

УДК 537.32; 538.93

## ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

А. Горинь<sup>1\*</sup>, Ю. Стадник<sup>1</sup>, Л. Ромака<sup>1</sup>, П. Демченко<sup>1</sup>,  
В. Пашкевич<sup>2</sup>, М. Коник<sup>1</sup>

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: andriy.horun@lnu.edu.ua;

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Досліджено електрокінетичні та енергетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  у діапазонах:  $T=80\text{--}400$  К,  $x=0\text{--}0,10$ . Експериментально з'ясовано, що у  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  одночасно генеруються як структурні дефекти нейтральної природи, так і донорної, концентрація яких росте за збільшення вмісту атомів Sc. Показано, що досліджений напівпровідниковий твердий розчин  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  є перспективним термоелектричним матеріалом.

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

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.134>

### 1. Вступ

Для пошуку нових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну досліджено особливості структурних, кінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ , отриманого шляхом легування сполуки  $\text{LuNiSb}$  (структурний тип  $\text{MgAgAs}$ , просторова група  $F\bar{4}3m$  [1]) атомами Sc ( $3d^14s^2$ ) шляхом заміщення атомів Lu ( $5d^16s^2$ ).

Попередні дослідження фази пів-Гейслера  $\text{LuNiSb}$  допомогли визначити, що її кристалічна структура є дефектною, а сама сполука є напівпровідником діркового типу провідності [2–4]. Отже, у сполуці  $\text{LuNiSb}$  існує механізм генерування структурних дефектів акцепторної природи. Автори праці [4], застосувавши метод ітераційного моделювання структурних, енергетичних, термодинамічних та кінетичних характеристик сполуки  $\text{LuNiSb}$  з урахуванням результатів вимірювань температурних залежностей питомого електроопору  $\rho$ , коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  та магнітної сприйнятливості  $\chi$ , показали, що лише за наявності вакансій у кристалографічних позиціях  $4a$  та  $4c$  атомів Lu та Ni з'являється заборонена зона  $\varepsilon_g$ . Причому у напівпровіднику  $\text{LuNiSb}$  генеруються структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні  $\varepsilon_g$  виникають акцепторні рівні (зони)  $\varepsilon_A$ .

З іншого боку, відомо, що одним із способів отримання термоелектричних матеріалів з високими значеннями термоелектричної добротності  $Z$  ( $Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$ ) є генерування у напівпровіднику структурних дефектів донорної і/або акцепторної природи, що одночасно призводить до зміни значень коефіцієнтів термо-ерс  $\alpha(T, x)$  та теплопровідності  $\kappa(T, x)$ , а також питомої електропровідності  $\sigma(T, x)$  [5]. Тому для отримання нового термоелектричного матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну розпочато дослідження напівпровідникового твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ . Причому у напівпровіднику повинні генеруватися структурні дефекти нейтральної природи, оскільки атоми Sc ( $3d^1 4s^2$ ) та Lu ( $5d^1 6s^2$ ) належать до однієї групи Періодичної системи елементів і містять однакову кількість електронів на зовнішніх електронних оболонках.

Наведені нижче результати дослідження напівпровідникового твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ,  $x=0,01-0,10$ , дають можливість, з одного боку, виявити механізми електропровідності для визначення умов синтезу термоелектричних матеріалів із максимальними значеннями термоелектричної добротності, а з іншого, – вивчити особливості формування твердих розчинів заміщення на основі фази пів-Гейслера  $\text{LuNiSb}$ .

## 2. Матеріали та методика експерименту

Зразки  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ,  $x=0-0,10$ , синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері очищеного аргону з наступним гомогенізуючим відпалюванням упродовж 720 год за температури 1 073 К. Компенсацію втрат стибію у процесі плавлення забезпечували надлишком 1–1,5 мас. % Sb. Методом рентгенівської порошкової дифракції отримано масиви даних (дифрактометри DRON-4.0,  $\text{FeK}\alpha$ -випромінювання та STOE STADI P,  $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання), а за допомогою програми WinCSD [6] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали методом енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу (ЕДРС, скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU, використано  $K$ - і  $L$ -спектральні лінії).

Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого електроопору ( $\rho$ ) і коефіцієнта термо-ерс ( $\alpha$ ) стосовно міді за температур  $T=80-400$  К.

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

Мікрозондовий аналіз поверхні зразків  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  включно до складу  $x=0-0,10$  визначив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали однофазність зразків (рис. 1, *a*), основна фаза яких кристалізується у структурному типі  $\text{MgAgAs}$  [1].

Керуючись тим, що атомний радіус Lu ( $r_{\text{Lu}}=0,173$  нм) є більший, ніж Sc ( $r_{\text{Sc}}=0,164$  нм), очікуваним є зменшення значень періоду елементарної комірки  $a(x)$  твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  від 0,62236(1) ( $x = 0$ ) до 0,62097(1) нм ( $x = 0,10$ ) під час заміщення у позиції  $4a$  атомів Lu на атоми Sc (рис. 1, *б*). Варто зауважити, що у спорідненому твердому розчині  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  ми простежували схожу поведінку зміни значень  $a(x)$  [7].

Отже, з результатів експериментальних досліджень можемо припустити, що у структурі  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  одночасно можуть відбуватися такі зміни:

– заміщення у позиції  $4a$  атомів Lu на атоми Sc генерує у кристалі структурні дефекти нейтральної природи;

– зайняття атомами Sc вакансій у позиції  $4a$  одночасно ліквідує структурний дефект акцепторної природи та відповідний акцепторний рівень  $\varepsilon_A^1$  у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  напівпровідника. Отже, утворюється структурний дефект донорної природи з появою у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  відповідного донорного рівня (зони)  $\varepsilon_D^1$ .

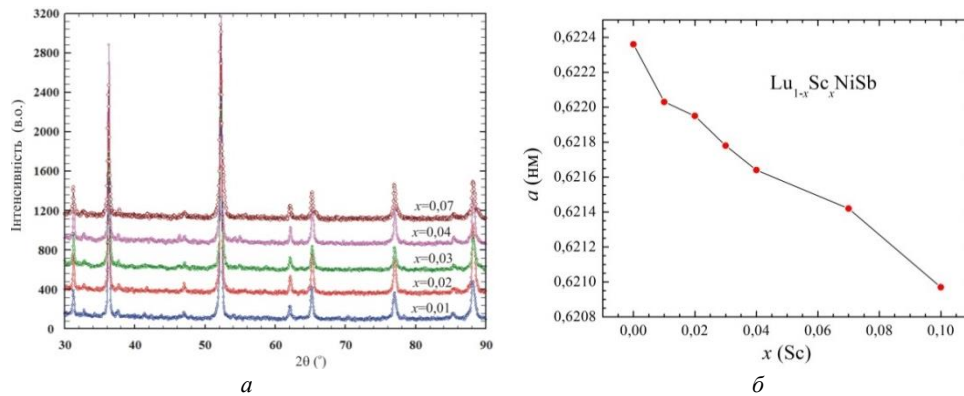


Рис. 1. Дифрактограми (а) та зміна значень періоду елементарної комірки  $a(x)$  (б) зразків  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Fig. 1. X-ray powder patterns (a) and variation of the lattice parameter  $a(x)$  (b) of  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  samples

Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  дають змогу більш однозначно трактувати результати структурних досліджень (уточнити особливості заміщення за результатами структурних досліджень).

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору  $\rho$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  наведено на рис. 2, 3. Як можемо бачити з рис. 2, для усіх досліджених зразків  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  температурні залежності питомого електроопору  $\ln(\rho(1/T))$  містять високотемпературні активаційні ділянки та описують співвідношенням [8]:

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

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 – стрибкову провідність по домішкових донорних станах  $\varepsilon_3^{\rho}$  з енергіями, близькими до рівня Фермі  $\varepsilon_F$ . Своєю чергою, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  (рис. 2) можна описати відомим виразом [9]:

