

ПЕРЕДМОВА

Вашій увазі представлено результати досліджень авторського колективу, присвячені моделюванню та отриманню нових термоелектричних матеріалів на основі фаз пів-Гейслера з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Адже сучасний рівень розвитку науки є основою для створення та освоєння принципово нових матеріалів високої якості, технологічності, ефективності, довговічності, безпеки та надійності у процесі експлуатації, що є пріоритетним напрямом фундаментальних та прикладних досліджень. До таких матеріалів відносяться описані нижче напівпровідникові термочутливі матеріали на основі фаз пів-Гейслера, що сьогодні вже використовуються, зокрема, як у первинних елементах термоелектричних генераторів струму, а також у засобах вимірювання температури.

Чому напівпровідникові матеріали?

При використанні у вітках термоелементів металів або металічних сплавів не вдається досягнути високої ефективності перетворення теплової енергії в електричну і значень термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$, де σ – питома електропровідність, α та κ – коефіцієнти термо-ерс та теплопровідності, T – температура). Річ у тім, що у металах або металічних сплавах значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ є малими, а зміна коефіцієнта теплопровідності $\kappa(T)$ та питомої електропровідності $\sigma(T)$ у силу сталості числа Лоренца не можуть суттєво змінити значення добротності Z . Саме тому використання напівпровідникових матеріалів дозволяє досягнути умови, за яких значення Z будуть максимальними.

Українська школа *термоелектричного* матеріалознавства є визнаною у світі, а координацію робіт з дослідження та впровадження термоелектричних матеріалів впродовж тривалого періоду здійснювала Міжнародна термоелектрична академія під керівництвом її засновника, академіка НАН України, Л.І. Анатичука (м. Чернівці). До слова, саме в Україні, у Львівському національному університеті ім. І. Франка, проф. Р.В. Сколозdra *започаткував* у 70-х роках минулого століття системне дослідження напівпровідникових термоелектричних матеріалів на основі фаз пів-Гейслера. Ці дослідження отримали підтримку та всіляке сприяння з боку Л.І. Анатичука, а основні наукові результати були опубліковані у журналі Термоелектрика.

Однак, не дивлячись на масштабність та інтенсивність досліджень фаз пів-Гейслера у провідних світових наукових центрах, науковцям тривалий час *не вдавалося* сформулювати підходи для встановлення залежностей фізичних властивостей досліджуваних матеріалів від їхніх структурних особливостей та прогнозовано отримувати нові матеріали з кращими характеристиками. Це зумовлено комплексністю проблеми, розв'язання якої вимагає вміння одночасно отримувати та інтерпретувати результати досліджень, які лежать на *стиках* наук, від кристалохімії, методів дослідження кристалічної та електронної структур напівпровідників, неупорядкованих систем до фізичного матеріалознавства.

На заваді впровадження цих матеріалів виникли проблеми на етапі оптимізації кінетичних властивостей шляхом легування базової сполуки, що супроводжувалося непередбачуваним генеруванням дефектів, які змінювали властивості матеріалу. Наприклад, при легуванні n -ZrNiSn акцепторами (Cr, Mn, Fe, Co), уведеними у структуру шляхом заміщення атомів Ni, з'являлися донори невідомого походження. Логічним було генерування у $\text{ZrNi}_{1-x}\text{M}_x\text{Sn}$ лише акцепторів, оскільки у Ni більше $3d$ -електронів, ніж у Cr, Mn, Fe та Co. Дослідження також встановили, що концентрація донорів у $\text{ZrNi}_{1-x}\text{M}_x\text{Sn}$ росте поряд із збільшенням числа акцепторів. Але що є джерелом донорів?

Легування базових напівпровідників в інший спосіб, зокрема, атомами рідкісноземельних металів R, уведеними у структуру шляхом заміщення атомів Ti, Zr та Hf, очікувано генерувало у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, оскільки число $3d$ -електронів в усіх атомах рідкісноземельних металів є меншим, ніж у перехідних металах. При цьому знак коефіцієнта термо-ерс у повній відповідності до законів фізики завжди змінювався з від'ємного на додатний. Однак виявилось, що при збільшення концентрації рідкісноземельного металу швидкість руху рівня Фермі ϵ_F від дна зони провідності до стелі валентної зони є набагато повільнішою, ніж

передбачають розрахунки електронної структури за умови, що у кристалі генеруються лише акцептори. Оскільки положення рівня Фермі ϵ_F визначає співвідношення концентрацій акцепторів та донорів (ступінь компенсації), то «гальмувати» рівень Фермі ϵ_F у його русі до валентної зони ϵ_V може лише поява вільних електронів невідомого походження, які компенсують акцептори і концентрація яких росте одночасно зі збільшенням числа акцепторів. І знову постає питання, що є джерелом донорів?

