вільних електронів, росту ступеню компенсації напівпровідника, що змінює положення рівня Фермі ϵ_F та механізми електропровідності.

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

Ромака В.А. – професор, д.т.н.;

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

Ромака В.В. - д.т.н., к.х.н., доктор фізики;

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

Клизуб П. - студент хімічного факультету;

Пашкевич В. - к.т.н., доцент;

Горпенюк А. - к.т.н., доцент.

- [1] I. 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).
- [2] D. Kaczorovskii, V.V. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, V. Kovbasyuk, Yu. Stadnyk, XV Intern. Conf. Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, May 11-16, Ivano-Frankivsk, Ukraine (2015). P. 360.
- [3] V.V. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, P. Rogl, Yu. Stadnyk, N. Melnychenko, M. Orlovskyy, V. Krayovskyy, J. Sol. St. Chem, 239, 145 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.029>.
- [4] V.V. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk, J. Alloys Compd. 855, 157334 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157334>.

- [5] A.V. Morozkin, V.N. Nikiforov, J. Alloys Compd. 400, 63 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.012>.
- [6] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.Ya. Krayovsky, 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].
- [7] V.V. Romaka, L.P. Romaka, V.Ya. Krayovsky, Yu.V. Stadnyk, Stannides of rare earths and transition metals (Lviv Polytechnic Publishing House, Lviv, 2015). ISBN 978-617-607-816-6. [in Ukrainian].
- [8] V. Krayovsky, V. Pashkevych, A. Horpenuk, V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, V. Romaka, Measuring equipment and metrology 82(2), 16 (2021).
- [9] I. 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.org/10.3390/ma12101723>.
- [11] M. Schrueter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G. Reddy, Phys. Rev. 52, 188 (1995).
- [12] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated electronic properties of metals (NY, Pergamon Press, 1978).
- [13] 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>.
- [14] L. Zeng, L. Nong, J. Li, Y. Zhuang, J. Hao, Powder Diffr. 11, 40 (1996); <https://doi.org/10.1017/S0885715600008897>.

Yu. Stadnyk¹, V.A. Romaka², A. Horyn¹, V.V. Romaka³, L. Romaka¹, P. Klyzub¹,
V. Pashkevich², A. Gorpenyuk²

Modeling of Structural and Energetic Parameters of $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ Semiconductor

¹Ivan Franko Lviv National University, Lviv, Ukraine, stadnykyu@gmail.com

²Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, volodymyr.romaka@gmail.com;

³Technische Universität Dresden, Bergstrasse 66, 01069 Dresden, Germany, vromaka@gmail.com

The energy expediency of the existence of $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ substitutional solid solution up to the concentration $x \approx 0.10$ was established by modeling the variation of free energy $\Delta G(x)$ values (Helmholtz potential). At higher Sc concentrations, $x > 0.10$, there is stratification (spinoidal decomposition of phase). It is shown that in the structure of $p\text{-ErNiSb}$ semiconductor there are vacancies in positions $4a$ and $4c$ of Er and Ni atoms, respectively, generating structural defects of acceptor nature. The number of vacancies in position $4a$ is twice less than in position $4c$. This ratio also remains for $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Doping of $p\text{-ErNiSb}$ semiconductor by Sc atoms by substitution of Er atoms is also accompanied by the occupation of vacancies in position $4a$. In this case, Ni atoms occupy vacancies in position $4c$, which can be accompanied by the process of ordering the $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ structure. Occupation of vacancies by Sc and Ni atoms leads to an increase of the concentration of free electrons, an enlarge of the compensation degree of semiconductor, which changes the position of the Fermi level ε_F and the mechanisms of electrical conductivity.

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