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

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

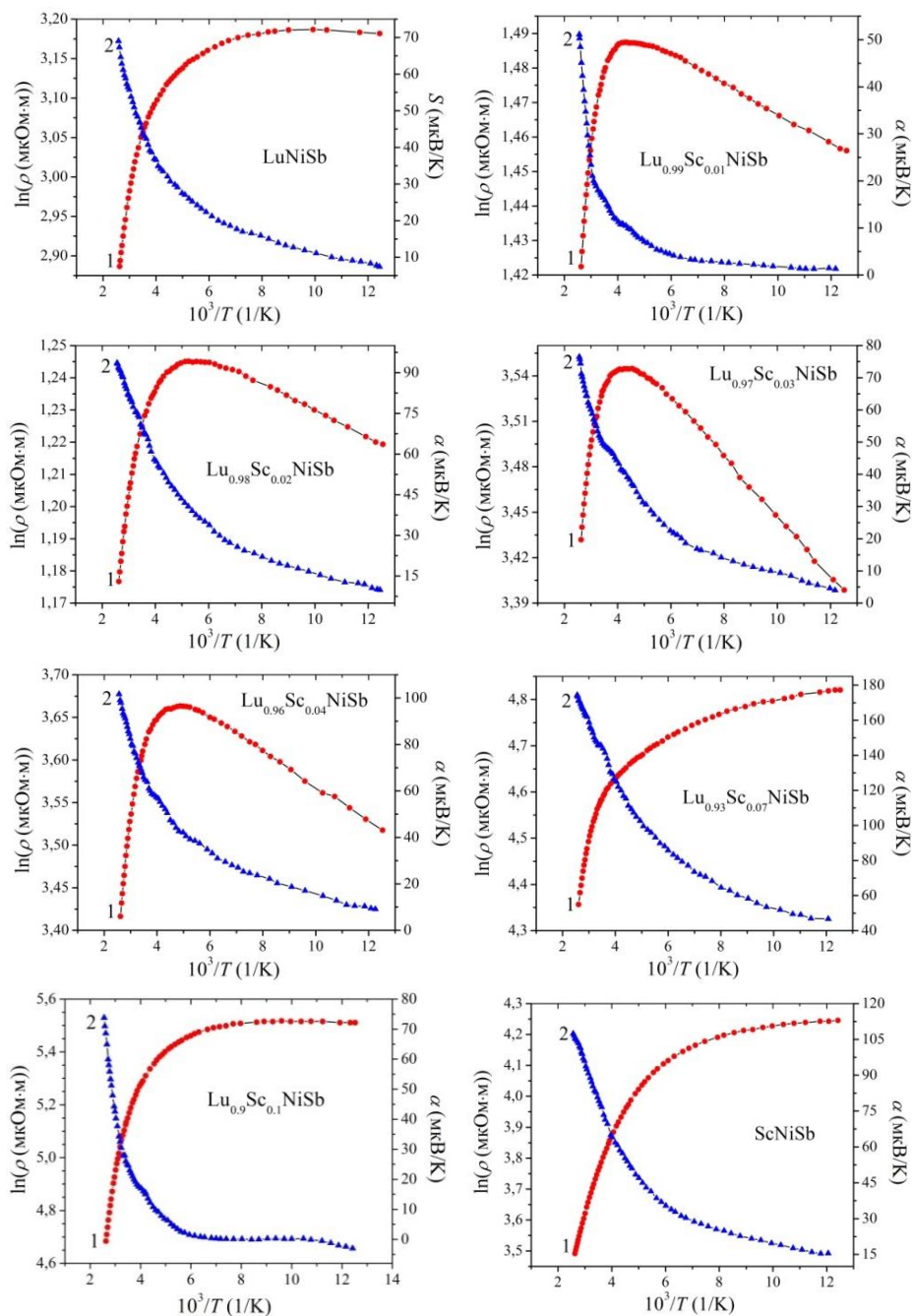


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору  $\ln(\rho(1/T,x))$  (1) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$  (2) для  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$   
 Fig. 2. Temperature dependencies of electric resistivity  $\ln(\rho(1/T,x))$  (1) and thermopower coefficient  $\alpha(1/T)$  (2) for  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

а з низькотемпературної – значення енергії активації  $\varepsilon_3^a$ , які пропорційні амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації сильно легovanого та компенсованого напівпровідника [8].