І при третьому способі легування, зокрема, n -TiNiSn, n -ZrNiSn та n -HfNiSn атомами Ga, In та Al, уведеними у структуру шляхом заміщення атомів Sn, у кристалі генерувалися як структурні дефекти акцепторної природи (Sn володіє більшим числом p -електронів), так і донорної природи невідомого походження, концентрація яких зростала при збільшенні вмісту домішкових атомів.

Ми звернули увагу на те, що зразки сполук на основі фаз пів-Гейслера синтезують шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів з подальшим охолодженням розплаву. У свою чергу, сер Н. Мотт, класифікуючи матеріали, наводить зокрема, два методи отримання аморфних твердих тіл: 1) конденсація із газової фази (напилення на підкладку); 2) охолодження із розплаву. Отже, формально, лише за ознакою Н. Мотта, при синтезі зразки фаз пів-Гейслера *a priori* повинні містити значні локальні структурні неупорядкування. Окрім того, оптимізація електрокінетичних властивостей шляхом контрольованого легування базового напівпровідника акцепторними і/або донорними домішками додатково генерує структурні дефекти донорної, акцепторної чи нейтральної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні енергетичні стани, які і визначають його властивості.

Отже, синтез фаз пів-Гейслера та твердих розчинів заміщення на їхній основі супроводжується реалізацією кількох способів отримання частково неупорядкованих кристалічних структур (локальна аморфізація). Це – швидке охолодження після розплаву та сильне легування домішковими атомами. Отриманий таким способом термочутливий матеріал містить значні локальні структурні неупорядкування і є сильнолегованим та сильнокомпенсованим напівпровідником (СЛСКН).

З іншого боку, Б. Шкловський та А. Ефрос показали, що за наявності значного числа різних заряджених дефектів у напівпровіднику, розташування яких носить флуктуаційний характер, радикально змінюється його електронна структура, що приводить до флуктуації потенціального рельєфу і модуляції зон неперервних енергій. За низьких температур сильно легований *кристалічний* напівпровідник – це *неупорядкована система*, яка нагадує аморфні системи. Електрон у такій неупорядкованій системі розглядається не у періодичному полі кристала, а у хаотичному полі дефектів, причому потенціальну енергію такого поля не можна вважати малою.

Саме розуміння природи структурних неупорядкувань фаз пів-Гейслера, а також неупорядкувань, спричинених флуктуаціями значних концентрацій заряджених домішок, дозволило нам використати, а згодом і розвинути підходи фізики СЛСКН. Ми вважаємо, що ключем нашого успіху у дослідженні фаз пів-Гейслера є запровадження підходів фізики СЛСКН для розуміння їхніх властивостей, зокрема, електронної структури, яку отримують розрахунковим шляхом, використовуючи знання про кристалічну структуру напівпровідника.

Системні та комплексні дослідження напівпровідникових твердих розчинів на основі фаз пів-Гейслера із залученням науковців та можливостей провідних світових дослідницьких центрів дозволили нам встановити природу та механізми генерування структурних дефектів при легуванні базового напівпровідника. Зокрема показано, яким чином можна врахувати генерування донорів при оптимізації електрокінетичних властивостей термоелектричного матеріалу шляхом легування напівпровідника електронного типу провідності акцепторами.

Висновок про одночасне генерування у структурі термоелектричного матеріалу донорно-акцепторних пар, будучи спочатку результатом формальних математичних розрахунків, містить глибоку фізичну сутність, оскільки забезпечує *принципи* електронейтральності та стійкості структури матеріалу.

Подальшого розвитку набув метод оптимізації моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронного спектру та фізичних властивостей термоелектричних

матеріалів. Адже відомо, що точність структурних досліджень при використанні рентгенівських методів не дозволяє встановити кількість атомів, наприклад, Sn чи Ga, що знаходяться у кристалографічній позиції Sn (4b) структури. У той же час, саме інформація такого характеру про структуру термоелектричного матеріалу є вичерпною для побудови його адекватної електронної структури, що, у свою чергу, дозволить моделювати електронну структуру та оптимізувати електрокінетичні властивості матеріалу у відповідності до технічного завдання.

