

УДК 538.915:537.312.6

**МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ  
ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ  $n$ -ZrNiSn**

В.Я. Крайовський

*Національний університет Львівська політехніка,  
вул. Ст. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна*

*Стаття присвячена розвитку наукових основ прогнозування та отримання нових термометричних матеріалів на базі  $n$ -ZrNiSn з покращеними метрологічними характеристиками. Розроблено основи створення нових термометричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Показано, що  $n$ -ZrNiSn характеризується дефектністю структури. Це дозволило встановити механізми їхньої електропровідності і пояснити причину нестабільності характеристик. Запропоновано механізм стабілізації термоелектричних характеристик матеріалів на основі  $n$ -ZrNiSn шляхом відповідного легування.*

**Ключові слова:** *електронна структура, дефект.*

**Постановка проблеми.** Аналіз проблеми температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні показав, що визначальним фактором є стабільність структури матеріалу чутливого елемента, яка у процесі експлуатації змінюється за рахунок рекристалізаційних процесів. Проблема розширення діапазону температурних вимірювань електрорезистивними та термоелектричними термометрами, підвищення їхньої чутливості, температурної та часової стабільності характеристик лежить у площині пошуку нових термометричних матеріалів чутливих елементів, які будуть задовольняти окресленим вимогам. А тому розвиток фізичних засад та принципів побудови чутливих елементів термоперетворювачів, реалізованих на основі напівпровідникового матеріалу  $n$ -ZrNiSn, зі стабільними та відтворюваними метрологічними характеристиками є актуальним як для розуміння природи фізичних процесів у термометричних матеріалах, так і для реалізації термоелементів.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** У роботі [1] показано, що інтерметаліний напівпровідник  $n$ -ZrNiSn володіє високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну у широкому температурному діапазоні (від гелієвих температур до  $\sim 1500$  К), однак термометричні характеристики матеріалу виявилися нестабільними при циклах нагрів-охолодження. Дослідження кінетичних характеристик  $n$ -ZrNiSn встановили [2], що електрони є основними носіями електрики, а у кристалічній структурі напівпровідника повинні існувати дефекти донорної природи невідомого походження.

Металографічні дослідження [3] з використанням електронного мікроскопового аналізу  $n$ -ZrNiSn показали, що його хімічний склад характеризується

відхиленням від еквіатомного, а моделювання кристалічної структури методом Рітвельда встановило, що такі відхилення пов'язані із утворенням статистичної суміш атомів Zr та Ni у позиції атомів Zr (4a). Результатом такого розупорядкування є виникнення дефектів донорної природи, які спричиняють нестабільність термометричних характеристик.

З метою дослідження механізму утворення структурних дефектів в *n*-ZrNiSn та їхнього впливу на часову та температурну стабільності термометричних характеристик, а також для прогнозування термоелектричних характеристик нових матеріалів здійснено розрахунок електронної структури напівпровідника. Проведено моделювання просторового розподілу атомів у структурі матеріалу шляхом ітераційного наближення розрахованих енергетичних характеристик, зокрема густини електронних станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ , ширини забороненої зони  $\epsilon_g$  тощо для різних варіантів моделі структури, з отриманими експериментально при вимірюванні температурних та концентраційних залежностей коефіцієнта термо-ЕРС та питомого електроопору [2, 3].

**Мета статті** – дослідити природу структурних дефектів термометричного матеріалу *n*-ZrNiSn та запропонувати на цій основі механізм стабілізації його термометричних характеристик.

**Методики дослідження.** Головними вимогами при виборі методів моделювання були точність, швидкість досягнення самоузгодження та можливість моделювання структури напівпровідникового матеріалу 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). Для розрахунків використовувалися значення постійної ґратки на *k*-сітці розміром  $10 \times 10 \times 10$  та тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [4]. Ширина енергетичного вікна, що охоплюється контуром, становить 16 еВ. Число значень енергії для розрахунку DOS становило 1000. Точність розрахунку положення рівня Фермі  $\epsilon_F$  становила  $\pm 8$  меВ.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Розрахунок густини електронних станів (метод ЕНТВ) *n*-ZrNiSn (рис. 1) показав, що основний вклад в густину станів вище рівня Фермі вносять атоми Zr, тоді як нижче – атоми Ni.