Наявність високотемпературних активаційних ділянок на температурних залежностях питомого опору  $\ln(\rho(1/T))$  для усіх зразків  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  свідчить про розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  напівпровідника, а додатні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T)$  за цих температур уточнюють його положення поблизу валентної зони  $\varepsilon_v$ . Причому основними носіями електричного струму є вільні дірки.

Так, у випадку  $\text{LuNiSb}$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  розташований на відстані 23,9 меВ від рівня протікання валентної зони  $\varepsilon_v$ , а амплітуда модуляції зон неперервних енергій дорівнює  $\varepsilon_1^a=35,7$  меВ. Високі значення  $\varepsilon_1^a$  свідчать про присутність у напівпровіднику  $\text{LuNiSb}$  значної кількості неконтрольованих донорів.

Отже, положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  визначають співвідношенням концентрацій іонізованих акцепторів і донорів. І якщо природа акцепторів пов'язана з наявністю структурних дефектів  $\text{LuNiSb}$  у вигляді вакансій у кристалографічних позиціях  $4a$  та  $4c$ , то походження донорів лежить у площині чистоти вихідних компонентів та технології отримання зразків. Варто відмітити, що лише у зразках зі складами  $\text{LuNiSb}$ ,  $\text{Lu}_{0,93}\text{Sc}_{0,07}\text{NiSb}$ ,  $\text{Lu}_{0,90}\text{Sc}_{0,10}\text{NiSb}$  та  $\text{ScNiSb}$  на низькотемпературних ділянках залежностей  $\ln(\rho(1/T))$  є активаційні ділянки, засвідчуючи наявність механізму стрибкової  $\varepsilon_3^p$ -провідності по локалізованих станах акцепторної зони. З іншого боку, наявність стрибкового механізму електропровідності у напівпровіднику  $p$ -типу провідності зі значною концентрацією акцепторів (вакансійна природа дефектів структури сполуки  $\text{LuNiSb}$ ) однозначно свідчить про наявність компенсуючої донорної домішки. І якщо у випадку зразка  $\text{LuNiSb}$  наявність донорів можна пояснити ступенем чистоти компонентів, особливостями його синтезу та гомогенізуючого відпалювання, то що породжує стрибкову  $\varepsilon_3^p$ -провідність за найбільших в експерименті концентрацій  $\text{Sc}$ ,  $x=0,07$  та  $x=0,10$ ? І чому для інших зразків  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  за низьких температур значення питомого електроопору зростають зі збільшенням температури (металічна провідність)?

Металізація низькотемпературної провідності для окремих зразків  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  свідчить про близьке розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  до рівня протікання валентної зони, що суттєво полегшує іонізацію акцепторів та появу значної кількості вільних дірок валентної зони. Адже відомо, що енергія активації стрибкової провідності  $\varepsilon_3^p$  показує ступінь заповнення дірками у напівпровіднику  $p$ -типу провідності дрібномасштабної флуктуації. Як тільки дірки заповняють дрібномасштабні флуктуації, активація дірок між потенціальними ямами буде відсутньою: на залежності питомого опору  $\ln(\rho(1/T))$  буде відсутньою низькотемпературна активаційна ділянка. Очевидно, що у зразках  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ,  $x=0,01-0,04$ , за низьких температур є значна кількість іонізованих акцепторів, що приводить до перекриття хвильових функцій домішкових станів поблизу рівня Фермі  $\varepsilon_F$  і, як наслідок, до відсутності стрибкового механізму  $\varepsilon_3^p$  провідності. Отже, домішкова акцепторна зона перетинається з валентною, утворюючи “хвіст зони”, що проявляється металічною провідністю за низьких температур.

Відповіді на перелічені вище запитання лежать виключно у площині структурних змін твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ . Спробуємо це продемонструвати. На рис. 4, а наведено зміну значень енергії активації носіїв струму  $\varepsilon_1^p$  з рівня Фермі  $\varepsilon_F$

на рівень протікання валентної зони напівпровідника (додатні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x,T)$  (рис. 3, б)). Можемо бачити, що на ділянці концентрацій  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ,  $x=0-0,01$ , рівень Фермі  $\varepsilon_F$  рухається від рівня протікання валентної зони, що є можливим або у випадку збільшення кількості донорів, або зменшення кількості акцепторів за сталої кількості донорів.

