

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА**



РОМАКА ВІТАЛІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 537.323[31+32+622]/4-19:538[911+915]

**РОЗВИТОК ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ОСНОВ СТВОРЕННЯ НОВИХ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ З ПОКРАЩЕНИМИ
ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів Національного університету “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Дурягіна Зоя Антонівна
Національний університет “Львівська політехніка”,
завідувач кафедри прикладного матеріалознавства та
обробки матеріалів.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України
Пріхна Тетяна Олексіївна,
Інститут надтвердих матеріалів
ім. В.М. Бакуля НАН України,
завідувач відділу «Технологій надвисоких тисків,
функціональних структурованих керамічних композитів
та дисперсних матеріалів»;

доктор технічних наук, професор
Куцова Валентина Зиновіївна,
Національна металургійна академія України,
завідувач кафедри матеріалознавства;

доктор фізико-математичних наук, професор
Галушак Мар'ян Олексійович,
Івано-Франківський національний
технічний університет нафти і газу МОН України,
завідувач кафедри загальної та прикладної фізики.

Захист відбудеться «04» липня 2016 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

Автореферат розісланий «31» травня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03



О.В. Хоменко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. 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 сьогодні пріоритетним напрямком фундаментальних та прикладних досліджень. До таких матеріалів відносяться, зокрема, термоелектричні матеріали.

Пошук нових та ефективних методів перетворення теплової енергії в електричну залежить від вирішення проблеми створення нових матеріалів термоперетворювачів, які зроблять таке перетворення енергії економічно доцільним, а також розширять температурні межі використання за умови стабільності та відтворюваності характеристик.

Дисертаційна робота присвячена розвитку фізико-хімічних основ створення нових термоелектричних матеріалів на основі інтерметалічних сполук зі структурою MgAgAs з покращеними функціональними властивостями, зокрема, вивченню їхнього складу, будови, фізичних та хімічних характеристик.

Термоелектричні матеріали повинні одночасно задовольняти низку вимог, які часто є суперечливими, однак, найбільш важливими є вимоги стабільності та високої чутливості. Оптимізація характеристик таких матеріалів полягає, зокрема, в одночасній зміні концентрації носіїв струму, їхньої рухливості, механізмів розсіювання та теплопровідності, інтервалу температур тощо.

Українська школа термоелектричного матеріалознавства є визнаною у світі, а координацію робіт з дослідження та впровадження термоелектричних матеріалів здійснює Міжнародна термоелектрична академія (академік Л.І. Анатичук).

Системне дослідження інтерметалідів зі структурою MgAgAs вперше започаткував професор Р.В. Сколоздра (ЛНУ ім. І. Франка), який передбачив можливість їхнього використання для отримання матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Впродовж останніх 15 років цей клас матеріалів також інтенсивно досліджується у США (доктор Т. Тріт), Японії (доктор Т. Кадзікава), Китаї (доктор Л. Чен), Франції (доктор Ж.К. Теденак), Німеччині (доктор Г. Фельсер), Австрії (доктор П.Ф. Рогль), Польщі (доктор Д. Качаровські) тощо.

Не дивлячись на масштабність та інтенсивність досліджень цих матеріалів у провідних світових наукових центрах, *не були розроблені підходи* для встановлення залежностей їхніх фізичних характеристик від складу, будови, структурних та енергетичних особливостей. В результаті *не сформульовані фізико-хімічні основи* для прогнозованого отримання термоелектричних матеріалів з покращеними характеристиками. Це зумовлено складністю інтерпретації результатів досліджень, які лежать на стику технічних та природничих наук.

З огляду на наведене вище, розвиток фізико-хімічних основ створення нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними властивостями на основі інтерметалідів є, безумовно, *актуальним і своєчасним* як у *теоретичному аспекті* для розуміння природи фізичних процесів у напівпровідникових термоелектричних матеріалах, так і в *практичному аспекті*, що дає змогу отримати

нові матеріали з покращеними термоелектричними характеристиками. Науковий доробок дисертанта засвідчує пріоритетність вітчизняних досліджень з прогнозування та отримання нових високоефективних термоелектричних матеріалів на основі інтерметалідів.

Зв'язок теми дисертації з напрямками науково-дослідних робіт, програмами, темами. Робота виконувалася у рамках пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки України, зокрема, у межах держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України та міжнародних грантів: «Електротранспортні та магнітні властивості нових інтерметалідів та їх зв'язок із кристалічною структурою» (2006-2008 рр., № 0106U001299); «Дослідження термоелектричних інтерметалічних напівпровідникових матеріалів ZrNiSn та TiNiSn як робочих елементів енергоощадних джерел електричного струму» (2006-2011 рр., № 0106U005428); «Багатокомпонентні інтерметаліди як основа пошуку нових термоелектричних та магнітних матеріалів» (2009-2010 рр., № 0109U002069); «Нові інтерметаліди: синтез, структура та кристалохімічні закономірності» (2009-2011 рр., № 0109U002070); «Ernst-Mach-Stipendien (Ernst-Mach weltweit)» (2010-2011 рр., № ICM-2010-00709, Австрія); «Оптимізація функціональних властивостей конструкційних матеріалів методами інженерії поверхні з використанням комп'ютерного моделювання» (2010-2011 рр., № 0110U001119); «Оптимізація електрофізичних і магнітних властивостей твердих розчинів у металічних системах» (2011-2012 рр., № 0111U001088); «Stipendien der Stipendienstiftung der Republik Österreich (Postdoc)» (2012-2013 рр., № ICM-2011-03358, Австрія); «Ресурсозберігаючі технології створення функціонально градієнтних матеріалів та систем комп'ютерного конструювання їх структури з нановимірною геометрією» (2012-2013 рр., № 0112U001210); «Оптимізація електрофізичних властивостей твердих розчинів металічних систем» (2012 р., № 0112U001210); «Нові матеріали для термоелементів на основі інтерметалічних напівпровідників» (2014 р., № 0114U001679); «Дослідження температурної та часової стабільності і відтворюваності характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі інтерметалічних напівпровідників» (2015-2019 рр., № 0114U005464).

Мета та завдання дослідження. *Мета дослідження* – розвиток фізико-хімічних основ прогнозування та отримання нових термоелектричних матеріалів на основі інтерметалідів з покращеними функціональними властивостями.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішено такі *завдання*:

1. *Досліджено* матеріалознавчі проблеми прогнозування та отримання нових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

2. *Встановлено* фазовий і хімічний склад сплавів у системах за участю стануму, стибію, перехідних та рідкісноземельних металів (РЗМ).

3. *Побудовано* модель кристалічної та електронної структур як вихідних, так і створених термоелектричних матеріалів.

4. *Встановлено* вплив легувальних елементів, зокрема, перехідних та рідкісноземельних металів, на енергетичні характеристики матеріалів та *визначено* механізми електропровідності на основі дослідження температурних та

концентраційних залежностей електрокінетичних і магнітних властивостей базових інтерметалідів та твердих розчинів на їхній основі.

5. *Встановлено* взаємозв'язок результатів розрахунку електронної будови і фізичних властивостей сплавів базових інтерметалідів та твердих розчинів з моделлю їхньої кристалічної структури для прогнозування функціональних характеристик термоелектричних матеріалів.

6. *Досліджено* умови створення нових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Об'єкт дослідження – закономірності температурних та концентраційних залежностей термоелектричних характеристик.

Предмет дослідження – термоелектричні матеріали, створені на основі базових інтерметалідів ZrNiSn, HfNiSn, TiNiSn, VFeSb та ZrCoSb.

Методи дослідження. Дослідницький комплекс містить: виготовлення сплавів термоелектричних матеріалів електродуговим методом; визначення їхньої мікроструктури і фазового складу методами рентгенівського фазового та спектрального аналізів; визначення кристалографічних характеристик методами рентгеноструктурного аналізу; математичне моделювання кристалічної та електронної будови напівемпіричним розширеним методом Хюкеля (ЕНТВ), повнопотенціальним методом лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) та методом Корінги-Кона-Ростокера (KKR-CPA) в рамках теорії функціоналу густини (DFT); дослідження температурних та концентраційних залежностей ($80 \div 400$ K) коефіцієнта термо-ЕРС відносно міді, питомого електроопору потенціометричним методом, магнітної сприйнятливості (методи Фарадея та SQUID), теплопровідності; вивчення теплових ефектів у матеріалах з використанням диференційної скануючої калориметрії та термогравіметрії.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. *Вперше розроблено* підходи для створення нових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, які базуються на *запропонованому* способі оптимізації структури матеріалу. Даний спосіб полягає у моделюванні просторового розподілу атомів у структурі матеріалу шляхом ітераційного наближення розрахованих методом KKR-CPA енергетичних характеристик (густина електронних станів на рівні Фермі, ширина забороненої зони тощо) для кожного варіанту моделі структури з отриманими експериментально при вимірюванні електрокінетичних та магнітних параметрів.

2. Використання запропонованого способу оптимізації термоелектричних характеристик матеріалу дозволило *вперше* виявити у базових інтерметалідах ZrNiSn, HfNiSn, TiNiSn, VFeSb та ZrCoSb структурні дефекти та встановити їхню донорну природу. Це дозволило пояснити причину нестабільності їхніх характеристик. Запропоновано механізм стабілізації термоелектричних характеристик вихідних матеріалів шляхом відповідного легування, яке «заліковує» структурні дефекти і забезпечує відтворюваність властивостей матеріалів до температури гомогенізуючого відпалювання.

3. *Вперше* встановлено механізми електропровідності та діаманетизм базових інтерметалідів. Показано, що за низьких температур ($T = 80 \div 100$ K) електрони є

домінуючими носіями струму, а основним механізмом електропровідності є стрибковий механізм по локалізованих станах домішкової донорної зони, породженої дефектністю структури вихідного матеріалу. Підвищення температури ($T > 100$ K) приводить до збільшення числа вільних електронів, що супроводжується зменшенням значень питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС матеріалу.

4. За результатами експериментальних досліджень температурних та концентраційних залежностей питомого електроопору, коефіцієнта термо-ЕРС і розрахунку електронної структури створених термоелектричних матеріалів *вперше* встановлено механізми їхньої електропровідності. Показано, що за умови співпадіння знаків основних носіїв струму вихідного матеріалу та генерованих дефектів у створених матеріалах підвищується ефективність перетворення теплової енергії в електричну за рахунок збільшення значень питомої електропровідності. За відмінності основних типів носіїв струму вихідного матеріалу та генерованих дефектів *вперше* отримано нові термоелектричні матеріали електронного та діркового типів провідності, що дозволяє реалізувати на їхній основі термоелектроди обох знаків для термоелектричної термометрії.

5. *Вперше* спрогнозовано та підтверджено експериментально можливість створення нових термоелектричних матеріалів і концентраційні межі їхнього існування шляхом розрахунку ентальпії утворення ΔH_f та конфігураційної ентропії S_{cfg} як базових інтерметалідів ZrNiSn, HfNiSn, TiNiSn, VFeSb так і твердих розчинів на їхній основі.

6. *Вперше* встановлено квантовохімічну модель будови отриманих термоелектричних матеріалів як для ідеальної моделі структури, так і з урахуванням виявлених дефектів. Показано, що у даному класі термоелектричних матеріалів зона заборонених енергій утворюється у результаті розщеплення енергетичних рівнів *d*-електронів атомів двох перехідних металів і спричинена локалізацією електронної густини навколо більш електронегативного атома (Ni, Fe, Co, тощо). Отримані результати дозволили визначити підходи для створення нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними характеристиками шляхом підбору легуючого компоненту в залежності від симетрії і заповнення зовнішніх електронних оболонок атомів вихідного матеріалу.

7. *Вперше* показано, що створені термоелектричні матеріали (за винятком легованих «магнітними» РЗМ) характеризуються парамагнетизмом Паулі, в яких значення питомої магнітної сприйнятливості пропорційне густині електронних станів на рівні Фермі. Цей результат використано як додатковий незалежний параметр при оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Створено нові термоелектричні матеріали з покращеними функціональними властивостями: $(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$ (патент № 74677), $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ (патент № 67866), $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ (патент № 50790), $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ (патент № 50791), $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ (патенти №№ 93932, 95784), $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ (патент № 99466), $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ (R – РЗМ) (патенти №№ 44650, 51070, 52271, 55945, 55107, 78463), $\text{Ti}_{1-x}\text{Dy}_x\text{NiSn}$ (патент № 63821), $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ (патент № 51071) та $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ (патент №№ 52387), які

використовуються при виготовленні чутливих елементів термоперетворювачів і характеризуються простотою синтезу, дешевизною та є хімічно стійкими.

2. Розширено діапазон температурних вимірювань і підвищено стабільність метрологічних та експлуатаційних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів при використанні термометричних матеріалів на основі базових сполук $ZrNiSn$ та $HfNiSn$, які впроваджені та використовуються в ПАТ НВО “Термоприлад” (м. Львів).

3. Запропоновані підходи до оптимізації характеристик термоелектричних матеріалів дозволяють скоротити час та матеріальні ресурси на їх розроблення.

4. Результати дисертаційного дослідження впроваджені та використовуються при виконанні науково-дослідних робіт та у навчальному процесі на кафедрі прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів Національного університету “Львівська політехніка”.

5. Отримані результати використовуються при створенні первинних давачів температури в пристроях контролю та регулювання температури у ТзОВ «Проектно-конструкторське виробниче підприємство «КРЕДУВ».

Особистий внесок здобувача. Створення наукового напрямку, вибір об’єктів дослідження, постановка задачі, аналіз та узагальнення результатів складає особистий внесок дисертанта. У процесі виконання наукових досліджень при створенні нових термоелектричних матеріалів були залучені співавтори. Отримані результати представлені та опубліковані у співавторстві [1-61]. В роботах у співавторстві [3-6, 9-14, 16-18, 20-22, 24, 26-36, 38, 40, 43-44] дисертантові належить: участь у постановці задач, теоретичних дослідженнях, розробленні способів та методів моделювання, а також їх експериментальної перевірки та реалізації результатів досліджень; [1, 2, 7, 8, 15, 19, 23] – наукове обґрунтування умов створення нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними характеристиками; [25, 37, 39, 41, 42, 45-61] – проведення синтезу сплавів, отримання та обробка результатів електрофізичних і магнітних вимірювань. Вклад дисертанта у цих роботах був визначальним.

Апробація результатів досліджень. Основні положення та результати роботи обговорено на профільних наукових конференціях: Intern. Conf. on Crystal Chem. Intermetal. Compounds (Львів, 2010, 2013 pp.). Intern. Conf. on Solid Compounds of Trans. Elements (Ансі, Франція, 2010 p.; Лісабон, Португалія, 2012 p.; Генуя, Італія, 2014 p.). XXI Conf. on Appl. Crystall. (Закопане, Польща, 2009 p.). EUROMAT -2011 (Монпельє, Франція, 2011 p.). Intern. Conf. Phys. and Technol. of Thin Films and Nanosyst. (Івано-Франківськ, 2009, 2013, 2015 pp.). 11th Int. Conf. Cond. Matter and Statist. Phys. (Агадір, Марокко, 2011 p.). Наук. конф. «Львівські хімічні читання» (Львів, 2007, 2009, 2011, 2013, 2015 pp.). Intern. Conf. of Young Scien. Comp. Science & Engin. (Львів, 2009, 2010 pp.). XII наук.-техн. конф. ІТРЕ НУ «Львівська політехніка» (Львів, 2009 p.). XVIth Int. Sem. Phys. Chem. Solids (Львів, 2012, 2015 pp.). XVIII Укр. конф. з неорг. хімії (Харків, 2011 p.). X наук. конф. ІМФМ НУ «Львівська політехніка» (PSC-IMFS-10) (Львів, 2012 p.). Всеукр. наук.-практ. конф. «Енергетика, енергозбереження на початку XXI ст.» (Маріуполь, 2014 p.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано **2 монографії, 44 статті** у наукових фахових виданнях, з яких **40 статей** у журналах, що входять до міжнародних наукометричних баз даних, **4 статті** у фахових виданнях України та **17 патентів** України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаної літератури з 496 найменувань та 5-х додатків. Загальний обсяг дисертації 447 сторінок, з них 360 – основного тексту, що включає 243 рисунків та 15 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Вступі** висвітлена актуальність проблеми, визначені мета та завдання дослідження, показано зв'язок роботи з науковими програмами та планами. Сформульована наукова новизна отриманих результатів та показана практична цінність роботи, а також дані про особистий внесок дисертанта, апробацію результатів роботи та основні наукові праці, опубліковані за темою дисертації.

Перший розділ присвячено критичному аналізу сучасних термоелектричних матеріалів, зокрема, зі структурою MgAgAs, їхніх функціональних характеристик та методів оптимізації. Традиційні та сучасні термоелектричні матеріали, зокрема термоелектричні телуриди (LAST, TAGS), клатрати, скутерудити, фази Цинтля, та ін. (рис. 1) володіють здебільшого високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну (ZT). Наприклад, для скутерудиту $Ba_xCo_4Sb_{12}$ $ZT \approx 0,8$ (800 K), а для клатрату $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ значення $ZT = 0,87$ (870 K). Однак, ці матеріали характеризуються низькою термічною стійкістю, складною кристалічною структурою зі значною кількістю атомів та вакансій (рис. 2а), що утруднює цільову модифікацію їхнього хімічного складу, робить їх схильними до сублімації та знижує ефективність перетворення теплової енергії в електричну.

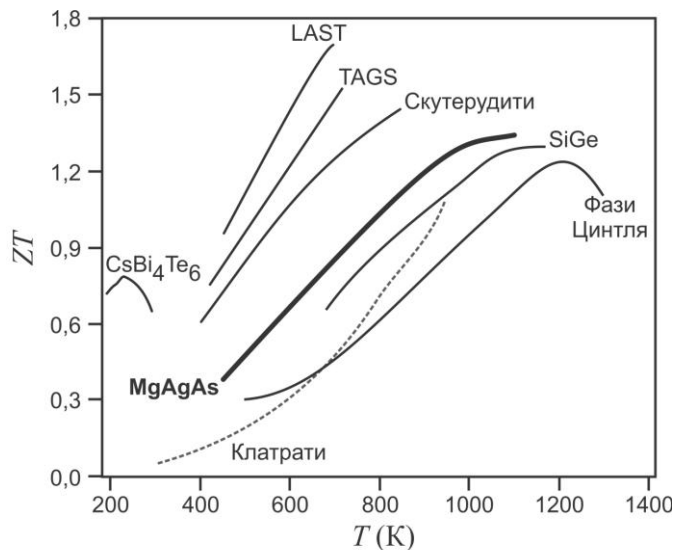


Рис. 1. Температурна залежність термоелектричної добротності ZT сучасних термоелектричних матеріалів

Напівпровідникові термоелектричні матеріали на основі інтерметалідів зі структурою MgAgAs характеризуються високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну (рис. 1), відрізняються простотою синтезу, високосиметричною простою структурою (рис. 2б), високою хімічною стійкістю, практично відсутньою сублімацією.

