ПЕРЕДМОВА

Наведено результати досліджень авторського колективу, як стосувались моделювання та отримання нових напівпровідникових термоелектричних матеріалів на основі фаз пів-Гейслера TiNiSn, ZrNiSn, HfNiSn, TiCoSb, VFeSb, ZrCoSb та *R*NiSb (*R* – рідкісноземельний метал) з високою ефективністю перетворення теплової енергії на електричну [1–4].

Чому напівпровідникові матеріали?

У разі використання у вітках термоелементів металів або металічних сплавів не вдається досягти високої ефективності перетворення теплової енергії на 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) [3]. Річ у тім, що значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ металів або металічних сплавів невеликі, а зміни коефіцієнта теплопровідності $\kappa(T)$ та питомої електропровідності $\sigma(T)$ унаслідок сталості числа Лоренца [5] не можуть істотно змінити значення добротності Z. Саме тому використання напівпровідникових матеріалів дає змогу досягти умов, за яких значення Z будуть максимальними. Адже легування базових напівпровідників акцепторними і/або донорними домішками дає можливість керувати положенням рівня Фермі ε_F, змінюючи значення електроопору, коефіцієнтів термо-ерс та теплопровідності.

До слова, саме в Україні, у Львівському національному університеті ім. І. Франка у 70-ті роки минулого століття започатковано дослідження згаданих вище фаз пів-Гейслера [4], які згодом стали одними із найдосліджуваніших у провідних світових наукових центрах.

Якщо проаналізувати і власні результати досліджень фаз пів-Гейслера, й отримані у провідних світових наукових лабораторіях, стає зрозуміло, що наші знання про їхні кристалічну та електронну структури є далеко не повними [6]. Ми звернули увагу на те, що зразки фаз пів-Гейслера синтезують сплавленням шихти вихідних компонентів із подальшим охолодженням розплаву. Сер *Н. Мотт*, класифікуючи матеріали [7], наводить два методи отримання аморфних твердих тіл: 1) конденсація із газової фази (напилення на підкладку); 2) охолодження із розплаву. Формально, лише за ознакою *Н. Мотта*, синтезовані зразки фаз пів-Гейслера *á priori* повинні містити значні локальні структурні невпорядкування [8].

Отже, синтез фаз пів-Гейслера з використанням швидкого охолодження після розплаву та сильне легування базових напівпровідників (утворення твердих розчинів заміщення на їхній основі) супроводжуються реалізацією кількох способів одержання частково неупорядкованих кристалічних структур, що є по суті локальною аморфізацією кристалічної речовини. Отриманий таким способом термоелектричний матеріал містить значні локальні структурні невпорядкування і є сильнолегованим та компенсованим напівпровідником (СЛСКН) [5].

З іншого боку, *Б. Шкловський* та *А. Ефрос* показали, що за наявності великої кількості різних заряджених дефектів у напівпровіднику, розташування яких є флуктуаційним, радикально змінюється його електронна структура, що приводить до флуктуації потенціального рельєфу і модуляції зон неперервних енергій [5]. За низьких температур сильнолегований кристалічний напівпровідник – це неупорядкована система, яка нагадує аморфні системи (локальна аморфізація). 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 невпорядкувань, спричинених флуктуаціями значних концентрацій заряджених домішок, дало нам змогу використати, а згодом і розвинути підходи фізики СЛСКН. Це, зокрема, дало можливість встановити природу та механізми генерування структурних дефектів під час легування базового

напівпровідника. Розроблено метод оптимізації моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронного спектра та фізичних властивостей напівпровідників. Адже відомо, що точність структурних досліджень із використанням рентгенівських методів не дозволяє встановити сорт атомів, що перебувають у певній кристалографічній позиції [9–11]. Водночас саме така інформація про структуру термоелектричного матеріалу є вичерпною для побудови адекватної моделі кристалічної структури, що, своєю чергою, дасть змогу моделювати електронну структуру та оптимізувати електрокінетичні властивості матеріалу відповідно до технічного завдання.

Для вирішення цієї проблеми ми розробили алгоритм досліджень. Спочатку потрібно виконати розрахунки розподілу густини електронних станів (DOS) практично для всіх варіантів – як розташування атомів у вузлах елементарної комірки термоелектричного матеріалу, так і ступеня зайнятості всіх позицій власними і/або чужими атомами, а також за наявності у них вакансій [12]. Першою ітерацією є зіставлення результатів розрахунку електронної структури з результатами електрофізичних досліджень, що дає змогу звузити варіантність комірок Вігнера – Зейтца, яку будують в оберненому просторі на основі елементарної комірки кристалічної речовини.

Запровадження моделювання методами KKR (пакет програм AkaiKKR для потенціалу MJW) та FLAPW у межах теорії функціонала густини DFT (пакет програм Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4) та циклічного покрокового корегуванням початкових умов розрахунків із параметрами експериментальних вимірювань, зокрема, швидкості дрейфу рівня Фермі ε_F як енергії активації ε_1^{ρ} з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зони неперервних енергій дало змогу отримати варіант просторового розташування атомів у оберненому просторі (варіант комірки Вігнера – Зейтца), максимально наближеного до реального стану.

Запропонований підхід виявився потужним механізмом моделювання та прогнозування фізичних властивостей напівпровідників, зокрема, питомого електроопору ρ, коефіцієнта термо-ерс α, коефіцієнта теплопровідності κ, питомої магнітної сприйнятливості χ, термодинамічних властивостей, зокрема, ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ та вільної енергії $\Delta G(x)$ (потенціал Гельмгольца), розподілу густини електронних станів (DOS), ширини забороненої зони ε_g, глибини залягання рівня Фермі ε_F, структурних параметрів тощо. Це також мало важливе значення для розуміння фізичних процесів у напівпровідниках та дало можливість експериментально підтвердити положення теорії СЛСКН. Зокрема, запропоновано інше трактування як природи, так і суті числових значень енергій активації ε_1^{α} та ε_3^{α}, визначених із активаційних ділянок температурних залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$. Показано, що значення енергій активації ε_1^{α} та ε_3^{α} пропорційні відповідно до амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації легованого та компенсованого напівпровідника [5, 13].

У підсумку розроблено фізичні принципи оптимізації властивостей фаз пів-Гейслера для отримання нових термоелектричних матеріалів. Це дало можливість сформулювати умови одержання максимальних значень термоелектричної добротності термоелектричних матеріалів на основі фаз пів-Гейслера, використання яких у термоелектричних генераторах струму дає змогу зробити перетворення теплової енергії в електричну економічно доцільним.

У монографії узагальнено *тільки наші наукові результати*, опубліковані у періодичних міжнародних фахових виданнях, що входять до наукометричних баз Scopus та Web of Science. Посилання на окремі наукові публікації [[1, 12,13, 30–189] та патенти подано у додатках.

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