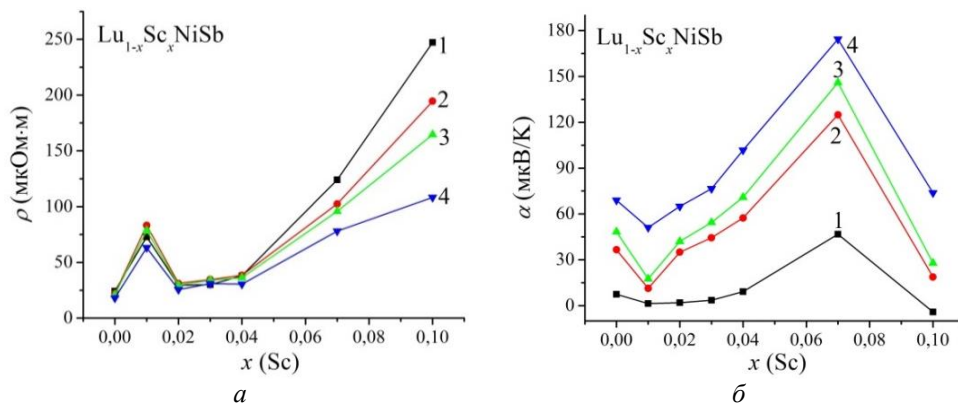


Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору  $\rho(x,T)$  (а) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x,T)$  (б)  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  за різних температур: 1 – 80 К; 2 – 250 К; 3 – 300 К; 4 – 380 К

Fig. 3. Variation of electrical resistivity  $\rho(x,T)$  (a) and thermopower coefficient  $\alpha(x,T)$  (b) for  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  at different temperatures: 1 – 80 K; 2 – 250 K; 3 – 300 K; 4 – 380 K

Вище, під час аналізу структурних змін, ми зазначали, що внаслідок уведення атомів Sc до структури сполуки  $\text{LuNiSb}$  можливі такі варіанти:

– заміщення у позиції 4a атомів Lu на атоми Sc генерує у кристалі структурні дефекти нейтральної природи;

– зайняття атомами Sc вакансій у позиції 4a одночасно ліквідує структурний дефект акцепторної природи та відповідний акцепторний рівень  $\varepsilon_A^I$  у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  напівпровідника. Отже, утворюється структурний дефект донорної природи з появою у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  відповідного донорного рівня (зони)  $\varepsilon_D^1$ .

На ділянці концентрацій  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ,  $x=0-0,01$ , атоми Sc більшою мірою займають вакансії у позиції 4a, генеруючи структурні дефекти донорної природи, що змушує рівень Фермі рухатися у напрямку зони провідності. Тобто на цій ділянці результати структурних та електрокінетичних досліджень узгоджуються.

На ділянці концентрацій  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ,  $x=0,03-0,10$ , також відбувається стрімкий ріст значень енергії активації  $\varepsilon_1^p$  від  $\varepsilon_1^p(x=0,03)=18,1$  меВ до  $\varepsilon_1^p(x=0,10)=67,9$  меВ, засвідчуючи рух рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у напрямку середини забороненої зони. Оскільки безпосереднє заміщення атомів Lu на Sc приводить до зменшення значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  і не супроводжується генеруванням дефектів донорної чи акцепторної природи, то що спричинило такий рух рівня Фермі  $\varepsilon_F$ ? Таке у напівпровіднику може відбуватися лише за умови стрімкого росту кількості донорів. Очевидно, що у випадку  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ , коли всі вакансії у позиції 4a атомів Lu зайняті атомами Sc, подальше збільшення кількості донорів є можливим за умови повернення атомів Ni у власну позицію 4c, яка до цього містила вакансію.

Отже, на ділянці концентрацій  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ,  $x=0,03-0,10$ , результати структурних та електрокінетичних досліджень також узгоджуються.