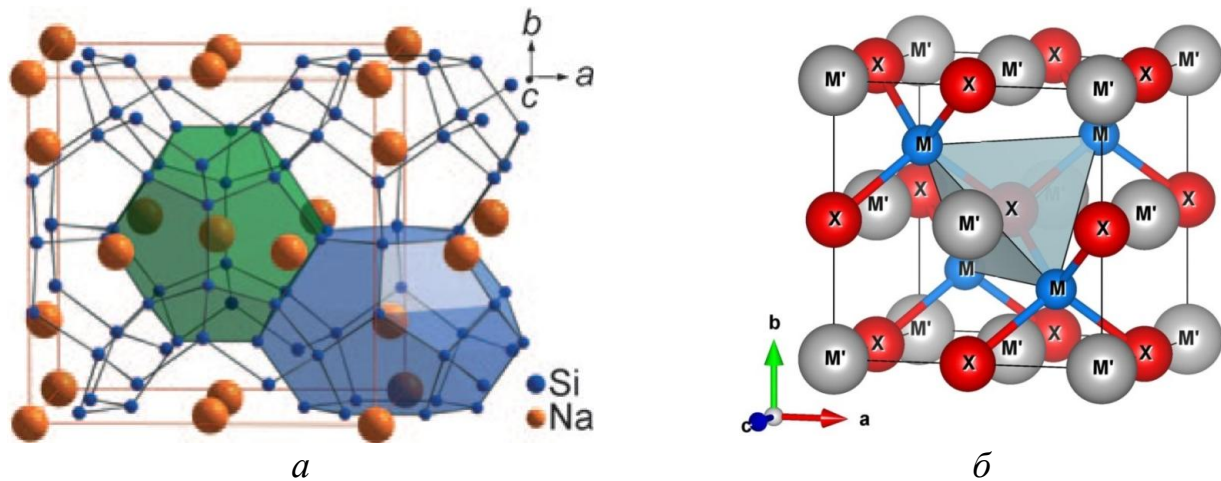


Рис. 2. Моделі будови клатрату (а) та інтерметаліду зі структурою MgAgAs (б)

Можливість отримувати напівпровідникові термоелектричні матеріали як n - так і p -типу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, зокрема, в межах одного твердого розчину, є надзвичайно цінною перевагою при розробленні термоелектричних перетворювачів.

Аналіз показав, що переважна більшість термоелектричних матеріалів зі структурою MgAgAs, наприклад, TiNiSn, ZrNiSn, HfNiSn, характеризується відхиленням від еквіатомного складу через невстановлені механізми розупорядкування їхньої структури. Таке розупорядкування є основною причиною невідповідності моделі кристалічної та електронної структур результатам електрокінетичних та магнітних досліджень цих матеріалів і стає суттєвою перешкодою на шляху прогнозованого створення нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними характеристиками.

Для вирішення цієї проблеми необхідно *встановити* взаємозв'язок результатів розрахунку електронної будови і фізичних властивостей з моделлю структури базових інтерметалідів та твердих розчинів на їхній основі, що дозволить розвинути фізико-хімічні основи створення нових термоелектричних матеріалів на основі інтерметалідів з покращеними функціональними властивостями. Це визначило *мету та завдання дослідження*.

У **другому розділі** описані експериментальні методи синтезу, структурних досліджень, електрокінетичних та магнітних вимірювань, обґрунтовано вибір методів розрахунку електронної структури, що дозволило визначити підходи для створення нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними властивостями.

Сплави виготовляли сплавленням шихти вихідних компонентів в електродуговій печі з вольфрамовим електродом (катод) в атмосфері очищеного аргону на мідному водоохолоджуваному поді (анод). В якості гетеру використовували попередньо сплавлений губчатий титан. Гомогенізуючий відпал проводився за температур 670÷1070 К тривалістю від 720 до 1440 год.

Для проведення рентгенофазового аналізу відпалених зразків використовувався дифрактометр ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$ (Mn-фільтр), 30÷120° 2 θ , з кроком 0,05°). Дослідження кристалічної структури сполук та твердих розчинів проводили

методами порошку та монокристалу з використанням масивів даних отриманих на порошкових дифрактометрах HZG-4a (Cu $K\alpha$ чи Cu K випромінювання, $20 \div 145^\circ 2\theta$ з кроком $0,02^\circ$); Bruker D8 (Cu $K\alpha_1$, графітовий монохроматор), Siemens D5000 та Philips PW1720 (Cu $K\alpha$) в інтервалі кутів $30 \div 100^\circ 2\theta$ з кроком $0,02^\circ$ (Інститут Нееля Національного центру наукових досліджень (CNRS), Гренобль, Франція); Guinier-Huber image plate system (Cu $K\alpha_1$ випромінювання, $8 \div 100^\circ 2\theta$ з кроком $0,005^\circ$) (Віденський університет, Відень, Австрія); STOE STADI-P IPS (Cu $K\alpha_1$, графітовий монохроматор (111)), $5 \div 110,585^\circ 2\theta$ з кроком $0,015^\circ$). Для досліджень кристалічної структури монокристалів використовувались дифрактометри Enraf-Nonius CAD-4 та Xcalibur Oxford Diffraction (Університет Яна Длугоша, Ченстохова, Польща) з CCD детектором (Mo $K\alpha_1$, графітовий монохроматор). Розрахунки, індексування порошкових дифрактограм та уточнення структури проводилися з використанням програм PowderCell, CSD та WinPLOTR. Визначення та уточнення кристалічної структури сполук методом монокристалу проводилися за допомогою пакетів програм SHELX-97 та CSD. Стандартизація кристалографічних параметрів та візуалізація кристалічної структури проводилась з використання програм Structure Tidy та VESTA, відповідно. Аналіз структури проводився з використанням методу визначення границь толерантності.

Дослідження фазового і хімічного складів полірованих зразків проводилось з використанням скануючого електронного мікроскопа за допомогою електронного мікрозондового аналізу на основі рентгенівської спектроскопії енергетичної дисперсії (Carl Zeiss DSM 962, Інститут Нееля, Гренобль, Франція та Zeiss Supra 55VP, програмне забезпечення INCA (Oxford Instruments), Віденський університет, Відень, Австрія). Прискорююча напруга становила 20 кВ, стандартні відхилення у хімічному складі фаз не перевищували 1 ат. %.

Дослідження температурних залежностей питомого електроопору (ρ) та коефіцієнта термо-ЕРС (α) проводилося в інтервалі температур $78 \div 400$ К на зразках у формі прямокутних паралелепіпедів розміром $0,5 \times 0,5 \times 5,0$ мм³. Вимірювання значень електроопору здійснювалося із використанням методу чотирьох контактів, а значень коефіцієнта термо-ЕРС зразків проводилось потенціометричним методом відносно міді. Виміри проведено як на приладі ZEM-3 фірми ULVAC (Віденський університет, Відень, Австрія) з використанням низько- та високотемпературних приставок, так і на оригінальних лабораторних установках.

Вимірювання значень питомої магнітної сприйнятливості χ_{nm} проводилося методами SQUID (надпровідний інтерференційний детектор магнітного поля) в інтервалі $4,2 \div 300$ К та відносним методом Фарадея за температур $78 \div 300$ К з використанням термогравіметричної установки з електронною мікровагою ЭМ-5-ЗМП в магнітних полях до 10 кЕ.

Для вивчення термодинамічних властивостей окремих сплавів було використано диференційну скануючу калориметрію (DSC) та термогравіметричний аналіз (TGA) (прилад NETZSCH STA449C Jupiter, $T = 300 \div 1300$ К). Вимірювання температурних залежностей коефіцієнта теплопровідності проводилось на оригінальному обладнанні відносним методом.

Для прогнозування термоелектричних характеристик нових матеріалів здійснено розрахунок їхньої електронної структури. Головними вимогами при виборі методів були точність, швидкість досягнення самоузгодження та можливість моделювання структури сплавів без побудови надкомірок. Розрахунки електронної структури проводились напівемпіричним розширеним методом Хюккеля (ЕНТВ), методом функцій Гріна (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) та повнопотенціальним методом плоских хвиль (FP-LAPW) у наближеннях узагальненого градієнта (GGA) і локальної густини (LDA) та методом LMTO в рамках теорії функціоналу густини (DFT).

У третьому розділі представлено квантовохімічну модель будови напівпровідникових термоелектричних матеріалів на базі інтерметалідів.

Розрахунки електронної структури методами плоских хвиль показали, що для даного класу матеріалів характерним є утворення зони заборонених енергій, у якій розташовується рівень Фермі (ϵ_F) (рис. 3). Аналіз електронної структури на прикладі інтерметаліду ZrNiSn показав, що основні енергетичні стани атомів Ni (e_g , t_{2g}) та Sn (s , p) знаходяться у валентній зоні (ϵ_V), а розрахунок розподілу функції локалізації електрона виявив локалізовані максимуми між ними (рис. 4а), що вказує на міцний ковалентний зв'язок. Енергетичні стани атомів Zr (e_g , t_{2g}) є практично незаповненими і знаходяться у зоні провідності (ϵ_C). Значна різниця в електронегативності атомів Zr та Ni спричинює поляризацію електронної густини та її зміщення у бік більш електронегативного атома (Ni).

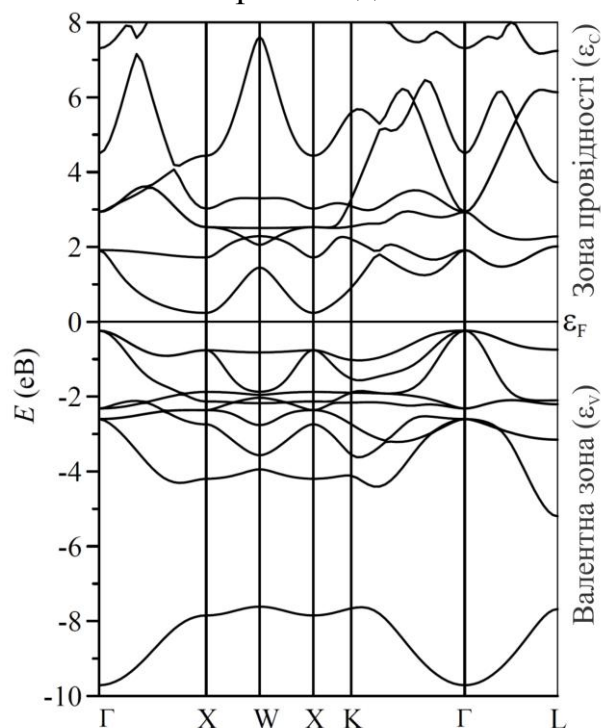


Рис. 3. Зонна структура ZrNiSn

Розрахунки заселеності атомних орбіталей (COOP) показали, що зона заборонених енергій утворюється в результаті розщеплення зовнішніх енергетичних рівнів d -електронів атомів Zr та Ni в інтервалах енергій $-3,0 \div -0,5$ eV та $0,5 \div 4,0$ (рис. 4б).

Модель утворення даного класу термоелектричних матеріалів на прикладі TiNiSn схематично представлено на рис. 5. Дана модель доповнює концепцію Цинтля і дозволяє пояснити наявність чи відсутність інтерметалідів зі структурою MgAgAs в окремих системах, у яких концентрація валентних електронів $VEC \neq 18$ ел./ф.о. На основі моделі пояснено існування забороненої зони у досліджених термоелектричних матеріалах та спрогнозовано поведінку рівня Фермі при утворенні твердих розчинів заміщення. Квантовохімічний розрахунок енергії системи для різних типів структур дозволяє передбачити можливість реалізації структури термоелектричних матеріалів даного класу у споріднених системах. Отримані результати стали **основою** для підбору легуючого компоненту в

залежності від симетрії і заповнення зовнішніх електронних оболонок атомів вихідного матеріалу, що дало змогу створити нові термоелектричні матеріали з покращеними функціональними властивостями.

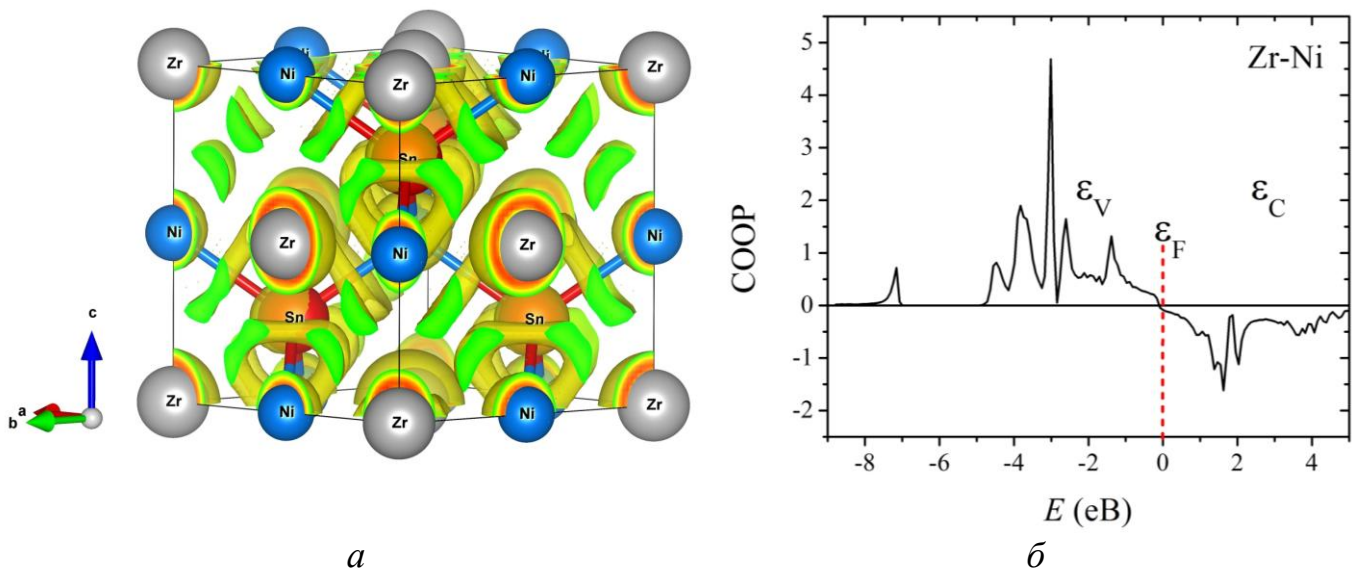


Рис. 4. Розподіл функції локалізації електрона ($\gamma = 0,4$) (а) та заселеності атомних орбіталей COOP (б) ZrNiSn

Так, для отримання високих значень термоелектричної добротності у базовий матеріал вводилася донорна домішка, а для отримання матеріалу з протилежним знаком коефіцієнта термо-ЕРС – акцепторна.

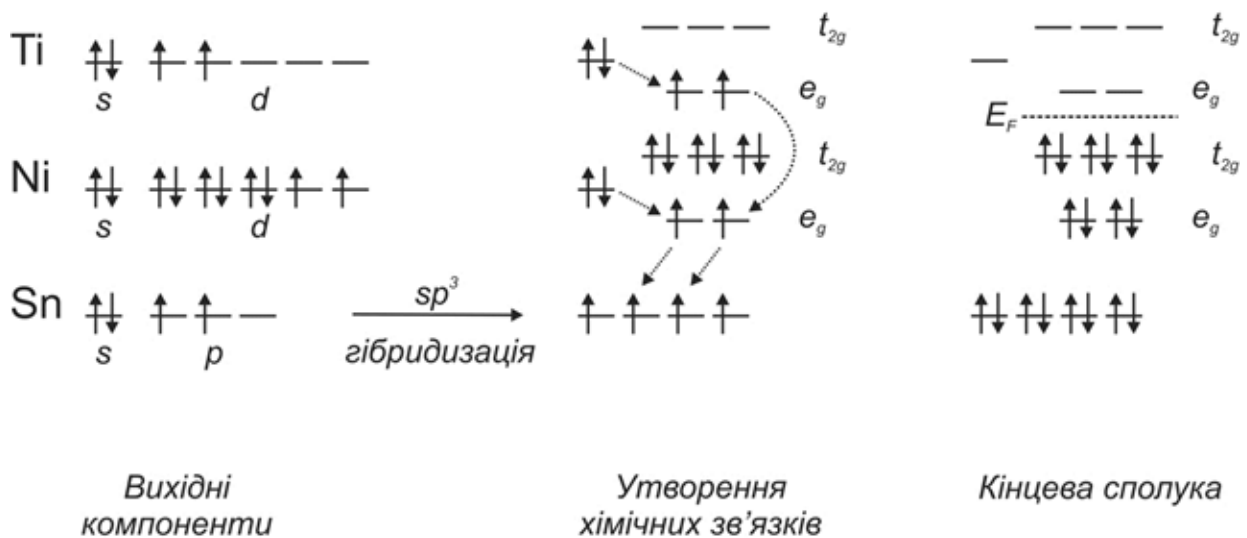


Рис. 5. Схема утворення інтерметаліду TiNiSn та формування енергетичних зон з вихідних компонентів

У **четвертому розділі** представлено основи створення нових термоелектричних матеріалів на основі ZrNiSn з покращеними функціональними властивостями.

Дослідження вихідного матеріалу ZrNiSn виявило існування структурних дефектів донорної природи. За допомогою електронного мікросондового аналізу

монокристалу та полікристалічного зразка ZrNiSn показано, що його хімічний склад характеризується відхиленням від еквіатомного, а уточнення структури методом Рітвельда з використанням комбінованого рентгенівського випромінювання дозволило встановити, що такі відхилення пов'язані з утворенням статистичної суміш атомів Zr та Ni у позиції атомів Zr ($4a$). Результатом такого розупорядкування є виникнення дефектів донорної природи.



Рис. 6. Схема способу оптимізації структури матеріалу

Для пошуку моделі оптимальної структури матеріалу ZrNiSn , яка б пояснювала його фізичні властивості, використано розроблений *спосіб оптимізації структури матеріалу*. Даний спосіб, схему якого зображено на рис. 6, полягає у моделюванні просторового розподілу атомів у структурі матеріалу шляхом ітераційного наближення розрахованих енергетичних характеристик (густина електронних станів на рівні Фермі ($\text{DOS}\epsilon_F$), ширина забороненої зони (ϵ_g) тощо) для кожного варіанту моделі структури, з отриманими експериментально при вимірюванні температурних та концентраційних залежностей коефіцієнта термо-ЕРС, питомих електроопору та магнітної сприйнятливості.