Для вирішення даної проблеми нами було розроблено наступний алгоритм досліджень. Спочатку проводяться розрахунки розподілу густини електронних станів (DOS) практично для всіх варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки термоелектричного матеріалу, так і ступеню зайнятості всіх позицій власними і/або чужими атомами, а також за наявності у них вакансій. Першою ітерацією є співставлення результатів розрахунку електронної структури з результатами електрофізичних досліджень, що дозволяє звузити варіантність комірок Вігнера-Зейтца, яка будується в оберненому просторі на основі елементарної комірки кристалічної речовини.

Далі, володіючи експериментальними результатами швидкості дрейфу рівня Фермі ε_F як енергії активації ε_1^p з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зони неперервних енергій, шляхом розрахунку електронної структури шукають варіант просторового розташування атомів в оберненому просторі (варіант комірки Вігнера-Зейтца), за якого розрахована швидкість руху рівня Фермі ε_F співпадає з експериментально визначеною ε_1^p з температурних залежностей питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$.

Запропонований підхід виявився потужним механізмом моделювання та прогнозування фізичних властивостей досліджуваних об'єктів. Це також мало важливе значення для розуміння фізичних процесів у напівпровідниках та дозволило експериментально підтвердити положення теорії сильнолегованих та компенсованих напівпровідників, які були схвально оцінені проф. Б. Шкловським, одним з авторів цієї теорії. Зокрема, було запропоновано інше трактування як природи, так і суті чисельних значень енергій активації ε_1^a та ε_3^a , визначених з активаційних ділянок температурних залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$, значення яких пропорційні відповідно амплітуді модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабній флуктуації СЛСКН.

Це дозволило розробити фізичні принципи оптимізації властивостей фаз пів-Гейслера для отримання нових ефективних термоелектричних матеріалів. На основі проведених досліджень вперше вдалося сформулювати умови одержання максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності термоелектричних матеріалів, що є основою термоелектричних генераторів струму і дозволяє зробити перетворення теплової енергії в електричну економічно доцільним.

У монографії узагальнено виключно наші наукові результати, опубліковані у періодичних міжнародних фахових виданнях, що входять до наукометричних баз SCOPUS та WEB OF SCIENCE. Посилання на окремі наукові публікації та патенти представлено у додатках.

Однак, життя триває, а теза «*про невичерпність електрона*» спонукає продовжувати дослідження та підвищувати ефективність перетворення теплової енергії в електричну у термоелектричних матеріалах на основі фаз пів-Гейслера...

За дорученням авторів,
Володимир Ромака, Львів, липень 2025 р.

PREFACE

We present to your attention the results of the research of the author's team, devoted to modeling and obtaining new thermoelectric materials based on half-Heusler phases with high efficiency of converting thermal energy into electrical energy. After all, the current level of scientific development is the basis for the creation and development of fundamentally new materials of high quality, manufacturability, efficiency, durability, safety, and reliability in the process of operation, which is a priority area of fundamental and applied research. Such materials include the semiconductor thermosensitive materials based on half-Heusler phases described below, which are already used today, in particular, as primary elements of thermoelectric current generators, as well as in temperature measuring devices.

Why semiconductor materials?

When using metals or metal alloys in the thermoelement branches, it is not possible to achieve high efficiency of thermal energy conversion into electrical energy and values of thermoelectric figure of merit Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$, where σ is the electrical conductivity, α , and κ are the coefficients of thermopower and thermal conductivity, T is the temperature). The fact is that in metals or metal alloys the values of the thermopower coefficient $\alpha(T)$ are small, and a change in the coefficient of thermal conductivity $\kappa(T)$ and electrical conductivity $\sigma(T)$ due to the constancy of the Lorentz number cannot significantly change the value of the figure of merit Z . That is why using semiconductor materials allows us to achieve conditions under which the values of Z will be maximum.