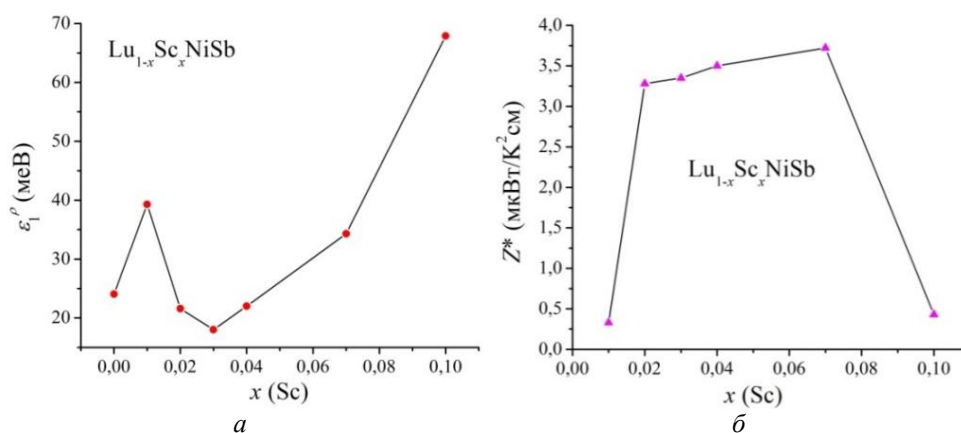


Рис. 4. Зміна значень енергій активації  $\varepsilon_1^\rho$  (а) та коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  (б)  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$   
Fig. 4. Variation of energy activation values  $\varepsilon_1^\rho$  (a) and coefficient of power factor  $Z^*$  (b) for  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Стосовно руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у напрямку валентної зони за проміжних концентрацій  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ,  $x=0,01-0,03$ , (рис. 4, а), коли відбувається зменшення значень енергії активації  $\varepsilon_1^\rho$  від  $\varepsilon_1^\rho(x=0,01)=39,3$  меВ до  $\varepsilon_1^\rho(x=0,03)=18,1$  меВ, то у цій області одночасно наявні усі механізми генерування структурних дефектів донорної та акцепторної природи. Однак можна припустити, що швидкість генерування акцепторів перевищує швидкість генерування донорів, а значення періоду елементарної комірки зазнають незначних змін у межах похибки експерименту (рис. 1, б).

Проведені дослідження твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  показали, що він є перспективним термоелектричним матеріалом за концентрацій  $x=0,02-0,07$  з високими значеннями коефіцієнта термоелектричної потужності (рис. 4, б).

Отже, дослідження напівпровідникового твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ , отриманого легуванням сполуки  $\text{LuNiSb}$  атомами  $\text{Sc}$  шляхом заміщення у кристалографічній позиції  $4a$  атомів  $\text{Lu}$ , показало складний характер входження атомів домішки у матрицю сполуки, коли одночасно домішкові атоми формують структурні дефекти нейтральної та донорної природи. Однак це питання потребує додаткових досліджень, зокрема структурних, та моделювання електронної структури напівпровідникового твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  за різних умов входження у структуру домішкових атомів  $\text{Sc}$ , а наведені експериментальні результати слугуватимуть вихідними даними для теоретичних розрахунків, що стане завданням наступних досліджень.

#### 4. Висновки

На основі результатів комплексного дослідження структурних, кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  з'ясовано, що для забезпечення *стійкості* структури та *принципу* електронейтральності у напівпровіднику *одночасно* генеруються як структурні дефекти нейтральної, так і донорної природи. Досліджений напівпровідниковий твердий розчин  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  є перспективним термоелектричним матеріалом.

Роботу виконано в рамках гранту МОН України № 0121U109766.