Оптимізація структури ZrNiSn підтвердила існування статистичної суміш атомів Zr та Ni у кристалографічній позиції атомів Zr ($4a$), а склад матеріалу описується формулою $(\text{Zr}_{0,99}\text{Ni}_{0,01})\text{NiSn}$. Розрахунок розподілу густини електронних станів показав, що на відміну від моделі ідеальної структури, у якій рівень Фермі

розташовується в зоні провідності, а ширина забороненої зони становить 520 меВ (рис. 7а), у дефектній структурі рівень Фермі розташовується в забороненій зоні на відстані 95 меВ від краю зони провідності, а ширина забороненої зони становить 302 меВ (рис. 7б), що узгоджується з експериментальними результатами: енергія активації з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності становить 97,5 меВ, а ширина забороненої зони $\varepsilon_g = 360$ меВ. Це вперше дозволило пояснити фізичні властивості вихідного термоелектричного матеріалу ZrNiSn та використати розроблений спосіб для прогнозування термоелектричних характеристик нових матеріалів шляхом оптимізації їхньої структури.

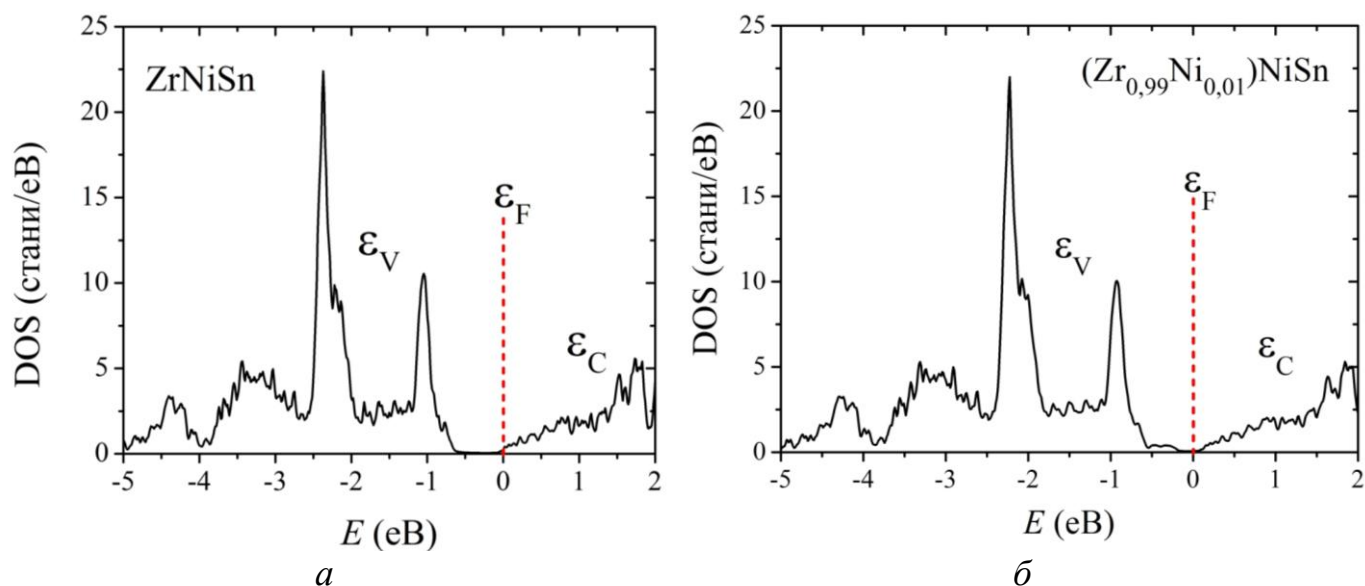


Рис. 7. Розподіл густини електронних станів (DOS) для ідеальної (а) та дефектної (б) моделей структури ZrNiSn

Для отримання нових термоелектричних матеріалів на основі ZrNiSn з покращеними функціональними властивостями проведено його легування. Вибір компонентів для легування здійснювався на основі стратегії представленої в Розділі 3. Легування проводилось шляхом заповнення структурних вакансій вихідного матеріалу додатковими атомами Ni, легування домішками акцепторної природи - заміщенням атомів Zr атомами РЗМ та атомів Sn атомами In, легування домішками донорної природи - заміщенням атомів Sn атомами Sb та Bi.

Наявність вакансій у структурі ZrNiSn, які потенційно можуть бути частково заповнені атомами Ni, створює додаткові можливості для створення нового термоелектричного матеріалу ($\text{ZrNi}_{1+x}\text{Sn}$) з підвищеною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Результати мікроструктурного (рис. 8) та мікросондового (рис. 9а) аналізів виявили існування обмеженої розчинності ($x_{\text{max}} = 0,3$) атомів Ni у ZrNiSn (розрахована ентальпія утворення $\Delta H_f = -650$ меВ/атом) за температури відпалу 1073 К, що узгоджується з результатами термодинамічних розрахунків (рис. 9б), які встановили суттєвий вплив ентропійної складової термодинамічного потенціалу на стабільність та граничний склад матеріалу. При

підвищенні вмісту Ni ($x > 0,3$) виникає домішкова фаза з ГЦК структурою MnCu_2Al (рис. 9), яка характеризується металічним типом провідності.

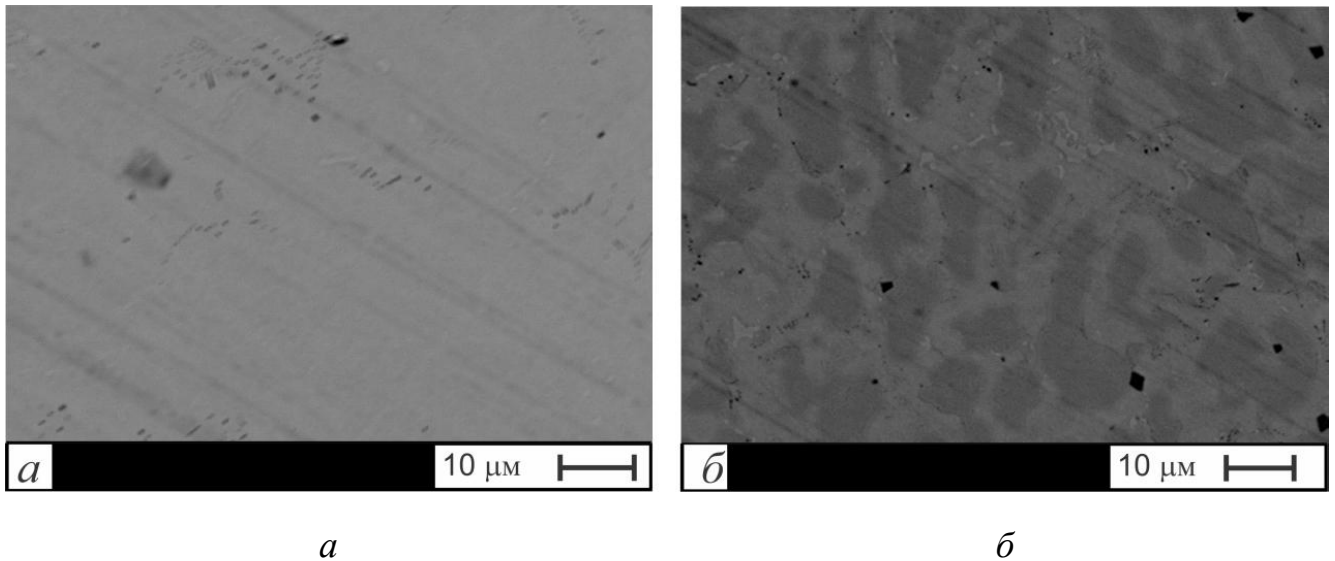


Рис. 8. Мікроструктура матеріалу $(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$ з наступним вмістом $x(\text{Ni})$:
(а) $x = 0,03$; (б) $x = 0,50$

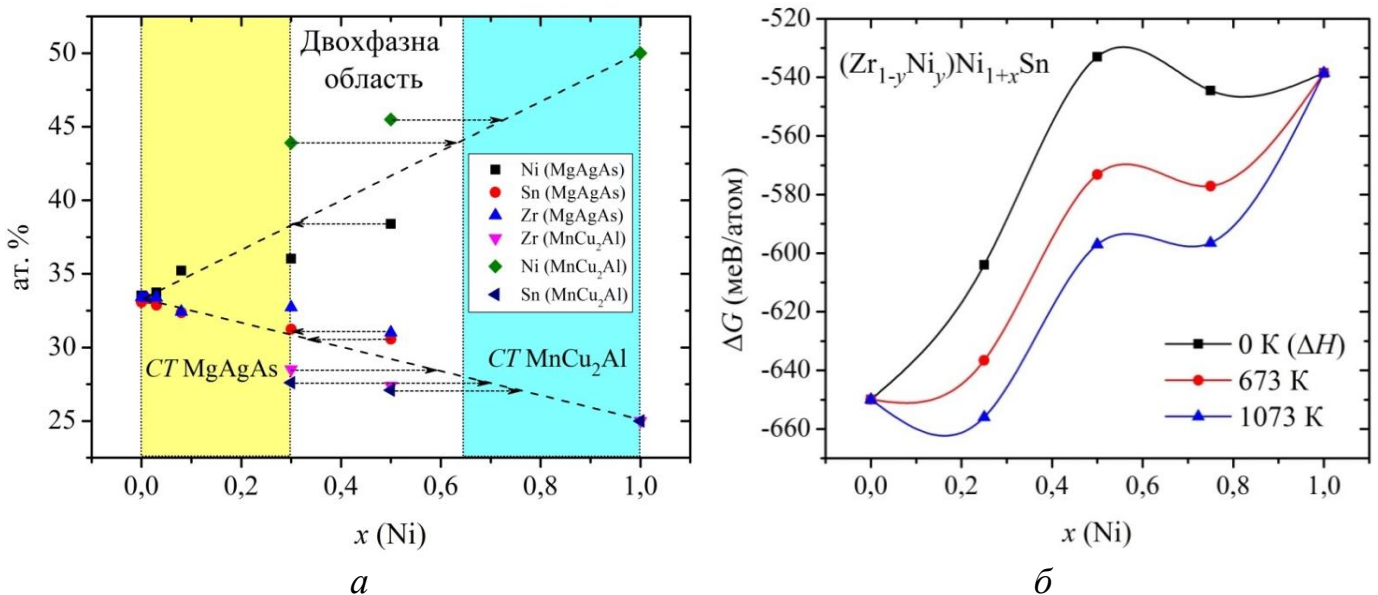


Рис. 9. Область обмеженої розчинності атомів $x(\text{Ni})$ у матеріалі $(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) (а) та зміна його термодинамічного потенціалу ΔG (б)

Оптимізація структури матеріалу показала, що включення додаткових атомів Ni у ZrNiSn приводить до "вимивання" домішкових атомів Ni з позиції атомів Zr (рис. 10а), яке можна описати формулою $(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$, та зростання густини електронних станів на рівні Фермі (рис. 10б). Це супроводжується стрімким зменшенням значень питомого електроопору, наприклад, від значень $\rho(x = 0) = 4751,1 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ до $\rho(x = 0,01) = 231,0 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ та $\rho(x = 0,10) = 62,8 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ за температури 80 К та переходом від діамagnetизму ZrNiSn ($\chi = -0,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$) до

парамагнетизму Паулі ($\chi_{\max} = 0,9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$) за температури 300 К. Водночас, значення коефіцієнта термо-ЕРС залишаються високими, а знак від'ємним, що разом із незначним зростанням значення коефіцієнта теплопровідності κ (рис. 11а) дозволило суттєво збільшити термоелектричну потужність (рис. 11б) та підвищити ефективність перетворення теплової енергії в електричну на $\sim 200\%$ з $ZT = 0,031$ (ZrNiSn) до $ZT = 0,10$ ($(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$, $x = 0,03$) за температури 300 К.

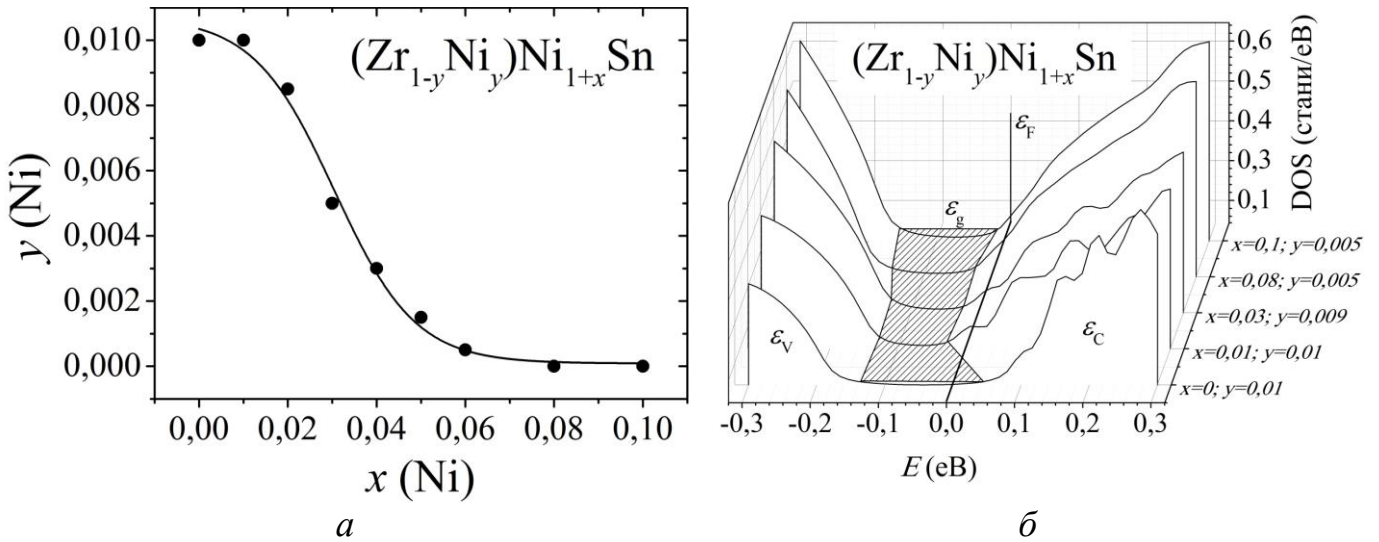


Рис. 10. Розрахована зміна концентрації атомів Ni_y у кристалографічній позиції Zr (а) та профілів країв зон неперервних енергій (б) $(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$

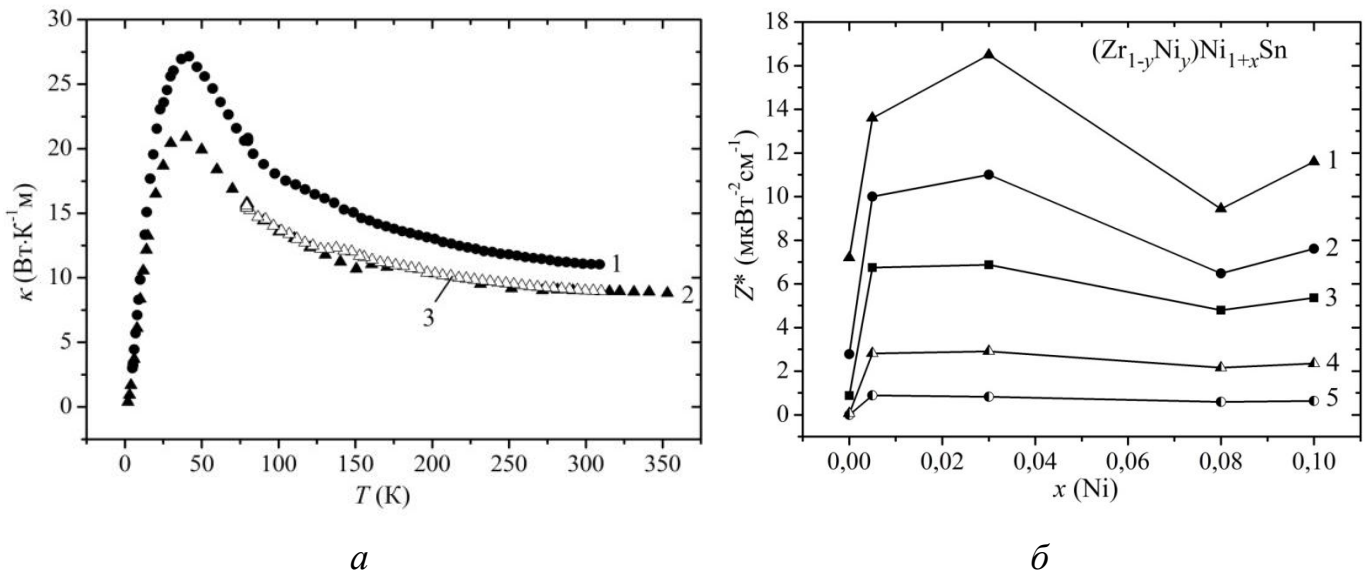


Рис. 11. Зміна значень коефіцієнта теплопровідності $\kappa(T)$ (а) та $Z^*(x)$ (б) у матеріалі $(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$. (а): 1 – $x = 0,03$; 2 – $x = 0$ (нагрівання); 3 – $x = 0$ (охолодження). (б): 1 – $T = 375 \text{ К}$; 2 – $T = 300 \text{ К}$; 3 – $T = 250 \text{ К}$; 4 – $T = 160 \text{ К}$; 5 – $T = 80 \text{ К}$

Незважаючи на акцепторний характер атомів РЗМ (R) та In у матеріалах $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ та $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$, відповідно, характер структурних змін суттєво відрізняється. Оптимізації структури цих матеріалів виявила, що у випадку легування атомами РЗМ відбувається «заліковування» дефектів вихідного матеріалу

- домішкові атоми Ni залишають позицію атомів Zr, та генерування нових дефектів акцепторної природи. У випадку матеріалу $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ атоми In одночасно у різних співвідношеннях займають кристалографічні позиції атомів Ni (4c) та Sn (4b), генеруючи при цьому дефекти акцепторної природи, а вихідний матеріал зберігає дефектність. Основним фактором, який визначає концентраційні межі існування матеріалів $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$, є ентальпійний, а для $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ – ентропійний. Характер зміни температурних залежностей питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС для $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ (рис. 12) та $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ є схожим і вказує на генерування у структурі дефектів акцепторної природи, а самі матеріали характеризуються парамагнетизмом Паулі: $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ $\chi_{\max} = 6,0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$, $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ $\chi_{\max} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$ ($T = 300 \text{ К}$).