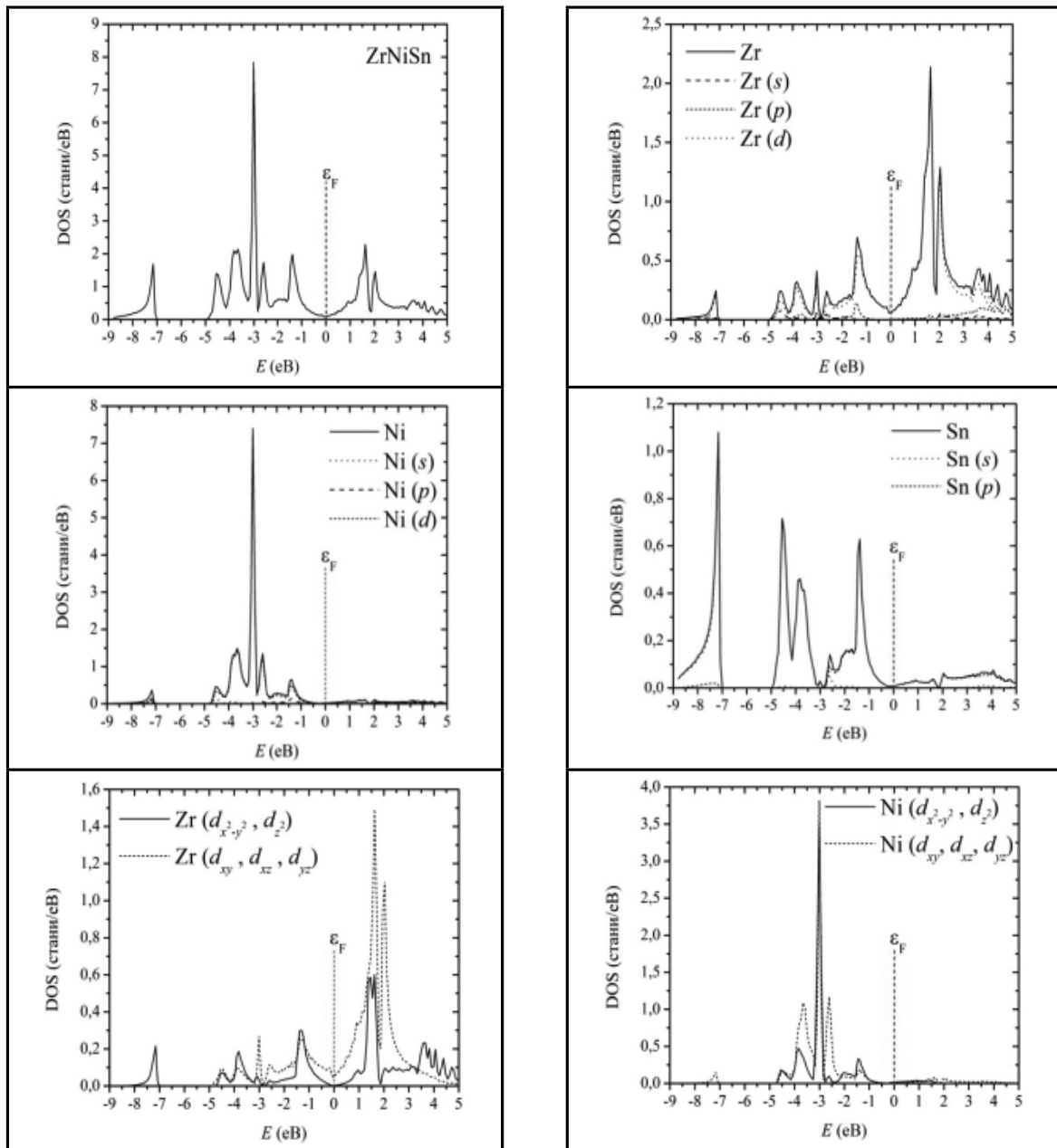


Рис. 1. Загальна та парціальні густини станів сполуки  $n$ -ZrNiSn (метод ЕНТВ)

Для атомів Zr найбільший внесок у густину станів дають  $d$ -стани, а внесок станів  $s$  і  $p$  є набагато меншим. Вклад  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  та  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  станів є різним, що зумовлено їх різною симетрією. Для атомів Ni, як і для Zr, основний внесок у загальну густину станів вносять  $d$ -стани, тоді як внесок  $s$  і  $p$  станів є незначним. У  $d$ -станах Ni також можна також виділити дві групи –  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  та  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  внески яких є різним. Внесок атомів Sn у загальну густину станів сполуки ZrNiSn є найменшим і викликаний  $s$ - та  $p$ -станами (внесок станів  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  є однаковим через їх еквівалентність по симетрії).