1. Romaka V. V., Romaka L. P., Krayovskyy V. Ya., Stadnyk Yu. V. Stannides of Rare Earths and Transition Metals. Lviv Polytechnic Publishing House. Lviv, 2015. 224 p. (in Ukrainian).
2. Karla I., Pierre J., Skolozdra R. V. Physical properties and giant magnetoresistance in  $\text{RNiSb}$  compounds // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 265. P. 42–48. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2)
3. Romaka V. V., Romaka L., Horyn A., Rogl P., Stadnyk Yu., Melnychenko N., Orlovskyy M., Krayovskyy V. Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in Gd–Ni–Sb and Lu–Ni–Sb ternary systems // J. Solid State Chem. 2016. Vol. 239. P. 145–152. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.029>
4. Romaka V. A., Stadnyk Yu. V., Krayovskyy V. Ya., Romaka L. P., Guk O. P., Romaka V. V., Mykyychuk M. M., Horyn A. M. The Latest Heat-Sensitive Materials and Temperature Transducers // Lviv Polytechnic Publishing House. Lviv, 2020. 612 p. (in Ukrainian).
5. Anatychuk L. I. Thermoelements and thermoelectric devices: Handbook. Naukova dumka. Kyiv, 1979. 768 p. (in Russian).
6. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47(2). P. 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
7. Romaka L., Stadnyk Yu., Romaka V. A., Klyzub P., Pashkevych V., Horyn A., Garanyuk P. Synthesis and electrical transport properties of  $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  semiconducting solid solution // Phys. Chem. Solid State. 2021. Vol. 22(1). P. 146–152. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.1.146-152>
8. Shklovskii B. I., Efros A. L. Electronic Properties of Doped Semiconductors. Springer-Verlag. NY, 1984. 388 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>
9. Mott N. F., Davis E. A. Electronic Processes in Non-crystalline Materials. Clarendon Press. Oxford, 1979. 590 p.



INVESTIGATION OF SEMICONDUCTIVE  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  SOLID SOLUTION

A. Horyn<sup>1\*</sup>, Yu. Stadnyk<sup>1</sup>, L. Romaka<sup>1</sup>, P. Demchenko<sup>1</sup>,  
V. Pashkevich<sup>2</sup>, M. Konyk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua;

<sup>2</sup>Lviv Polytechnic National University,  
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine

The electrokinetic and energetic characteristics of the semiconductor solid solution  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  were investigated in the ranges  $T=80\text{--}400$  K,  $x=0\text{--}0.10$ . Samples were prepared using an electric arc furnace by direct arc melting of the constituent elements under a purified argon atmosphere (porous Ti was used as a getter). The alloys were annealed at 1 073 K for 720 hours and quenched in cold water. Phase analysis was performed using X-ray powder diffraction patterns of the synthesized samples. The elemental and phase compositions of the synthesized samples were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) using Tescan Vega 3 LMU scanning microscope. Microprobe analysis of the concentration of atoms on the surface of  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  samples, including  $x = 0\text{--}0.10$ , established their correspondence to the initial compositions of the alloys, and X-ray phase and structural analyzes showed no traces of extraneous phases on the diffractograms except for the main phase indexed in the MgAgAs structure type.

The temperature dependencies of electrical resistivity ( $\rho(T)$ ) were measured employing two-probe method on millimeter-scale, well-shaped pieces cut by spark erosion from the polycrystalline samples in the temperature range 80–400 K. Thermopower coefficient ( $\alpha$ ) was measured in relation to the pure copper in the temperature range 80–400 K. It has been experimentally established that in the  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  solid solution both structural defects of neutral and donor nature are simultaneously generated, the concentration of which increases with increasing content of Sc atoms. The observed high-temperature activation parts on the temperature dependences of the resistivity  $\ln(\rho(1/T))$  for all  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  samples indicates the location of the Fermi level  $\varepsilon_F$  in the band gap of the semiconductor, and positive values of the thermopower coefficient  $\alpha(T)$  specify its position near the valence band. The main carriers of electric conductivity are free holes. From the high-temperature parts of the dependence  $\alpha(1/T)$  the values of the activation energy  $\varepsilon_1^a$  are calculated, which are proportional to the amplitude of large-scale fluctuations of continuous energy bands. The calculated from the low-temperature parts values of activation energy  $\varepsilon_3^a$  are proportional to the modulation amplitude of small-scale fluctuations of strongly doped and compensated semiconductor. It was shown that the investigated semiconductor solid solution  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$  is a promising thermoelectric material.

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

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2021  
Прийнята до друку 10.06.2022