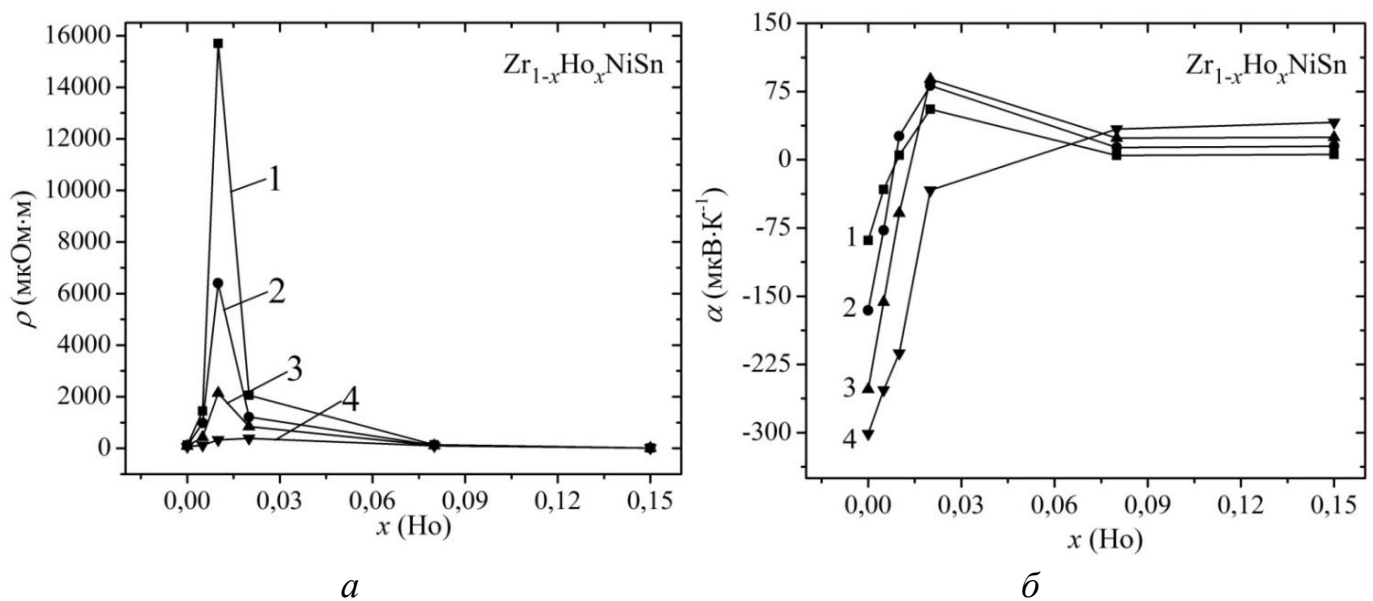


Рис. 12. Зміна значень питомого електроопору ρ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(x)$ (б) $\text{Zr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{NiSn}$: 1 – $T = 80 \text{ К}$; 2 – $T = 160 \text{ К}$; 3 – $T = 250 \text{ К}$; 4 – $T = 370 \text{ К}$

При збільшенні концентрації легувального елемента відбувається дрейф рівня Фермі з краю зони провідності через середину забороненої зони у напрямку валентної зони, що приводить до стрімкого зростання питомого електроопору при концентраціях домішки $x \leq 0,02$ та зміни знаку коефіцієнта термо-ЕРС (від -300 до 100 мкВ/К , $T = 380 \text{ К}$) і типу провідності з електронного на дірковий. Термоелектричні матеріали $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ (за винятком легованих «магнітними» РЗМ) характеризуються парамагнетизмом Паулі, їхні значення питомої магнітної сприйнятливості ($\chi_{\max} = 6,0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$) пропорційні густині електронних станів на рівні Фермі. В залежності від концентрації $x(\text{R})$ у $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$, створено нові термоелектричні матеріали з покращеними функціональними характеристиками для віток термопар обох знаків: від'ємна вітка $0 \leq x \leq 0,01$, додатна вітка $0,03 \leq x \leq 0,05$.

Легування вихідного матеріалу ZrNiSn домішками донорної природи Sb та Bi, згідно результатів структурних досліджень, приводить до ліквідації дефектів у вихідному матеріалі. Термодинамічні розрахунки показали, що ентальпійний фактор визначає стабільність $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x_{\max} = 0,2$), а ентропійний – $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x_{\max} \approx 0,1$).

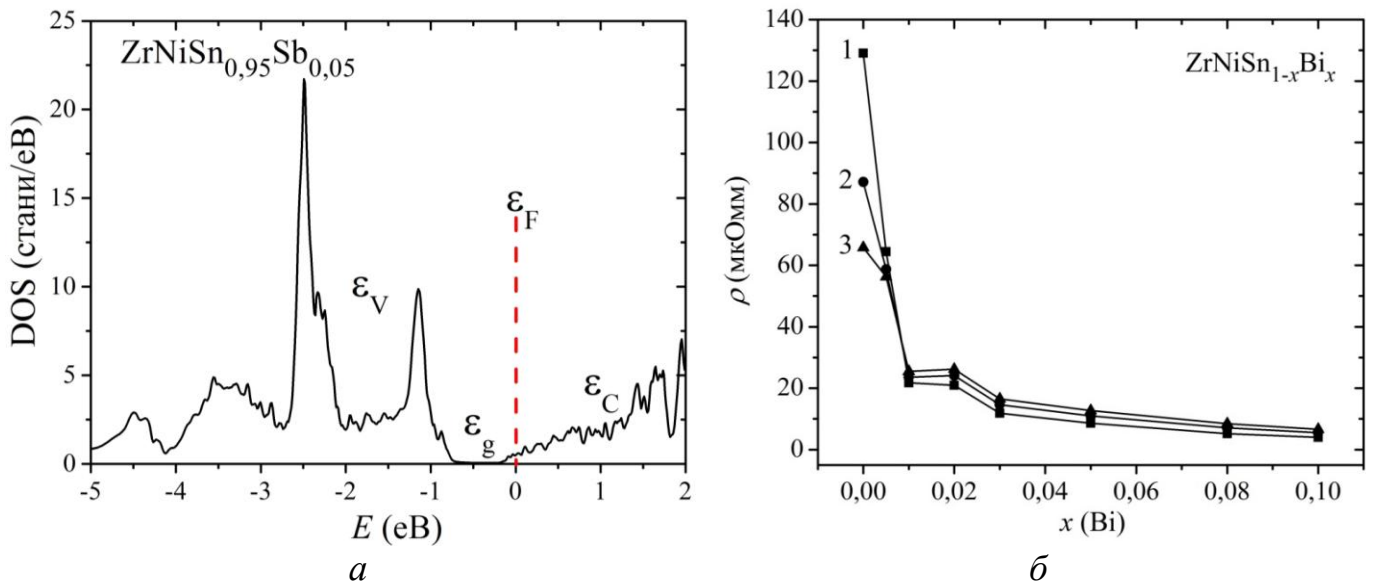


Рис. 13. Розподіл густини електронних станів у $\text{ZrNiSn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ (а) та зміна значень $\rho(x)$ (б) $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ за температур: 1 – $T = 80$ К; 2 – $T = 250$ К; 3 – $T = 370$ К

Заміщення атомів Sn атомами Sb та Bi приведе до виникнення дефектів донорної природи і дрейфу рівня Фермі у глиб зони провідності (рис. 13а). Це викличе зростання густини станів на рівні Фермі, стрімке збільшення значень питомої електропровідності $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ та $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ з 41,7 до 714,3 та 166,7 (мОм м) $^{-1}$, відповідно (рис. 13б) та виникнення у матеріалі парамагнетизму Паулі ($\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ $\chi_{\text{max}} = 6,0 \cdot 10^{-7}$ см 3 /г) за температури 300 К.

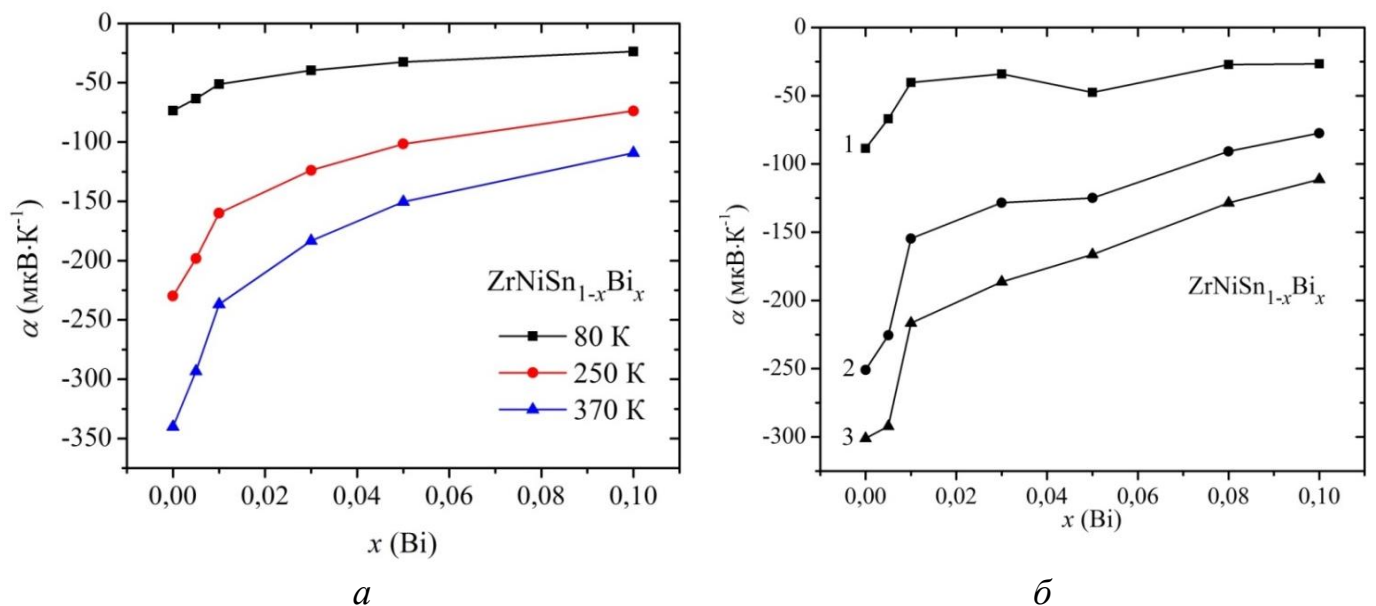


Рис. 14. Розраховані (а) та експериментально отримані (б) значення $\alpha(x)$ для $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ за температур: 1 – $T = 80$ К; 2 – $T = 250$ К; 3 – $T = 370$ К

Теоретичні розрахунки значень коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 14а) для оптимізованої моделі структури цілком узгоджуються із експериментальними залежностями (рис. 14б), що дозволяє прогнозовано створювати нові термоелектричні матеріали з покращеними характеристиками. Як результат,

підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну у матеріалах $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ та $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$, при $x = 0,05$ (Z^* зростають до 22 та 23 $\text{мкВК}^{-2}\text{см}^{-1}$, відповідно, $T = 370 \text{ K}$).

У **п'ятому розділі** представлено основи створення нових термоелектричних матеріалів на основі HfNiSn з покращеними функціональними властивостями.

Результати дослідження матеріалу HfNiSn показали існування у ньому структурних дефектів та дозволили встановити їхню природу. Використання мікрозондового та структурного аналізів із застосуванням способу оптимізації структури встановили донорну природу дефектів у HfNiSn , яка, як і у випадку ZrNiSn , полягає у частковому заміщенні атомами Ni атомів Hf і відповідає складу $(\text{Hf}_{0,99}\text{Ni}_{0,01})\text{NiSn}$. Це дозволило встановити механізм електропровідності термоелектричного матеріалу HfNiSn . За низьких температур ($T = 80 \div 100 \text{ K}$) електрони є основними носіями струму, а електропровідність здійснюється за стрибковим механізмом по локалізованих станах домішкової донорної зони, породженої дефектністю структури матеріалу. При підвищенні температури ($T > 100 \text{ K}$) відбувається збільшення числа вільних електронів у результаті їхньої активації з рівня Фермі, розташованого у домішковій донорній зоні, в зону провідності, що супроводжується зменшенням значень питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС. Розраховане значення ширини забороненої зони є близьким до експериментального і становить $\varepsilon_g = 282 \text{ меВ}$.

З метою створення нових термоелектричних матеріалів на основі HfNiSn з покращеними функціональними характеристиками здійснено вибір легувальних компонентів на основі стратегії, викладеної у Розділі 3. Легування вихідного матеріалу проводилось домішками акцепторної природи - заміщення атомів Zr атомами РЗМ (Lu), а також атомів Ni атомами Co , Rh і Ru та домішками донорної природи – заміщення атомів Sn атомами Sb .

Комплексні структурні дослідження матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ показали, що максимальна розчинність РЗМ відповідає концентрації $x(\text{Lu}) = 0,3$ (рис. 15), що корелює з результатами термодинамічних розрахунків ($\Delta H_f(\text{HfNiSn}) = -588 \text{ меВ/атом}$), згідно яких стабільність даного матеріалу визначає ентропійна складова термодинамічного потенціалу.

Оптимізація структури матеріалу дозволила встановити механізм генерування дефектів у $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, який, на відміну від $\text{Zr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, полягає в утворенні додаткових дефектів донорної природи у вигляді вакансій в позиції атомів Sn (4b) поряд із створюваними дефектами акцепторної природи через заміщення атомів Hf атомами Lu . При цьому діамagnetизм вихідного матеріалу HfNiSn ($\chi = -0,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$) змінюється на парамагнетизм Паулі у $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ ($\chi_{\text{max}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$) за температури 300 K . При легуванні HfNiSn акцепторною домішкою Lu рівень Фермі зміщується у напрямку валентної зони, що супроводжується зміною знаку основних носіїв струму – від електронів до дірок та коефіцієнта термо-ЕРС від -370 до 75 мкВ/К . Це дозволило створити новий термоелектричний матеріал $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ з покращеними функціональними характеристиками для віток термопар обох знаків: від'ємна вітка $0 \leq x \leq 0,005$, додатна вітка $0,03 \leq x \leq 0,10$.

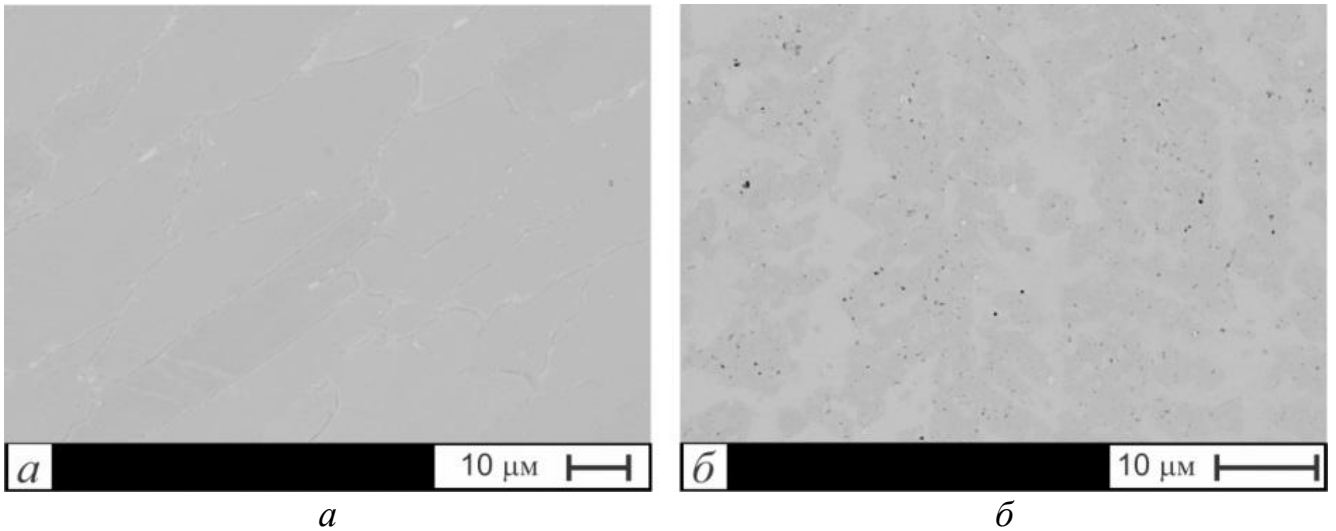


Рис. 15. Фотографії мікроструктури (скануюча електронна мікроскопія) сплавів
а) – $\text{Hf}_{0,7}\text{Lu}_{0,3}\text{NiSn}$ та б) – $\text{Hf}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{NiSn}$

Незважаючи на акцепторну природу домішок у матеріалах $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ та $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$, мікрозондовий та структурний аналізи разом із термодинамічними розрахунками показали, що максимальна розчинність четвертого компоненту становить $x(\text{Rh}) \approx 0,30$, $x(\text{Co}) \approx 0,25$ та $x(\text{Ru}) < 0,05$.

Використання способу оптимізації структури дозволило встановити, що у матеріалах $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ та $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ легування приводить до впорядкування вихідної структури за аналогічним механізмом як у $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ та $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$, а у матеріалі $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ механізм генерування дефектів аналогічний $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$. Розрахунок електронного спектру показав дрейф рівня Фермі в напрямку валентної зони (рис. 16а) по мірі зростання концентрації акцепторної домішки, а електрокінетичні дослідження – зміну знаку основних носіїв струму – від електронів до дірок та коефіцієнта термо-ЕРС (від -370 до 75 мкВ/К для $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$).