Таким чином, внесок  $s$ - та  $p$ -станів Zr та Ni у  $n$ -ZrNiSn є мінімальним, а наявність заборонної зони  $\epsilon_g$ , в якій знаходиться рівень Фермі  $\epsilon_F$ , однозначно

вказує на напівпровідникові властивості цього матеріалу. Варто зазначити, що схожі результати були отримані і при розрахунку іншими методами. Зокрема, аналіз зонного спектру (повнопотенціальний метод FP-LMTO) також вказав на існування забороненої зони шириною  $\sim 0,5$  eV (рис. 2а). Окрім того, 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  $-3,0 ? -0,5$  eV та  $0,5 ? 4,0$  (рис. 2б).

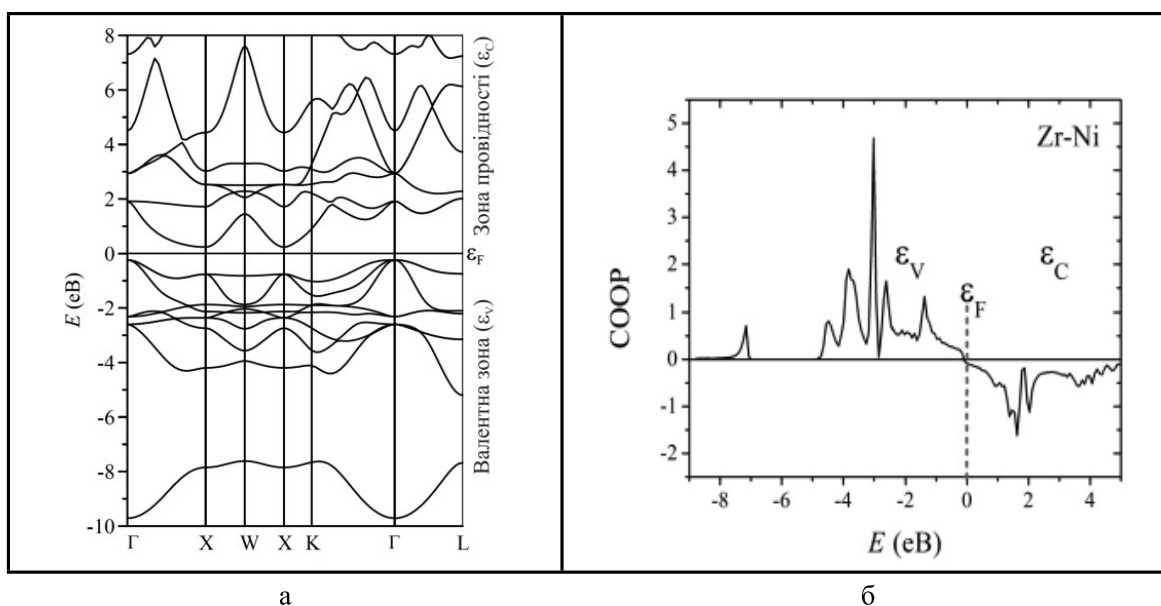


Рис. 2. Зонна структура (а) та заселеності атомних орбіталей COOP (б)  $n$ -ZrNiSn

Оскільки структурні дослідження [3]  $n$ -ZrNiSn підтвердила існування статистичної суміш атомів Zr та Ni у кристалографічній позиції атомів Zr (4а), а склад матеріалу описується формулою  $(Zr_{0,99}Ni_{0,01})NiSn$ , нами проведено розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) як для ідеальної структури напівпровідника, так і для випадку дефектів донорної природи у позиції атомів Zr (4а) (рис. 3).

Як видно з рис. 3, на відміну від моделі ідеальної структури, у якій рівень Фермі  $\epsilon_F$  розташовується в зоні провідності  $\epsilon_c$ , а ширина забороненої зони  $\epsilon_g$  становить 520 меВ (рис. 3а), у дефектній структурі рівень Фермі  $\epsilon_F$  розташовується в забороненій зоні, на відстані 95 меВ від краю зони провідності  $\epsilon_c$ , а ширина забороненої зони  $\epsilon_g$  складає 302 меВ (рис. 3б). Отримані результати узгоджуються з результатами кінетичних характеристик  $n$ -ZrNiSn [2, 3]: енергія активації з рівня Фермі  $\epsilon_F$  на рівень протікання зони провідності становить 97,5 меВ, а ширина забороненої зони  $\epsilon_g = 360$  меВ.