The Ukrainian school of thermoelectric materials science is recognized in the world, and the coordination of work on the research and implementation of thermoelectric materials for a long period was carried out by the International Thermoelectric Academy under the leadership of its founder, academician of the NAS of Ukraine, L.I. Anatyshuk (Chernivtsi). It is important to note that the systematic research on semiconductor thermoelectric materials derived from half-Heusler phases began in the 1970s Prof. R.V. Skolozdra at the Ivan Franko National University of Lviv in Ukraine. These studies received support and all kinds of assistance from L.I. Anatyshuk, and the main scientific results were published in the Journal of Thermoelectricity.

However, despite the scale and intensity of research on half-Heusler phases in leading world scientific centers, scientists have not been able to formulate approaches for establishing the dependence of the physical properties of the studied materials on their structural features and predictably obtain new materials with better characteristics for a long time. This is due to the complexity of the problem, the solution of which requires the ability to simultaneously obtain and interpret the results of research that lie at the intersection of sciences, from crystal chemistry, methods for studying the crystal and electronic structures of semiconductors, disordered systems to physical materials science.

The introduction of these materials faced challenges due to issues in optimizing their electrokinetic properties through doping the base compound. This process often resulted in the unpredictable generation of defects that altered the material's characteristics. For example, when doping n -ZrNiSn with acceptors such as Cr, Mn, Fe, and Co by replacing Ni atoms in the structure, the unexpected donors of unknown origin also appeared. It would have been reasonable to expect that only acceptors would be generated in $\text{ZrNi}_{1-x}\text{M}_x\text{Sn}$, given that Ni contains more $3d$ electrons than Cr, Mn, Fe, and Co. Research has also shown that the concentration of donors in $\text{ZrNi}_{1-x}\text{M}_x\text{Sn}$ increases as the number of acceptors rises. But what is the source of donors?

Doping the basic semiconductors in another way, in particular, with rare-earth metal atoms R, introduced into the structure by replacing Ti, Zr, and Hf atoms, expectedly generated structural defects of an acceptor nature in the crystal since the number of $3d$ electrons in all rare-earth metal atoms is less than in transition metals. In this case, the sign of the thermopower coefficient, in full accordance with the laws of physics, always changed from negative to positive. However, it turned out that with increasing concentration of rare earth metal, the rate of motion of Fermi level ε_F from the bottom of the conduction band to the ceiling of the valence band is much slower than predicted by calculations of electronic structure, provided that only acceptors are generated in the crystal. Since the position of Fermi level ε_F

determines the ratio of concentrations of acceptors and donors (degree of compensation), then the Fermi level ε_F in its motion to valence band ε_V can be “slowed down” only by the appearance of free electrons of unknown origin, which compensate acceptors and whose concentration increases simultaneously with increasing number of acceptors. And once more question arises: what is the source of donors?

In the third method of doping, in particular, n -TiNiSn, n -ZrNiSn, and n -HfNiSn with Ga, In, and Al atoms introduced into the structure by replacing Sn atoms, both structural defects of acceptor nature (Sn has a larger number of p -electrons) and donor-type defects of unknown origin were generated in the crystal, the concentration of which increased with increasing content of impurity atoms.

We drew attention to the fact that samples of compounds based on half-Heusler phases are synthesized by fusing a batch of starting components with subsequent cooling of the melt. In turn, Sir N. Mott, classifying materials, cites in particular two methods for obtaining amorphous solids: 1) condensation from the gas phase (spraying onto a substrate); 2) cooling from the melt. Therefore, formally, only by the sign of Sir N. Mott, when synthesizing samples of half-Heusler phases, they a priori must contain significant local structural disorders. In addition, optimization of electrokinetic properties by controlled doping of the base semiconductor with acceptor and/or donor impurities additionally generates structural defects of the donor, acceptor, or neutral nature, and corresponding energy states appear in the band gap, which determine its properties.

Therefore, the synthesis of half-Heusler phases and substitutional solid solutions based on them is accompanied by the implementation of several methods for obtaining partially disordered crystalline structures (local amorphization). These processes involve rapid cooling after melting and heavy doping with impurity atoms. The thermosensitive material obtained in this way contains significant local structural disorders and is a heavily doped and highly compensated semiconductor (HDSC).