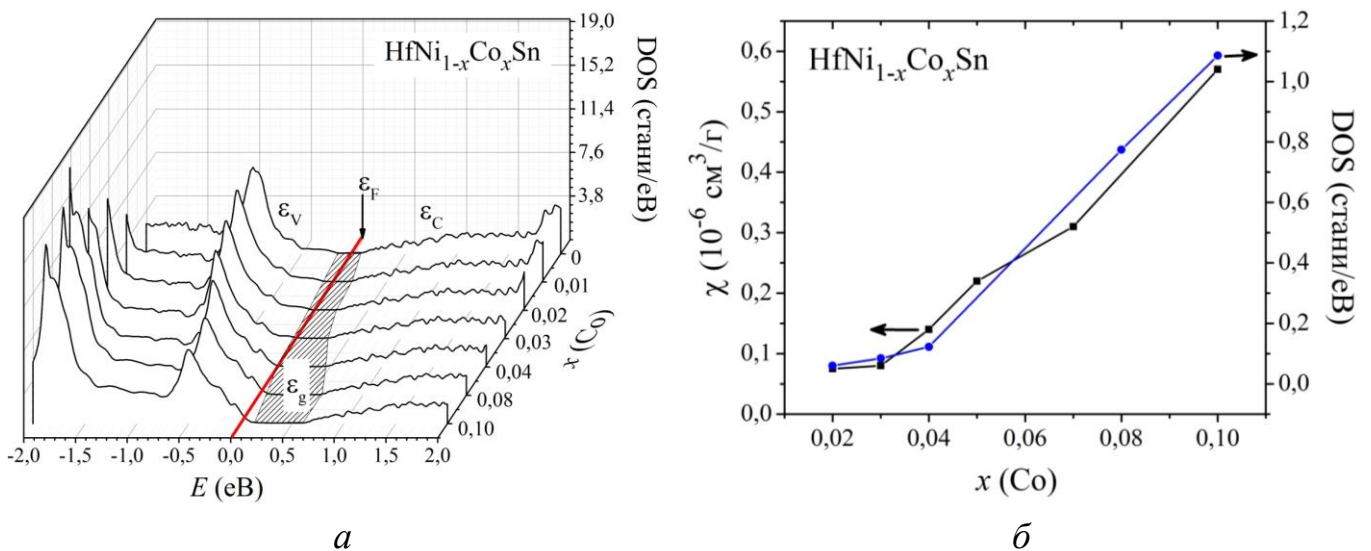


Рис. 16. Розподіл густини електронних станів DOS (а) та густини станів на рівні Фермі $\text{DOS}\epsilon_F$ і питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (б) у $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

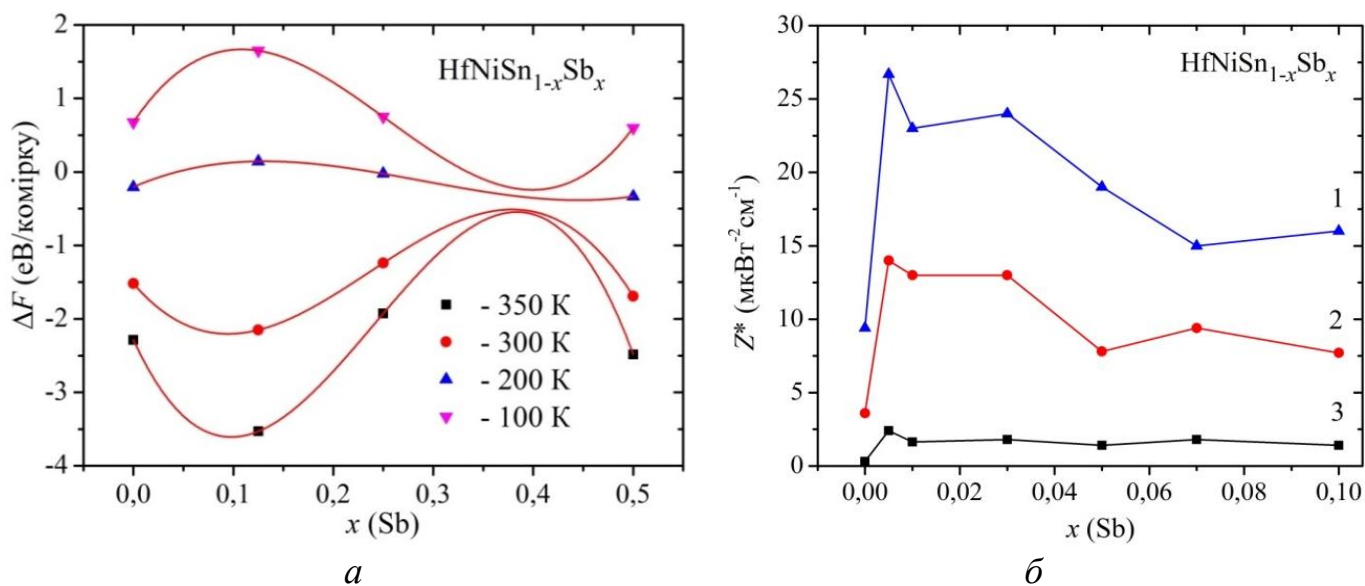


Рис. 17. Зміна значень вільної енергії $\Delta F(x)$ (а) та значень $Z^*(x)$ (б) $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$:
1 – $T = 380$ K; 2 – $T = 250$ K; 3 – $T = 80$ K

Показано, що створені термоелектричні матеріали характеризуються парамагнетизмом Паулі ($\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ $\chi_{\text{max}} = 5,7 \cdot 10^{-7}$ см³/г, $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ $\chi_{\text{max}} = 1,1 \cdot 10^{-7}$ см³/г за температури 300 K), а концентраційні залежності питомої магнітної сприйнятливості пропорційні густині електронних станів на рівні Фермі (рис. 16б). Створений новий термоелектричний матеріал $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ з покращеними функціональними властивостями дозволяє реалізувати на його основі термоелектроди обох знаків для термоелектричної термометрії: від'ємна вітка $0 \leq x \leq 0,005$, додатна вітка $0,03 \leq x \leq 0,04$.

Легування вихідного матеріалу HfNiSn донорною домішкою Sb, як і у випадку $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ та $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$, супроводжується «заліковуванням» дефектів вихідної структури за аналогічним механізмом. Термодинамічні розрахунки стабільності матеріалу $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ з врахуванням коливань атомів у квазігармонічному наближенні (рис. 17а) корелюють з експериментальними результатами, а максимальний вміст атомів Sb у матеріалі не перевищує $x = 0,1$.

Згідно результатів розрахунку електронної структури зростання концентрації дефектів донорної природи приводить до руху рівня Фермі від краю зони провідності у її глиб. Внаслідок цього значення питомої електропровідності нового матеріалу стрімко збільшується від 5,1 до 833,3 (мОм·м)⁻¹, а коефіцієнта термо-ЕРС ще залишаються високими. Це дозволило створити новий термоелектричний матеріал з підвищеною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, для якого значення коефіцієнта термоелектричної потужності зростає з $Z^* = 9$ мкВт·см⁻¹ (HfNiSn) до $Z^* = 24$ мкВт·см⁻¹ ($T = 380$ K) (рис. 17б).

Шостий розділ присвячений створенню нових термоелектричних матеріалів на основі TiNiSn з покращеними функціональними властивостями.

За результатами мікрозондового та структурного аналізів встановлено існування донорних дефектів у TiNiSn , яке пов'язане із частковим заміщенням атомами Ni позиції атомів Ti, що відповідає складу $(\text{Ti}_{0,995}\text{Ni}_{0,005})\text{NiSn}$. На відміну від

матеріалів ZrNiSn та HfNiSn, у TiNiSn практично відсутня розчинність додаткових атомів Ni у наявних вакансіях, що підтверджено результатами термодинамічних розрахунків ($\Delta H_f(\text{TiNiSn}) = -520$ меВ/атом).

Для створення нових термоелектричних матеріалів на основі TiNiSn з покращеними функціональними характеристиками проведено його легування згідно стратегії описаної у Розділі 3. Легування матеріалу здійснювалось домішками акцепторної природи - заміщення атомів Ti атомами РЗМ, а також атомів Ni атомами Co і V та домішками донорної природи – заміщення атомів Ti атомами V.

Легування вихідного матеріалу TiNiSn атомами РЗМ (R) приводить до ліквідації донорних дефектів вихідного матеріалу з утворенням нових структурних дефектів акцепторної природи (Du та Y) за механізмом аналогічним до $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$. Згідно результатів термодинамічних розрахунків максимальна розчинність РЗМ становить $x \approx 0,20$, що є значно меншою, ніж у випадку $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ та $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$. Дослідження електронної структури та електрокінетичних характеристик показало, що таке легування супроводжується дрейфом рівня Фермі ε_F в напрямку валентної зони (рис. 18а) та зростанням густини станів на рівні Фермі (рис. 18б), яке пропорційне зміні значень питомої магнітної сприйнятливості матеріалу ($\chi_{\max} = 6,0 \cdot 10^{-7}$ см³/г) та вказує на парамагнетизм Паулі. В околі концентрацій домішки $x \approx 0,01$ рівень Фермі буде рівновіддаленим від зон неперервних енергій – розташується посередині забороненої зони ($\varepsilon_g = 175$ меВ) напівпровідника (реалізується ситуація, подібна до стану власного напівпровідника). Це викличе суттєве зростання значень питомого електроопору та наближення значень термо-ЕРС до нуля. При збільшенні концентрації акцепторів, $x \approx 0,08 \div 0,10$, рівень Фермі перетне край валентної зони, а матеріал характеризуватиметься металічним типом провідності.

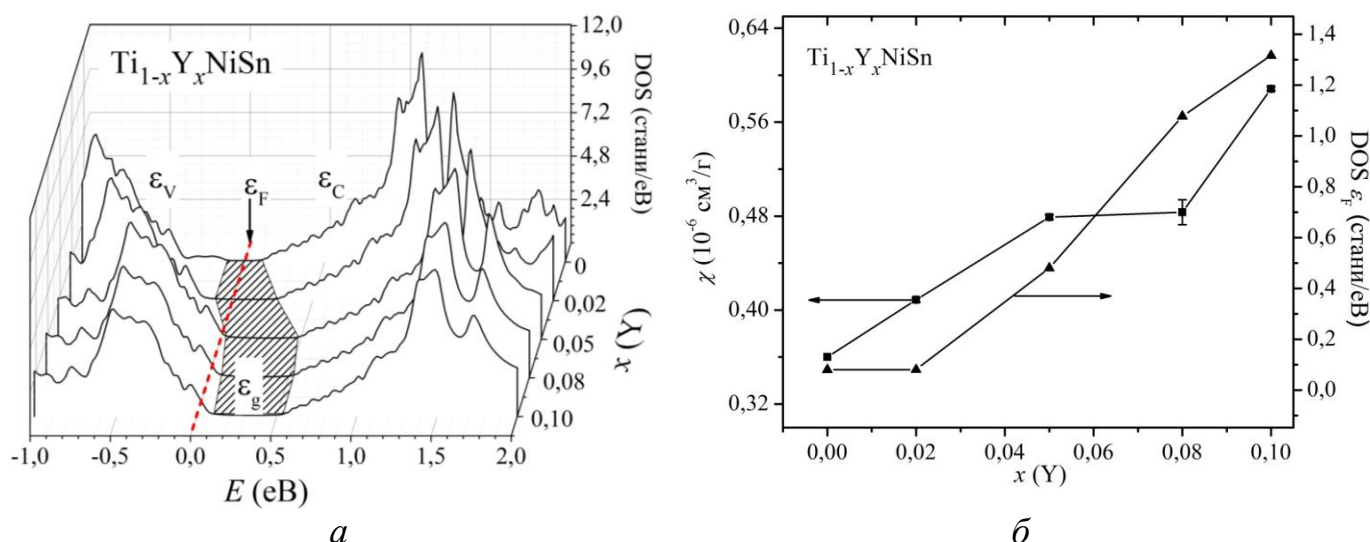


Рис. 18. Розподіл густини електронних станів (а) та значення густини станів на рівні Фермі і магнітної сприйнятливості χ (експеримент) (б) у матеріалі $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$

Легування TiNiSn акцепторною домішкою Co, на відміну від $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, відбувається за більш складним механізмом.

Структурні дослідження $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ з використанням способу оптимізації структури показали, що до $x \leq 0,005$ відбувається заміщення домішкових атомів Ni у позиції Ti атомами Co, а при $x > 0,005$ – впорядкування структури. Згідно термодинамічних розрахунків (рис. 19) мінімум на концентраційній залежності термодинамічного потенціалу (ΔG) за температури 1073 K відповідає складу $x(\text{Co}) = 0,17$ і визначається ентропійною складовою термодинамічного потенціалу. Зменшення концентрації електронів і одночасне збільшення концентрації дірок на ділянці $x = 0,005 \div 0,020$ приводить до збільшення ступеню компенсації напівпровідникового матеріалу. В інтервалі концентрацій $x = 0,005 \div 0,020$ рівень Фермі перетне середину забороненої зони і підійде до валентної зони на $\varepsilon_F(x = 0,02) = 30,7$ меВ. Про це свідчить зміна знаку коефіцієнта термо-ЕРС від -280 до 225 мкВ/К ($T = 380$ K) (рис. 20).

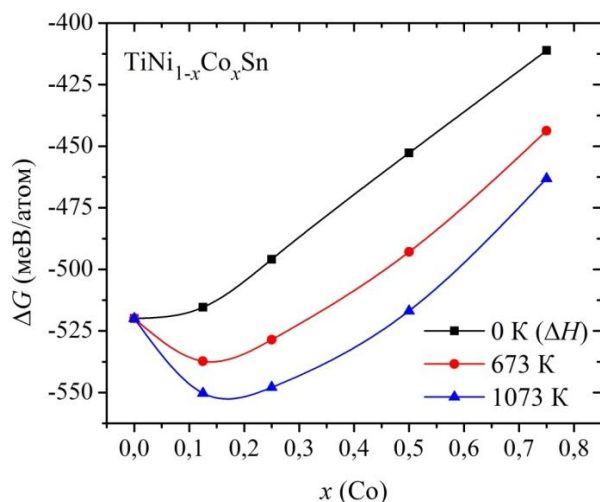


Рис. 19. Концентраційна залежність термодинамічного потенціалу ΔG твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

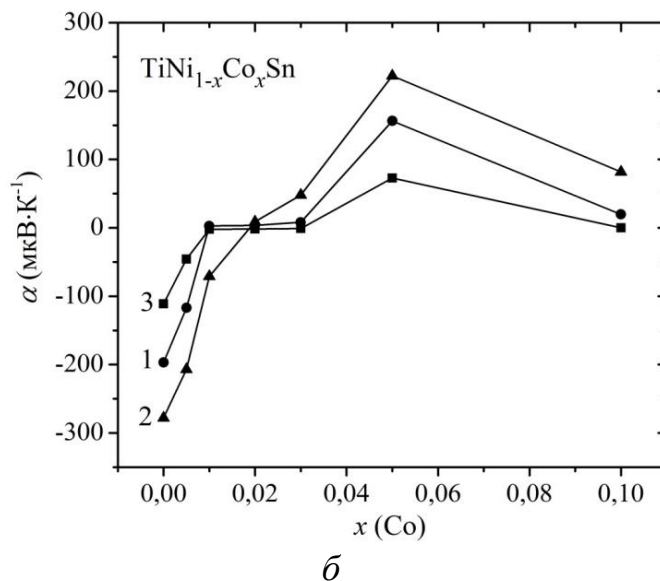
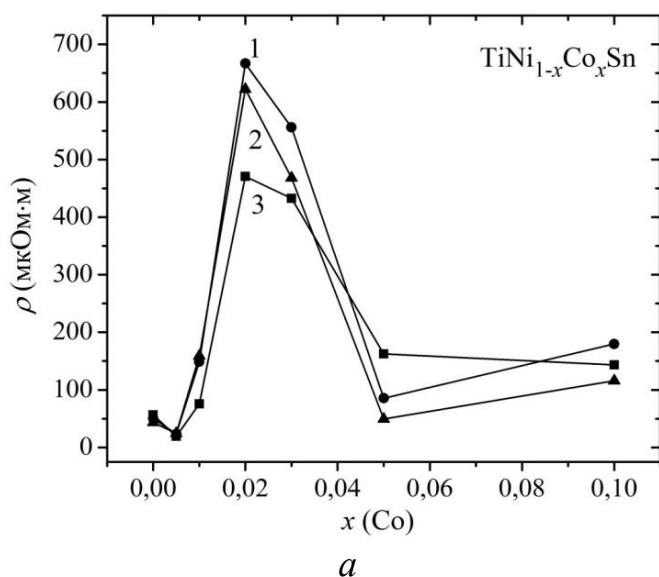


Рис. 20. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(x)$ (б) $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$: 1 – $T = 200$ K; 2 – $T = 380$ K; 3 – $T = 80$ K

Подальше зростання концентрації атомів Co супроводжується генерацією структурних дефектів акцепторної природи. Характер зміни електрокінетичних властивостей подібний до випадку матеріалів за участю рідкісноземельних металів, що дозволяє отримати новий термоелектричний матеріал $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ з покращеними функціональними характеристиками для віток термопар обох знаків (від'ємна вітка $0 \leq x \leq 0,05$, додатна вітка $0,03 \leq x \leq 0,10$).

При легуванні TiNiSn атомами V досліджено можливість їхнього використання для створення дефектів як донорної так і акцепторної природи у матеріалах $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ та $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, відповідно. Оскільки структурними методами не вдалося однозначно встановити механізми легування цих матеріалів, було використано спосіб оптимізації структури.

Результати досліджень показали, що у матеріалі $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ відбувається ліквідація дефектів донорної природи вихідного матеріалу і генерація нових при заміщенні атомів Ti атомами V. У випадку $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ атоми V займають у більшій мірі позицію атомів Ti, ніж Ni, що відповідає формулі $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$. Отримані результати узгоджуються з термодинамічними розрахунками, які показали, що у матеріалі $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ переважає ентропійна складова термодинамічного потенціалу, а утворення $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ є малоймовірним.

Оскільки у $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ електрони є основними носіями струму, то значення коефіцієнта термо-ЕРС залишатимуться від'ємними, а питома електропровідність стрімко зростає з 20,0 до 200,0 (мОм·м)⁻¹ ($T = 300$ K) за найменших концентрацій V.