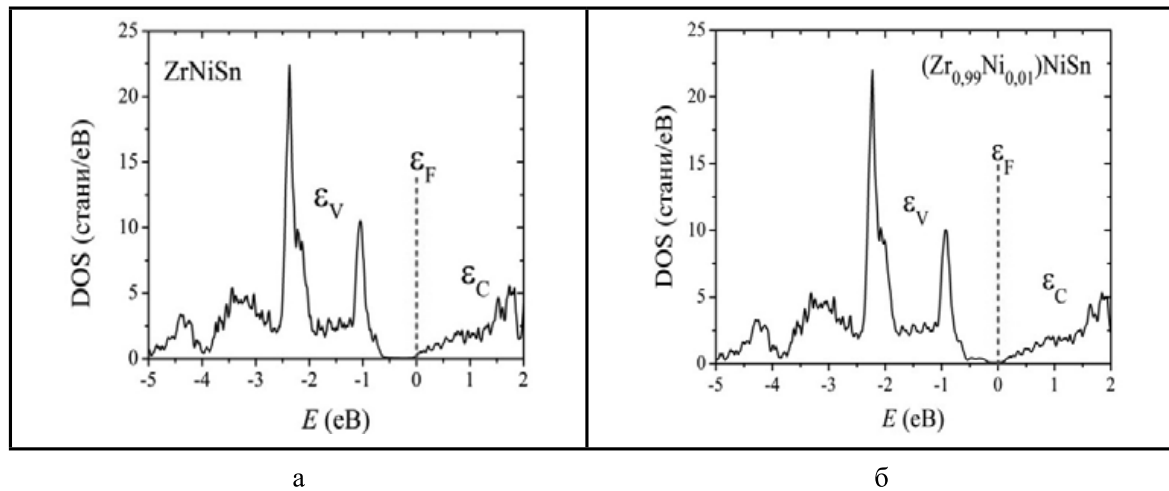


Рис. 3. Розподіл густини електронних станів (DOS) для ідеальної (а) та дефектної (б) моделей структури  $n$ -ZrNiSn

**Висновки.** Таким чином, шляхом моделювання електронної структури термометричного матеріалу  $n$ -ZrNiSn вперше встановлено, що його фізичні властивості, а також природа нестабільності термометричних характеристик пов'язана з структурними дефектами донорної природи, які утворюються у процесі синтезу термометричного матеріалу. Це, у свою чергу, підказує шлях до отримання термометричних матеріалів на основі  $n$ -ZrNiSn – легування напівпровідника атомами, які «залізкують» структурні дефектів у залежності від симетрії і заповнення зовнішніх електронних оболонок атомів термометричного матеріалу. Таке легування  $n$ -ZrNiSn дозволить створити нові термочутливі елементи з покращеними метрологічними характеристиками. Так, для отримання високих значень термоелектричної добротності у базовий матеріал вводилася донорна домішка, а для отримання матеріалу з протилежними знаками коефіцієнта термо-ерс – акцепторна.

#### Список використаних джерел

1. Hohl H. Efficient dopants for ZrNiSn-based thermoelectric materials / H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher // J. Phys. Condens. Matter. – 1999. – Vol. 11. – P. 1697-1709.
2. Uher C. Transport properties of pure and doped MNiSn (M = Zr, Hf) / C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59. – P. 8615-8624.
3. 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. Krayovskyy // Intermetallics. – 2013. – Vol. 35. – P. 45-52.
4. Moruzzi V.L. Calculated electronic properties of metals / V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams // NY, Pergamon Press, 1978, 348 p.

#### References

1. Hohl H. (1999). Efficient dopants for ZrNiSn-based thermoelectric materials / H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher // J. Phys. Condens. Matter. — Vol. 11. – P. 1697-1709. (in English)

2. Uher C. (1999). Transport properties of pure and doped MNiSn (M = Zr, Hf) / C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner // Phys. Rev. B. — Vol. 59. — P. 8615-8624. (in English)
3. Romaka V.V. (2013). 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. Krayovskyy // Intermetallics. — Vol. 35. — P. 45-52. (in English)
4. Moruzzi V.L. (1978). Calculated electronic properties of metals / V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams // NY, Pergamon Press, 348 p. (in English)

## DESIGN OF ELECTRONIC STRUCTURE OF *n*-ZrNiSn THERMOMETRIC MATERIAL

V. Ya. Krayovskyy

*Lviv Polytechnic National University,  
12, Bandera St., Lviv, 79005, Ukraine  
vkrayovskyy@ukr.net*

*The article is devoted to the development of scientific basis of prediction and obtaining of new thermoelectric materials based on *n*-ZrNiSn with improved metrological characteristics. The bases of development of new thermoelectric materials with high efficiency conversion of thermal heat into electrical current have been developed. It is shown that the *n*-ZrNiSn is characterized by the defect structure. This allowed to define the mechanisms of electrical conductivity and to explain their unstable characteristics. The mechanism for the stabilization of thermoelectric properties of these materials based *n*-ZrNiSn on appropriate doping has been suggested.*

**Keywords:** *electronic structure, defect.*

*Стаття надійшла до редакції 25.04.2016.*

*Received 25.04.2016.*