On the other hand, B. Shklovsky and A. Efros showed that in the presence of a significant number of different charged defects in a semiconductor, the location of which is of a fluctuating nature, its electronic structure changes radically, which leads to fluctuations in the potential relief and modulation of continuous energy bands. At low temperatures, a heavily doped crystalline semiconductor is a disordered system that resembles amorphous systems. An electron in such a disordered system is considered not in the periodic field of a crystal, but in a chaotic field of defects, and the potential energy of such a field cannot be considered small.

It is precisely the understanding of the nature of structural disorders of half-Heusler phases, as well as disorders caused by fluctuations in significant concentrations of charged impurities, allowed us to use, and subsequently develop, the approaches of heavily doped and highly compensated semiconductor physics. We believe that the key to our success in the study of half-Heusler phases is the introduction of approaches from the physics of HDSC to understand their properties, in particular, the electronic structure, which is obtained by calculation, using knowledge of the crystal structure of the semiconductor.

Systematic and comprehensive studies of semiconductor solid solutions based on half-Heusler phases with the involvement of scientists and the capabilities of leading world research centers have allowed us to establish the nature and mechanisms of structural defect generation when doping the base semiconductor. In particular, it is shown how the generation of donors can be taken into account when optimizing the electrokinetic properties of a thermoelectric material by doping an n -type semiconductor with acceptors.

The conclusion regarding the simultaneous generation of donor-acceptor pairs in the structure of a thermoelectric material, initially derived from formal mathematical calculations, holds significant physical meaning since it ensures the principles of electroneutrality and stability of the material structure.

The method of optimizing the crystal structure model based on calculating the electronic spectrum and physical properties of thermoelectric materials has been further refined. It is important to note that the accuracy of structural studies using X -ray methods does not allow us to establish the number of atoms, for example, Sn or Ga, located in the crystallographic position Sn (4b) of the $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ structure. At the same time, it is exactly this type of information about the structure of a thermoelectric material that is exhaustive for constructing its adequate electronic structure, which, in turn, will allow us to model the electronic structure and optimize the electrokinetic properties of the material by the technical task.

To solve this problem, we have developed the following research algorithm. First, calculations of the distribution of the density of electronic states (DOS) are carried out for nearly all variations of both the atom arrangement within the nodes of the unit cell of the thermoelectric material and the degree of occupation of each positions by their native and/or foreign atoms, as well as the presence of vacancies in them. The first iteration is to compare the results of the calculation of the electronic structure with the results of electrophysical studies, which allows us to narrow the variability of Wigner-Seitz cells, which are built in the reciprocal space based on the unit cell of crystalline matter.

Next, having the experimental results of the drift rate of the Fermi level ε_F as the activation energy ε_1^p from the Fermi level ε_F to the percolation level of the continuous energy band, by calculating the electronic structure, a variant of the spatial arrangement of atoms in the reciprocal space (variant of the Wigner-Seitz cell) is sought, for which the calculated motion rate of the Fermi level ε_F coincides with the experimentally determined ε_1^p from the temperature dependences of the resistivity $\ln(\rho(1/T))$.

The proposed approach has proven to be a powerful tool for modeling and predicting the physical properties of the objects under study. This was also of great importance for understanding physical processes in semiconductors and allowed experimental confirmation of the provisions of the theory of heavily doped and compensated semiconductors, which were highly regarded by Prof. B. Shklovsky is one of the authors of this theory. In particular, a different interpretation of both the nature and the essence of the numerical values of the activation energies ε_1^α and ε_3^α , determined from the activation parts of the temperature dependences of the thermopower coefficient $\alpha(T)$, the values of which are proportional to the amplitude of modulation of the continuous energy bands and the small-scale fluctuation of the HDCS, respectively, was proposed.

These studies have allowed us to develop physical principles for optimizing the properties of half-Heusler phases to obtain new efficient thermoelectric materials. Based on the conducted research, it was first possible to formulate the conditions for obtaining the maximum values of the thermoelectric power coefficient of thermoelectric materials, which is the basis of thermoelectric current generators and allows us to make the conversion of thermal energy into electrical energy economically feasible.

The monograph exclusively summarizes our scientific results published in periodical international professional publications included in the databases Scopus and Web of Science. The appendices present links to individual scientific publications and patents.

However, life goes on, and the classic thesis “*on the inexhaustibility of the electron*” encourages us to continue research and increase the efficiency of the conversion of thermal energy into electrical energy in thermoelectric materials based on half-Heusler phases...

On behalf of the authors,
Volodymyr Romaka, Lviv, July 2025.