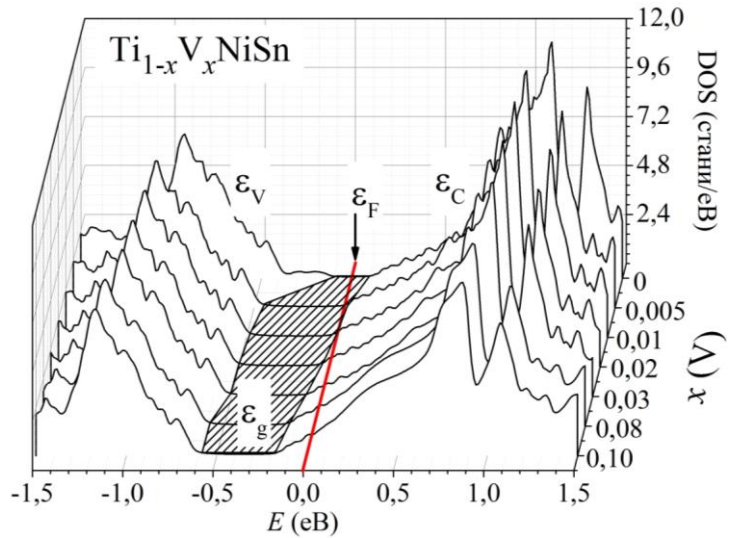


Рис. 21. Розподіл густини електронних станів для впорядкованої моделі структури $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$

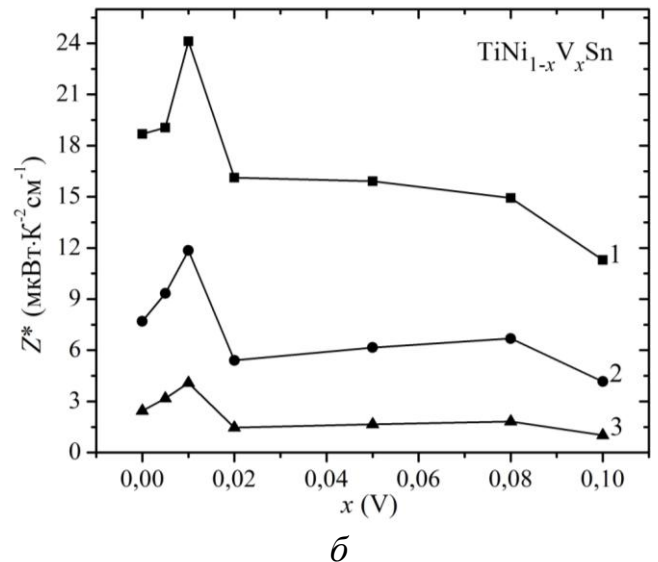
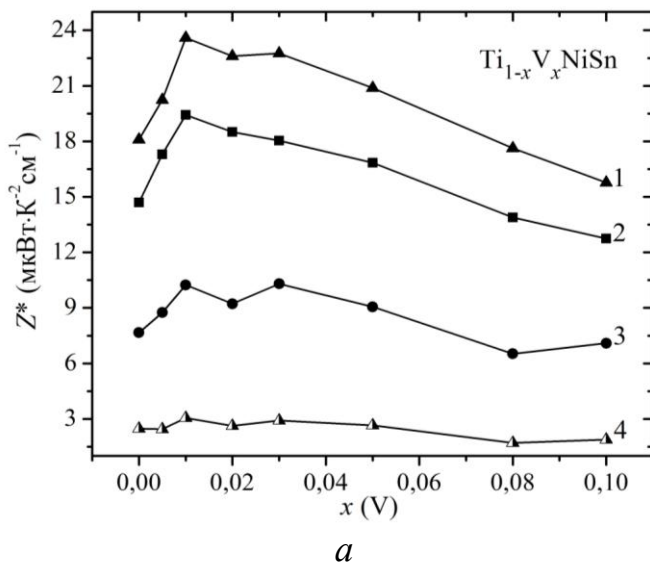


Рис. 22. Зміна значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ (а): 1 – $T = 370$ K; 2 – $T = 300$ K; 3 – $T = 200$ K; 4 – $T = 100$ K та $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ (б): 1 – $T = 380$ K; 2 – $T = 200$ K; 3 – $T = 80$ K

Такий характер поведінки електрокінетичних властивостей схожий з матеріалами $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$, $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$, у яких атоми Sb та Bi є джерелом дефектів донорної природи.

Згідно результатів розрахунку електронної структури це пов'язано із входженням рівня Фермі (ε_F) у зону провідності (ε_C) (рис. 21). Температурні залежності значень питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ схожі на такі у $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$. Таким чином створено нові термоелектричні матеріали $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ та $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ з покращеними термоелектричними характеристиками для перетворення теплової енергії в електричну, у яких за температури 380 К при $x = 0,01$ значення коефіцієнта термоелектричної потужності зростають з $18 \text{ мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$ (TiNiSn) до $25 \text{ мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$ та $24 \text{ мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$, відповідно (рис. 22).

У цьому розділі представлено шляхи створення нових термоелектричних матеріалів на основі VFeSb та ZrCoSb з покращеними функціональними властивостями.

Згідно результатів фазового, структурного та калориметричного аналізів сплавів системи V-Fe-Sb встановлено, що термоелектричний матеріал VFeSb характеризується термічною стабільністю лише до температури 870 К (рис. 23).

За допомогою способу оптимізації структури вдалося встановити природу донорних дефектів VFeSb , яка полягає в утворенні вакансій у позиціях атомів Sb (4b). Розкриття механізму дефектоутворення дозволило вперше пояснити фізичні властивості дослідженого термоелектричного матеріалу ($\varepsilon_g = 152 \text{ меВ}$) і показати, що за температур $80 \div 100 \text{ К}$ електрони є основними носіями струму, а електропровідність здійснюється за стрибковим механізмом по локалізованих станах домішкової донорної зони, породженої дефектністю структури вихідного матеріалу.

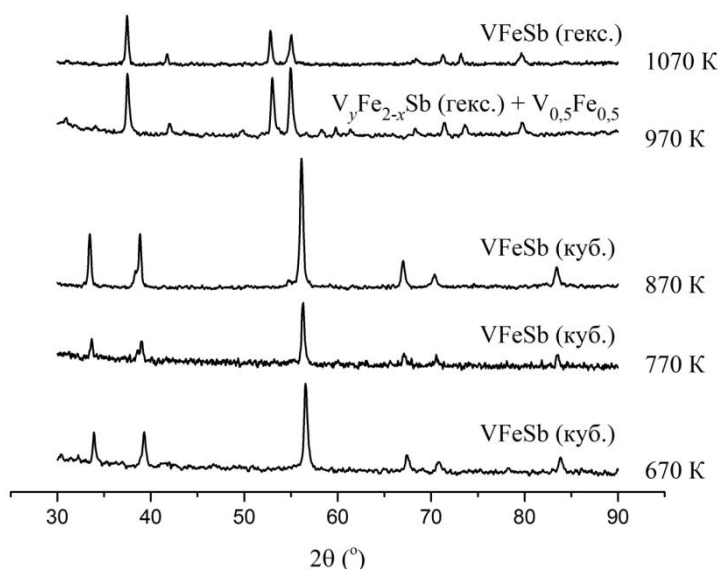


Рис. 23. Дифрактограми сплаву VFeSb за різних температур відпалу

Для отримання нових термоелектричних матеріалів з покращеними характеристиками проведено легування VFeSb домішкою акцепторної природи - атомами Ti. При легуванні VFeSb атомами Ti досліджено можливість утворення матеріалів як з меншим вмістом V - $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ так і Fe - $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$. Оскільки структурними методами не вдалося однозначно встановити механізми легування цих матеріалів, було використано спосіб оптимізації структури. Встановлено, що у матеріалі $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ одночасно відбувається: а) генерування дефектів акцепторної природи у позиції атомів V (4a); б) зменшення та ліквідації числа вакансій донорної природи вихідного матеріалу на ділянці концентрацій $0 \leq x \leq 0,02$; в) генерування дефектів донорної природи за рахунок появи та збільшення числа вакансій у позиції

атомів Fe (4с). Термодинамічні розрахунки як вихідного матеріалу VFeSb ($\Delta H_f = -395$ меВ/атом), так і створеного, показали, що ентальпійна складова термодинамічного потенціалу визначає стабільність $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ($x_{\max} = 0,3$). Це дозволяє створювати нові термоелектричні матеріали зі стабільними та відтворюваними характеристиками в широкому інтервалі температур.

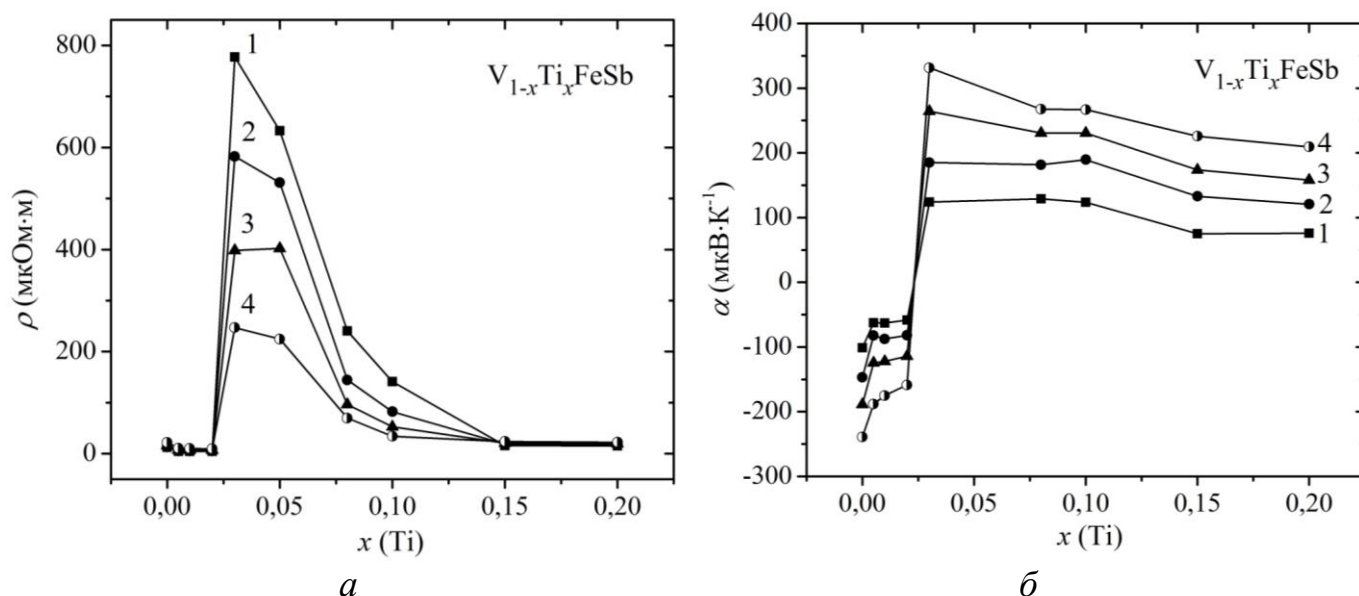


Рис. 24. Зміна значень питомого електроопору ρ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС α (б) $V_{1-x}Ti_xFeSb$ при: 1 – $T = 80$ К, 2 – $T = 160$ К, 3 – $T = 250$ К, 4 – $T = 380$ К

Аналіз електрокінетичних та енергетичних характеристик матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ (рис. 24) вказує на одночасну присутність структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які визначають механізм його електропровідності. Зі зростанням концентрації атомів Ti відбувається поступовий дрейф рівня Фермі в напрямку валентної зони, що приводить до виникнення максимуму на концентраційній залежності питомого електроопору (рис. 24а). Після проходження рівнем Фермі середини забороненої зони відбувається перекомпенсація напівпровідника, що проявляється у зміні знаку та значень коефіцієнта термо-ЕРС від -240 до 340 мкВ/К ($T = 380$ К) (рис. 24б).

Дослідження матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$ показало, що при $0 \leq x(Ti) \leq 0,01$ атоми Ti у більшій мірі займають позицію Fe, а при $x > 0,01$ – позицію атомів V. Підтвердженням цього є результати термодинамічних розрахунків $VFe_{1-x}Ti_xSb$, які вказали, що його утворення є малоімовірним через стрімке зменшення термодинамічного потенціалу при найменших концентраціях легувального компоненту. Тому температурні залежності питомого електроопору, коефіцієнта термо-ЕРС та розрахованих на їхній основі значень Z^* матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$ є схожими до $V_{1-x}Ti_xFeSb$ (рис. 25). Таким чином створено нові термоелектричні матеріали з покращеними функціональними властивостями електронного ($V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0,005$) та діркового ($V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0,1$) типів провідності, в яких значення Z^* змінюється від $25 \text{ мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$ (VFeSb) до 34 та $21 \text{ мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$, відповідно, що дозволяє підвищити ефективність перетворення теплової енергії в електричну.

Також створено нові термоелектричні матеріали $V_{1-x}Ti_xFeSb$ з покращеними термоелектричними характеристиками для віток термопар обох знаків: від'ємна вітка $0 \leq x \leq 0,02$, додатна вітка $0,03 \leq x \leq 0,08$.

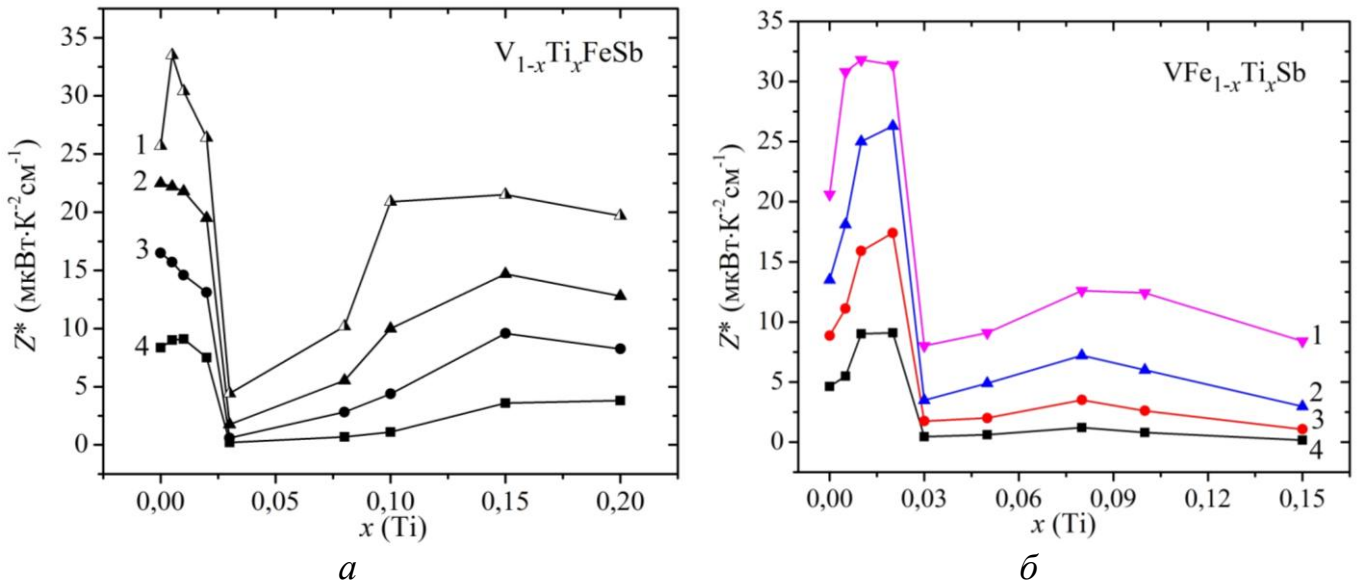


Рис. 25. Зміна значень $Z^*(x)$ для $V_{1-x}Ti_xFeSb$ (а) та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ (б) за температур 1 – $T = 380$ К; 2 – $T = 250$ К; 3 – $T = 160$ К; 4 – $T = 80$ К

З метою встановлення природи структурних дефектів у $ZrCoSb$ проведено дослідження фазових рівноваг у системі $Zr-Co-Sb$ за температури 873 К. Результати рентгеноструктурного та мікроструктурного аналізів виявили існування області гомогенності для інтерметаліду $ZrCoSb$, що задається загальною формулою $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$. Дослідження структури матеріалу $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ та її оптимізація показали, що область гомогенності утворюється внаслідок росту числа вакансій у позиції атомів Co (донорних дефектів) та генерування дефектів акцепторної природи шляхом заміщення частини атомів Co додатковими атомами Zr .

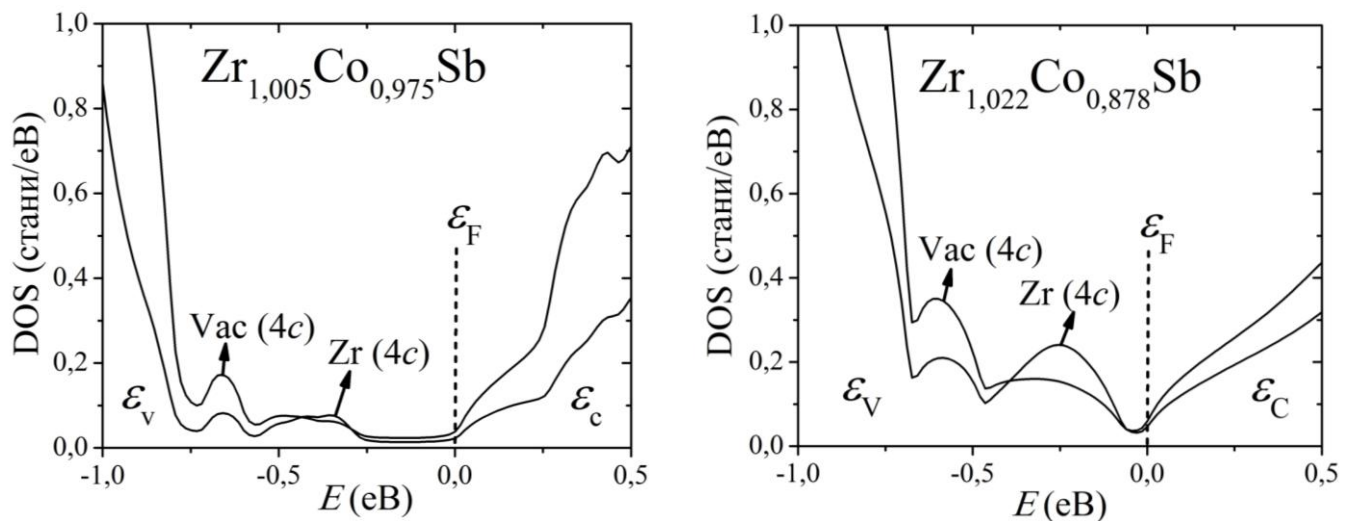


Рис. 26. Вклад атомів Co та Zr у сумарний DOS $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ з урахуванням зайнятості атомами Zr позиції $4c$ атомів Co та появи вакансій у позиції $4c$

Оскільки атоми Co дають суттєвий внесок у формування валентної зони термоелектричного матеріалу, то зменшення їх числа (поява вакансій) еквівалентне генеруванню донорних дефектів у матеріалі (рис. 26) ($\varepsilon_g(\text{ZrCoSb}) = 76 \text{ меВ}$). Характер зміни електроопору (рис. 27а) є результатом конкуруючих механізмів провідності, зокрема, металічного типу, коли концентрація електронів у зоні провідності практично не змінюється у силу виснаження донорного рівня, а значення опору зростають в силу дії механізмів розсіювання.

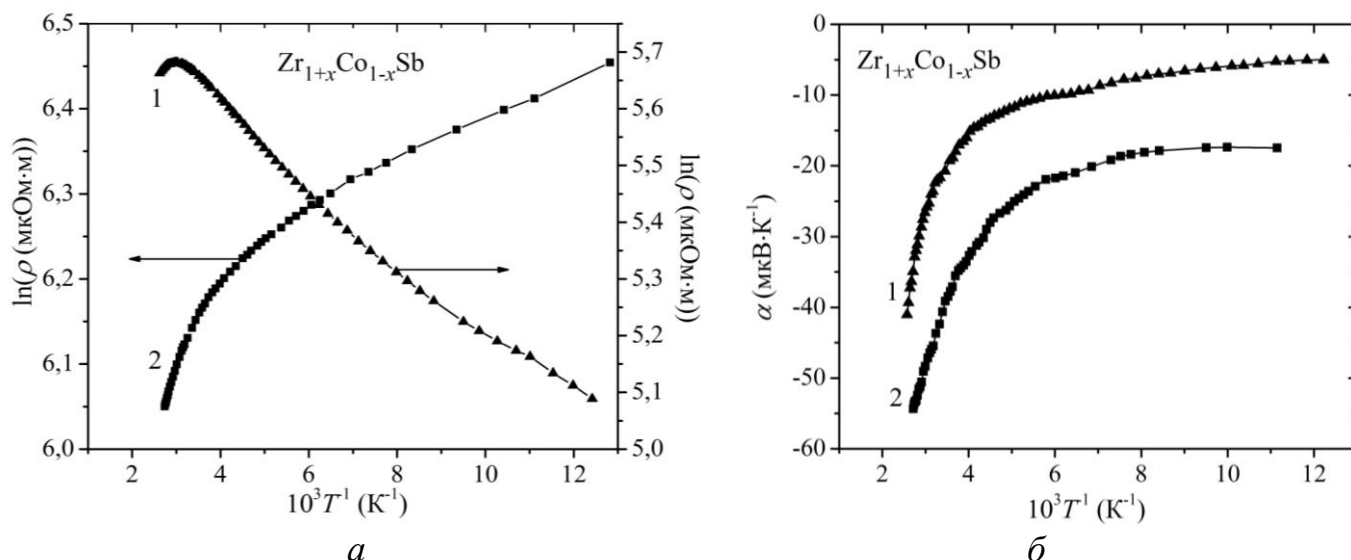


Рис. 27. Температурні залежності питомого опору (а) та коефіцієнта термо-ЕРС (б) $\text{Zr}_{1+x}\text{Co}_{1-x}\text{Sb}$: 1 – $x = 0,13$; 2 – $x = 0$

За температур $T > 335 \text{ К}$ значення питомого електроопору зменшуються, коефіцієнт термо-ЕРС залишається від'ємним (рис 27б), що вказує на наявність іонізованих донорів, концентрація яких при $T > 335 \text{ К}$ перевищує таку для акцепторів. Тому сумарне значення коефіцієнта термо-ЕРС для $\text{Zr}_{1,13}\text{Co}_{0,87}\text{Sb}$ є від'ємним. Встановлений механізм електропровідності дозволяє оптимізувати стратегію подальшого легування даного термоелектричного матеріалу з метою більш ефективного перетворення теплової енергії в електричну.

Функціональні характеристики вихідних та створених нових термоелектричних матеріалів на основі ZrNiSn , HfNiSn , TiNiSn та VFeSb узагальнено в таблиці.

Таблиця

Термоелектричні характеристики вихідних та створених матеріалів ($T < 400 \text{ К}$)

Вихідний матеріал	Z^* ($\text{мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$)	Створений матеріал	Z^* ($\text{мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$)
ZrNiSn	14	$(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$	17
		$\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$	22
		$\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$	23
HfNiSn	9	$\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$	24
TiNiSn	18	$\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$	25
		$\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$	24
VFeSb	25	$\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$	34 (n) , 21 (p)

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі обґрунтовано та представлено нове вирішення важливої наукової проблеми підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну в термоелектричних матеріалах, що виявляється у розвитку фізико-хімічних основ створення нових термоелектричних матеріалів на основі інтерметалідів з покращеними функціональними властивостями шляхом підбору легуючого компоненту в залежності від його електронної будови.

1. Розроблено підходи для створення нових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, які базуються на *запропонованому* способі оптимізації структури матеріалу. Даний спосіб полягає у моделюванні просторового розподілу атомів у структурі матеріалу шляхом ітераційного наближення розрахованих енергетичних характеристик (густина електронних станів на рівні Фермі (DOS_{EF}), ширина забороненої зони (ϵ_g) тощо) для кожного варіанту моделі структури, з отриманими експериментально при вимірюванні температурних та концентраційних залежностей коефіцієнта термо-ЕРС, питомих електроопору та магнітної сприйнятливості.

2. Використання запропонованого способу оптимізації термоелектричних характеристик матеріалу дозволило виявити у базових інтерметалідах ZrNiSn, HfNiSn, TiNiSn, VFeSb та ZrCoSb структурні дефекти та встановити їхню донорну природу. Показано, що у матеріалах ZrNiSn, HfNiSn, TiNiSn має місце часткове заміщення атомів Zr/Hf/Ti атомами Ni у позиції 4a, а у матеріалах VFeSb і ZrCoSb виникають вакансії у позиціях атомів Sb (4b) та Co (4c), відповідно. Це дозволило пояснити причину нестабільності термоелектричних характеристик досліджених матеріалів і запропонувати механізми їхньої стабілізації шляхом відповідного легування.

3. Встановлено механізми електропровідності та діамagnetизм базових інтерметалідів ZrNiSn та HfNiSn ($\chi = -0,7 \cdot 10^{-7}$ та $-0,8 \cdot 10^{-7}$ см³/г, відповідно, $T = 300$ К). Показано, що за низьких температур ($T = 80 \div 100$ К) електрони є основними носіями струму, а електропровідність здійснюється за стрибковим механізмом по локалізованих станах домішкової донорної зони, породженої дефектністю структури вихідного матеріалу. При підвищенні температури ($T > 100$ К) відбувається збільшення числа вільних електронів у результаті їхньої активації з рівня Фермі, розташованого у домішковій донорній зоні, в зону провідності, що супроводжується зменшенням значень питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС.

4. Представлено квантовохімічну модель будови отриманих термоелектричних матеріалів як для ідеальної моделі структури, так і з урахуванням виявлених дефектів. Отримані результати дозволили визначити підходи для створення нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними властивостями шляхом підбору легуючого компоненту в залежності від симетрії і заповнення зовнішніх електронних оболонок атомів вихідного матеріалу. Показано, що у даному класі матеріалів зона заборонених енергій утворюється у результаті розщеплення зовнішніх енергетичних рівнів *d*-електронів атомів двох перехідних металів (в інтервалах енергій $-3,0 \div -0,5$ eV та $0,5 \div 4,0$ eV) і спричинена локалізацією електронної густини навколо більш електронегативного атома (Ni, Fe,

Co, тощо). Розрахована ширина забороненої зони у вихідних матеріалах ZrNiSn, HfNiSn, TiNiSn, VFeSb та ZrCoSb становить $\varepsilon_g = 302, 282, 175, 152$ та 76 меВ, відповідно, та узгоджується з результатами електрофізичних досліджень.

5. Розраховано можливість створення нових термоелектричних матеріалів і концентраційні межі їхнього існування шляхом розрахунку ентальпії утворення ΔH_f та конфігураційної ентропії S_{cfg} як базових інтерметалідів ZrNiSn, HfNiSn, TiNiSn, VFeSb ($\Delta H_f = -650, -588, -520$ та -395 меВ/атом, відповідно) так і твердих розчинів на їхній основі. Встановлено, що ентальпійний фактор є визначальним при утворенні матеріалів $Zr_{1-x}R_xNiSn$ ($x_{max} \approx 0,35$), $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$ ($x_{max} = 0,2$) та $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ($x_{max} = 0,3$). Показано, що ентропійна складова термодинамічного потенціалу визначає стабільність матеріалів $Ti_{1-x}V_xNiSn$, $Ti_{1-x}R_xNiSn$, $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $TiNi_{1-x}Co_xSn$, $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $HfNiSn_{1-x}Sb_x$, $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ та $ZrNiSn_{1-x}In_x$.

6. Встановлено механізми електропровідності створених термоелектричних матеріалів. Показано, що за умови співпадіння знаків основних носіїв струму вихідного матеріалу та генерованих дефектів у створених матеріалах рівень Фермі зміщується у напрямку зони провідності, яку згодом перетинає ($x \geq 0,10$), а провідність змінюється від активаційної до металічної. Таке легування супроводжується збільшенням значень питомої електропровідності, зокрема для $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ та $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$ з $41,7$ до $714,3$ та $166,7$ (мОм м) $^{-1}$, відповідно; $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ з $5,1$ до $833,3$ (мОм м) $^{-1}$ та $Ti_{1-x}V_xNiSn$ з $20,0$ до $200,0$ (мОм м) $^{-1}$ за температури 300 К, при достатньо високих значеннях коефіцієнта термо-ЕРС, що забезпечує високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну. За відмінності знаків основних носіїв струму вихідного матеріалу та генерованих дефектів у створеному термоелектричному матеріалі рівень Фермі зміщується у напрямку валентної зони, що супроводжується зміною основних носіїв струму – від електронів до дірок та знаку коефіцієнта термо-ЕРС, зокрема для $Zr_{1-x}R_xNiSn$ (від -300 до 100 мкВ/К), $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ та $HfNi_{1-x}Co_xSn$ (від -370 до 75 та 100 мкВ/К, відповідно), $TiNi_{1-x}Co_xSn$ (від -280 до 225 мкВ/К), $V_{1-x}Ti_xFeSb$ (від -240 до 340 мкВ/К) за $T = 380$ К. Це дозволяє реалізувати на їхній основі термоелектроди обох знаків для термоелектричної термометрії.

7. Створені термоелектричні матеріали (за винятком легуваних «магнітними» РЗМ) характеризуються парамагнетизмом Паулі, в яких значення питомої магнітної сприйнятливості пропорційне густині електронних станів на рівні Фермі ($Zr_{1-x}R_xNiSn$ $\chi_{max} = 6,0 \cdot 10^{-7}$ см 3 /г, $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ $\chi_{max} = 6,0 \cdot 10^{-7}$ см 3 /г, $ZrNiSn_{1-x}In_x$ $\chi_{max} = 1,5 \cdot 10^{-7}$ см 3 /г, $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ $\chi_{max} = 0,9 \cdot 10^{-7}$ см 3 /г, $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ $\chi_{max} = 4,0 \cdot 10^{-7}$ см 3 /г, $Ti_{1-x}R_xNiSn$ $\chi_{max} = 6,0 \cdot 10^{-7}$ см 3 /г, $HfNi_{1-x}Co_xSn$ $\chi_{max} = 5,7 \cdot 10^{-7}$ см 3 /г, $HfNi_{1-x}Rh_xSn$ $\chi_{max} = 1,1 \cdot 10^{-7}$ см 3 /г за температури 300 К). Даний результат використано як додатковий незалежний параметр при оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу.

8. Створено нові термоелектричні матеріали з покращеними функціональними властивостями для перетворення теплової енергії в електричну, зокрема $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ (значення термоелектричної добротності $ZT = 0,10$ (300 К)), $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ та $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$ (значення коефіцієнта термоелектричної потужності (Z^*) за температури 370 К становить 22 та 23 мкВК $^{-2}$ см $^{-1}$, відповідно), $HfNiSn_{1-x}Sb_x$

($Z^* = 24 \text{ мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$, $T = 380 \text{ K}$), $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ та $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ ($Z^* = 25 \text{ мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$ та $24 \text{ мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$, відповідно). На основі VFeSb , отримано термоелектричні матеріали електронного ($\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$, $x = 0,005$) та діркового ($\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$, $x = 0,1$) типів провідності, в яких значення Z^* становить 34 та 21 $\text{мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$, відповідно.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Монографії

1. Ромака В.А. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник // Львів, Видавництво Львівської політехніки, 2011. – 488с.
2. Ромака В.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів / В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник // Львів, Видавництво Львівської політехніки, 2015. – 224 с.

Статті у наукових фахових виданнях

3. Romaka V.A. Features of Electrical Conductivity in the n-ZrNiSn Intermetallic Semiconductor Heavily Doped with the In Acceptor Impurity / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, D. Fruchart, Yu.K. Gorelenko, V.F. Chekurin, A.M. Goryn // Semiconductors. – 2007. – Vol. 41, № 9. – P. 1041-1047.
4. Romaka L. Phase equilibria in Nd-Ni-Sn ternary system / L. Romaka, M. Konyk, V.V. Romaka, N. Melnychenko, P. Rogl // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 454. – P. 136-141.
5. Melnychenko-Koblyuk N. Interaction between components in Hf-Cu-Sb ternary system at 770 K / N. Melnychenko-Koblyuk, L. Romaka, L. Akselrud, V.V. Romaka, Yu. Stadnyk // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 461. – P. 147-149.
6. Romaka V.A. Mechanism of Local Amorphization of a Heavy Doped $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ Intermetallic Semiconductor / V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.G. Akselrud, V.V. Romaka, D. Fruchart, P. Rogl, V.N. Davydov, Yu.K. Gorelenko // Semiconductors. – 2008. – Vol. 42., № 7. – P. 753-760.
7. Romaka V.A. Features of the Structural, Electrokinetic, and Magnetic Properties of the Heavily Doped ZrNiSn Semiconductor: Dy Acceptor Impurity / V.A. Romaka, D. Fruchart, V.V. Romaka, E.K. Hlil, Yu.V. Stadnyk, Yu.K. Gorelenko, L.G. Akselrud // Semiconductors. – 2009. – Vol. 43. – No. 1. – P. 7-13.
8. Romaka V.A. Features of n-ZrNiSn intermetallic semiconductor heavily doped with the rare earth metals / V.A. Romaka, D. Fruchart, E.K. Hlil, R.E. Gladyshevskii, D. Gignoux, V.V. Romaka, B.S. Kuzhel, R.V. Krayvskii // Semiconductors. – 2010. – Vol. 44, № 3. – P. 293-302.
9. Stadnyk Yu. Crystal, electronic structure and electronic transport properties of the $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ ($x=0-0.10$) solid solutions / Yu. Stadnyk, A. Horyn', V.V. Romaka, Yu. Gorelenko, L.P. Romaka, E.K. Hlil, D. Fruchart // J. Sol. St. Chem. – 2010. – Vol. 183. – P. 3023-3028.
10. Romaka V.V. Crystallographic, magnetic and electrical characteristics of some $\text{R}_{5-x}\text{Ni}_{12}\text{Sn}_{24+x}$ intermetallics / V.V. Romaka, E.K. Hlil, L. Romaka, D. Gignoux, D. Fruchart, A. Horyn, S. Miraglia // J. Alloys Compd. – 2010. – Vol. 493. – P. 35-40.

- 11.** Romaka V.V. Pd_5Sn_7 – A novel binary stannide in Pd-Sn system / V.V. Romaka, A. Tkachuk, V.A. Romaka // *J. Alloys Compd.* – 2010. – Vol. 496. – P. 7-9.
- 12.** Romaka L. Interaction of the components in the Gd-Ni-Sn ternary system at 770 K / L. Romaka, V.V. Romaka, Yu. Stadnyk, P. Demchenko // *J. Alloys Compd.* – 2010. – Vol. 505. – P. 70-75.
- 13.** Romaka L. Peculiarity of component interaction in Er-Fe-Sn ternary system at 670 K and 770 K / L. Romaka, V.V. Romaka, P. Demchenko, R. Serkiz // *J. Alloys Compd.* – 2010. – Vol. 507. – P. 67-71.
- 14.** Stadnyk Yu.V. Structural and Thermoelectric Properties of $\text{Zr}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ Solid Solutions / Yu.V. Stadnyk, A.M. Goryn', V.V. Romaka, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, N.A. Mel'nichenko // *Inorg. Mater.* – 2011. – Vol. 47, № 6. – P. 637-644.
- 15.** Romaka V.A. Features of a priori Heavy Doping of the n -TiNiSn Intermetallic Semiconductor / V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, E.K. Hlil, Yu.V. Stadnyk, and S.M. Budgerak // *Semiconductors.* – 2011. – Vol. 45, № 7. – P. 850-856.
- 16.** Romaka V.V. Contribution to the investigation of the Lu-Ni-Sn system / V.V. Romaka, L.P. Romaka // *J. Alloys Compd.* – 2011. – Vol. 509. – P. 4530-4533.
- 17.** Romaka L. Peculiarities of component interaction in {Gd, Er}-V-Sn ternary systems at 870 K and crystal structure of RV_6Sn_6 stannides / L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, P. Demchenko, M. Stadnyshyn, M. Konyk // *J. Alloys Compd.* – 2011. – Vol. 509. – P. 8862-8869.
- 18.** Romaka V.V. Interaction of Vanadium with Iron and Antimony at 870 and 1070 K / V.V. Romaka, L. Romaka, Yu. Stadnyk, V. Gvozdet'skii, R. Gladyshevskii, N. Skryabina, N. Melnychenko, V. Hlukhyi, T. Fassler // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 2012(15). – P. 2588-2595.
- 19.** Romaka V.A. Features of conductivity of the intermetallic semiconductor n -ZrNiSn heavily doped with a Bi donor impurity / V.A. Romaka, P. Rogl, Yu.V. Stadnyk, E.K. Hlil, V.V. Romaka, A.M. Horyn // *Semiconductors.* – 2012. – Vol. 46, № 7. – P. 887-893.
- 20.** Romaka V.A. Features of Conduction Mechanisms of the n -HfNiSn Semiconductor Heavily Doped with the Co Acceptor Impurity / V.A. Romaka, P. Rogl, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, E.K. Hlil, V.Ya. Krayovskii, A.M. Horyn // *Semiconductors.* – 2012. – Vol. 46, № 9. – P. 1106-1113.
- 21.** Romaka L. Interaction of the components in Y-Ni-Sn ternary system at 770 K and 670 K / L. Romaka, Yu. Dovgalyuk, V.V. Romaka, I. Lototska, Yu. Stadnyk // *Intermetallics.* – (2012). – Vol. 29. – P. 116-122.
- 22.** Romaka V.V. Phase equilibria, formation, crystal and electronic structure of ternary compounds in Ti-Ni-Sn and Ti-Ni-Sb ternary systems / V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, N. Melnychenko, A. Grytsiv, M. Falmbigl, N. Skryabina // *J. Sol. St. Chem.* – 2013. Vol. 197. – P. 103-112.
- 23.** Romaka V.V. Peculiarities of structural disorder in Zr- and Hf-containing Heusler and half-Heusler stannides / V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovskii // *Intermetallics.* – 2013. – Vol. 35. – P. 45-52.
- 24.** Romaka V.A. Effect of accumulation of excess Ni atoms in the crystal structure of the intermetallic semiconductor n -ZrNiSn / V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, Yu.V.

- Stadnyk, E.K. Hlil, V.Ya. Krajovskii, A.M. Horyn. // Semiconductors. – 2013. – Vol. 47, № 7. – P. 892-898.
25. Romaka V.A. Features of conduction mechanisms in *n*-HfNiSn semiconductor heavily doped with a Rh acceptor impurity / V.A. Romaka, P. Rogl, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, E.K. Hlil, V.Ya. Krajovskii, A.M. Goryn // Semiconductors. – 2013. – Vol. 47, № 9. – P. 1145-1152.
26. Romaka V.A. Features of the Band Structure and Conduction Mechanisms in the *n*-HfNiSn Semiconductor Heavily Doped with Ru / V.A. Romaka, P. Rogl, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, R.O. Korzh, V.Ya. Krajovskii and A.M. Goryn // Semiconductors. – 2014. – Vol. 48, № 12. – P. 1545–1551.
27. Romaka V.V. Peculiarities of thermoelectric Half-Heusler Phase formation in Zr-Co-Sb ternary system / V.V. Romaka, L. Romaka, P. Rogl, Yu. Stadnyk, N. Melnychenko, R. Korzh, Z. Duriagina, A. Horyn // J. Alloys. Compd. – 2014. – Vol. 585. – P. 448-454.
28. Romaka L. Peculiarity of component interaction in Zr-Mn-{Sn, Sb} ternary systems / L. Romaka, A. Tkachuk, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, A. Horyn, R. Korzh // J. Alloys Compd. – 2014. – Vol. 611. – P. 401-409.
29. Konyk M. The V-Cu-Sb ternary system at 773 K: Crystal, band structure, and physical properties / M. Konyk, L. Romaka, P. Demchenko, V.V. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Horyn // J. Alloys Compd. – 2014. – Vol. 589. – P. 200-206.
30. Romaka V.A. Feature of band structure and conduction mechanisms of *n*-HfNiSn, heavily doped with Lu / V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, D. Kaczorowski, Yu.V. Stadnyk, R.O. Korzh, V.Ya. Krayovskyy, T.M. Kovbasyuk // Semiconductors. – 2015. – Vol. 49, № 3. – P. 290-297.
31. Romaka V.A. Mechanism of structural defects generation and peculiarities of band structure of HfNi_{1-x}Co_xSn semiconductor / V.A. Romaka, P. Rogl, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, I.M. Nakonechnyy, V.Ya. Krajovskii and A.M. Goryn Semiconductors. – 2015. – Vol. 49, № 8. – P. 998-1005.
32. Gürth M. On the constitution and thermodynamic modeling of the system Ti-Ni-Sn / M. Gürth, A. Grytsiv, J. Vrestal, V.V. Romaka, G. Giester, E. Bauer, P. Rogl // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – P. 92270-92291.
33. Gürth M. Thermoelectric high ZT half-Heusler alloys Ti_{1-x-y}Zr_xHf_yNiSn (0≤x≤1; 0≤y≤1) / M. Gürth, G. Rogl, V.V. Romaka, A. Grytsiv, E. Bauer, P. Rogl // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 104. – P. 210-222.
34. Ромака В.В. Особливості інтерметалічного напівпровідника *n*-ZrNiSn. I. Критерій розчинності атомів рідкісноземельних металів в *n*-ZrNiSn / В.В. Ромака, Р.Є. Гладішевський, Л.П. Ромака, Е.К. Хліл, Р.В. Крайовський, Ю.К. Гореленко // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2009. – Т. 10, № 2. – С. 360-366.
35. Ромака В.А. Особливості інтерметалічного напівпровідника *n*-ZrNiSn. II. Електрокінетичні та магнітні дослідження / В.А. Ромака, Р.Є. Гладішевський, Д. Фрушарт, В.В. Ромака, Д. Гігноукс, А.М. Горинь, Б.С. Кужель // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2009. – Т. 10, № 3. – С. 602-608.
36. Горинь А.М. Кристалічна, електронна структура та електрокінетичні властивості твердого розчину заміщення Zr_{1-x}Tm_xNiSn / А.М. Горинь, Ю.В. Стадник, В.В.

Ромака, П.К. Стародуб, Н.О. Мельниченко, Ю.К. Гореленко // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 359-364.

37. Ромака В.В. Структурні, енергетичні та електрокінетичні характеристики інтерметалічного напівпровідника n -TiNiSn, легованого V. II. Твердий розчин $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ / В.В. Ромака, П. Рогль, Л.П. Ромака, Е.К. Хліль, А.М. Горинь, С.М. Буджерак. // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2011. – Т. 12, № 4. – С. 995-1001.

38. Стадник Ю.В. Кристалічна та електронна структури твердого розчину заміщення $\text{Ti}_{1-x}\text{Dy}_x\text{NiSn}$ / Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, П. Рогль, Е.К. Хліль, В.В. Ромака, А.М. Горинь / Фіз. і хім. тв. тіла. – 2012. – Т. 13, № 1. – С. 180-184.

39. Ромака В.В. Дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик твердого розчину $\text{Zr}_{1+x}\text{Co}_{1-x}\text{Sb}$ / В.В. Ромака, П. Рогль, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, Р.О. Корж, В.Я. Крайовський, А.М. Горинь, О.І. Лах. // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2014. – Т. 15, № 3. – С. 563-568.

40. Ромака В.В. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$. II. Особливості кристалічної та електронної структур / В.В. Ромака, П. Рогль, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, Р.О. Корж, В.Я. Крайовський, Т.М. Ковбасюк, Н.В. Цигилик // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 335-340.

41. Ромака В.А. Дослідження термоелектричного матеріалу $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$. Особливості електронної та кристалічної структур / В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, А.Е. Лагун // Вісник НУ «Львівська Політехніка» Автоматика, вимірювання та керування. – 2007. – № 57. – С. 104-108.

42. Ромака В.А. Дослідження термоелектричного матеріалу $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$. Особливості електрокінетичних характеристик / В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, А.Е. Лагун // Міжвідомчий науково-технічний вісник «Вимірювальна техніка та метрологія». – 2007. – № 67. – С. 30-35.

43. Крайовський Р. Прогнозування термометричних характеристик $\text{Zr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{NiSn}$ на основі результатів розрахунку розподілу електронної густини / Р. Крайовський, В.В. Ромака // Вісник НУ «Львівська політехніка» Автоматика, вимірювання і керування. – 2010. – Випуск 665. – С. 69-74.

44. Ромака В.А. Прогнозування характеристик термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ / В.А. Ромака, Ю. Стадник, Р. Корж, В.В. Ромака, В. Крайовський // Міжвідомчий наук.-техн. вісник «Вимірювальна техніка та метрологія». – 2014. – №75. – С. 85-88.

Патенти України

45. Спосіб визначення меж розчинення одного з компонентів твердого розчину на основі сполук структурного типу MgAgAs : Патент № 42874 / Ромака В.В., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Гореленко Ю.К., Гладішевський Р.Є.; Україна. – Заяв. 25.02.2009; Опубл. 27.07.2009.

46. Матеріал для термопар та термоелементів: Патент № 44650 / Ромака В.В., Гладішевський Р.Є. Ромака Л.П., Кужель Б.С., Довгалюк Ю.М.; Україна. – Заяв. 30.04.2009; Опубл. 12.10.2009.

47. Ромака В.В., Стадник Ю.В., Горинь А.М., Гореленко Ю.К. Термоелектричний матеріал. Патент України на корисну модель № 50790. Опубл. 25.06.2010. Бюл. № 12.

48. Стадник Ю.В., Ромака В.В., Горинь А.М., Гореленко Ю.К. Матеріал для термоелементів. Патент України на корисну модель № 50791. Опубл. 25.06.2010. Бюл. № 12.
49. Ромака Л.П.; Стадник Ю.В., Горинь А.М., Ромака В.В. Матеріал для термопар. Патент України на корисну модель № 51070. Опубл. 25.06.2010. Бюл. № 12.
50. Ромака В.В., Стадник Ю.В., Ромака Л.П.; Горинь А.М., Матеріал для термопар. Патент України на корисну модель № 51071. Опубл. 25.06.2010. Бюл. № 12.
51. Горинь А.М., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Ромака В.В.; Термоелектричний сплав. Патент України на корисну модель № 52271. Опубл. 25.08.2010. Бюл. № 16.
52. Ромака В.В., Стадник Ю.В., Горинь А.М., Ромака Л.П.; Матеріал для термопар. Патент України на корисну модель № 52387. Опубл. 25.08.2010. Бюл. № 16.
53. Горинь А.М., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Ромака В.В.; Термоелектричний сплав. Патент України на корисну модель № 55945. Опубл. 27.12.2010. Бюл. № 24.
54. Ромака В.В., Стадник Ю.В., Горинь А.М., Ромака Л.П. Матеріал для термопар. Патент України на корисну модель № 57107. Опубл. 10.02.2011. Бюл. № 3.
55. Стадник Ю.В., Ромака В.В., Лах О.І., Ромака Л.П., Горинь А.М. Термоелектричний сплав. Патент України на корисну модель № 63821. Опубл. 25.10.2011. Бюл. № 20.
56. Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Лах О.І., Ромака В.В., Горинь А.М. Термоелектричний сплав. Патент України на корисну модель № 67866. Опубл. 12.03.2012. Бюл. № 5.
57. Стадник Ю.В., Ромака В.В., Горинь А.М., Ромака Л.П. Матеріал для термопар та термоелементів. Патент України на корисну модель № 74677. Опубл. 12.11.2012. Бюл. № 21.
58. Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Горинь А.М., Ромака В.В. Матеріал для термопар та термоелементів. Патент України на корисну модель № 78463. Опубл. 25.03.2013. Бюл. № 6.
59. Горинь А.М., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Ромака В.В., Корж Р.О. Термоелектричний сплав. Патент України на корисну модель № 93932. Опубл. 27.10.2014. Бюл. № 20.
60. Горинь А.М., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Ромака В.В., Корж Р.О. Термоелектричний матеріал. Патент України на корисну модель № 95784. Опубл. 12.01.2015. Бюл. № 1.
61. Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Горинь А.М., Ромака В.В. Сплав на основі сурми. Патент України на корисну модель № 99466. Опубл. 10.06.2015. Бюл. № 11.

АНОТАЦІЯ

Ромака В.В. Розвиток фізико-хімічних основ створення нових термоелектричних матеріалів з покращеними функціональними властивостями. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Київ, 2016.

Дисертація присвячена розвитку фізико-хімічних основ прогнозування та отримання нових термоелектричних матеріалів на базі інтерметалідів з покращеними функціональними властивостями, що започатковує новий напрямок наукових досліджень.

Розроблено фізико-хімічні основи створення нових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, які базуються на *запропонованому* способі оптимізації структури матеріалу. Показано, що у матеріалах ZrNiSn, HfNiSn, TiNiSn, VFeSb і ZrCoSb виникають дефекти донорної природи. Запропоновано механізм стабілізації термоелектричних характеристик вихідних матеріалів шляхом відповідного легування.

Спрогнозовано можливість створення нових термоелектричних матеріалів і визначення концентраційних меж їхнього існування шляхом розрахунку термодинамічних характеристик. Встановлено квантовохімічну модель будови отриманих термоелектричних матеріалів, що дозволило визначити підходи для створення нових термоелектричних матеріалів шляхом підбору легуючого компонента в залежності від симетрії і заповнення зовнішніх електронних оболонок атомів вихідного матеріалу.

Показано, що за умови співпадіння знаків основних носіїв струму вихідного матеріалу та генерованих дефектів у створених матеріалах підвищується ефективність перетворення теплової енергії в електричну, а за відмінності - отримано нові термоелектричні матеріали електронного та діркового типів провідності. Встановлено, що створені термоелектричні матеріали (за винятком легованих «магнітними» РЗМ) характеризуються парамагнетизмом Паулі.

Ключові слова: електронна структура, дефект, термо-ЕРС, електроопір, термоелектрична добротність.

АННОТАЦИЯ

Ромака В.В. Развитие физико-химических основ создания новых термоэлектрических материалов с улучшенными функциональными свойствами. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, Киев, 2016.

Диссертация посвящена развитию физико-химических основ прогнозирования и получения новых термоэлектрических материалов на базе интерметаллидов с улучшенными функциональными свойствами, что создает новое направление научных исследований.

Разработаны основы создания новых термоэлектрических материалов с высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую, которые базируются на предложенном способе оптимизации структуры материала. В основе способа лежит моделирование пространственного распределения атомов в структуре материала путем итерационного приближения рассчитанных энергетических характеристик для каждого варианта структуры с полученными экспериментально при исследованиях температурных и концентрационных

зависимостей коэффициента термо-ЭДС, удельного сопротивления и магнитной восприимчивости. Показано, что в материалах ZrNiSn, HfNiSn, TiNiSn имеет место частичное замещение атомов Zr/Hf/Ti атомами Ni в позиции 4a, а в материалах VFeSb и ZrCoSb возникают вакансии в позициях атомов Sb (4b) и Co (4c), соответственно. Это позволило установить механизмы их электропроводимости и объяснить причину нестабильности характеристик. Предложено механизм стабилизации термоэлектрических характеристик исходных материалов путем соответствующего легирования, которое «залечивает» структурные дефекты и обеспечивает воспроизводимость свойств материалов до температуры гомогенизирующего отжига.

Установлены механизмы электропроводимости и диамагнетизм исходных материалов ZrNiSn и HfNiSn. При низких температурах ($T = 80 \div 100$ K) электроны являются основными носителями тока, а электропроводимость происходит за прыжковым механизмом по локализованным состояниям примесной донорной зоны, порожденной дефектностью структуры исходного материала. При повышении температуры ($T > 100$ K) происходит увеличение числа свободных электронов как результат их активации с уровня Ферми, расположенного в примесной донорной зоне, в зону проводимости, что сопровождается уменьшением значений удельного сопротивления и коэффициента термо-ЭДС.

Спрогнозировано возможность создания новых термоэлектрических материалов и определения концентрационных границ их существования путем расчёта термодинамических характеристик – энтальпии и конфигурационной энтропии как исходных интерметаллидов ZrNiSn, HfNiSn, TiNiSn, VFeSb, так и твердых растворов на их основе. Показано, что энтальпийная составляющая является определяющей при создании материалов $Zr_{1-x}R_xNiSn$, $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$ и $V_{1-x}Ti_xFeSb$. Энтропийная составляющая термодинамического потенциала определяет стабильность материалов $Ti_{1-x}V_xNiSn$, $Ti_{1-x}R_xNiSn$, $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $TiNi_{1-x}Co_xSn$, $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $HfNiSn_{1-x}Sb_x$, $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ и $ZrNiSn_{1-x}In_x$.

Установлено квантовохимическую модель структуры полученных термоэлектрических материалов и показано, что в этом классе термоэлектрических материалов зона запрещенных энергий образуется в результате расщепления энергетических уровней *d*-электронов атомов двух переходных металлов и обусловлена локализацией электронной плотности вокруг более электроотрицательного атома (Ni, Fe, Co и т.п.). Полученные результаты позволили определить подходы для создания новых термоэлектрических материалов путем подбора легирующего компонента в зависимости от симметрии и заполнения внешних электронных оболочек атомов исходного материала.

Показано, что при условии совпадения знаков основных носителей тока исходного материала и генерированных дефектов в исследуемых материалах повышается эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую, а при их отличии получены новые термоэлектрические материалы электронного и дырочного типов проводимости, что позволяет реализовать на их основе термоэлектроды обоих знаков для термоэлектрической термометрии. Установлено, что созданные термоэлектрические материалы (за исключением легированных

«магнитными» редкоземельными металлами) характеризуются парамагнетизмом Паули, в которых значения удельной магнитной восприимчивости пропорциональны плотности электронных состояний на уровне Ферми. Этот результат использован в качестве дополнительного независимого параметра для оптимизации структуры и характеристик термоэлектрического материала.

Создано новые термоэлектрические материалы с улучшенными функциональными свойствами для преобразования тепловой энергии в электрическую: $(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$, $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$, $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$, $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ и $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$. На основе $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ получены термоэлектрические материалы как электронного ($x = 0,005$) так и дырочного ($x = 0,1$) типов, в которых значение коэффициента термоэлектрической мощности (Z^*) равно 34 и 21 $\text{мкВт}^{-2}\text{см}^{-1}$, соответственно. Также синтезированы новые материалы для создания ветвей термопар обоих знаков: $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$, $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ и $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$.

Ключевые слова: электронная структура, дефект, термо-ЭДС, электросопротивление, термоэлектрическая добротность.

ABSTRACT

Romaka V.V. Development of physicochemical basis of creation of new thermoelectric materials with improved functional properties. Manuscript.

Dissertation for the degree of doctor of technical sciences in specialty 05.02.01 – materials science. – Institute of Materials Problems by I.M. Francevych, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2016.

The dissertation is devoted to the development of physicochemical basis of prediction and obtaining of new thermoelectric materials based on intermetallics with improved functional properties and founds a new branch of scientific investigations.

The basis of development of new thermoelectric materials with high efficiency conversion of thermal heat into electrical current is based on the proposed method of structure optimization. It is shown that the materials ZrNiSn , HfNiSn , TiNiSn , VFeSb , and ZrCoSb are characterized by the defect structure. This allowed to explain their unstable characteristics. The mechanism for stabilization of thermoelectric properties of these materials is based on appropriate doping. The calculation of thermodynamic characteristics of new thermoelectric materials allowed to predict the possibility of their creation and to determine the concentration limits of their existence. The quantum chemical model of obtained thermoelectrical materials is established. It allows determining the ways of creation of new thermoelectric materials by selecting the proper dopant, depending on symmetry and configuration of the valence electronic shells of atoms in the initial material. It is shown that if signs of the main charge carriers are the same in the initial material and generated defects – the efficiency of the heat conversion is increasing. In the case of different signs it is possible to obtain new thermoelectric material of n - and p -type of conduction. The created thermoelectric materials (except doped with “magnetic” rare-earths) are Pauli paramagnets.

Keywords: electronic structure, defect, electromotive force, resistivity, thermoelectric figure of merit.