

УДК 538.915:537.312.6

**МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ
ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$**

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 $n\text{-HfNiSn}$ з покращеними метрологічними характеристиками. Виявлено механізми одночасного генерування у матеріалі $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ дефектів акцепторної та донорної природи, які визначають його механізми електропровідності, прогнозовані розрахунками електронної структури, що дозволяє прогнозувати та отримувати нові термометричні матеріали.

Ключові слова: електронна структура, дефект.

Постановка проблеми. Цікавість до термометричних матеріалів на основі напівпровідників $n\text{-ZrNiSn}$, $n\text{-HfNiSn}$ та $n\text{-TiNiSn}$ зумовлена одночасно високими значеннями коефіцієнта термо-ерс та електропровідності, що забезпечує високі значення опору та термо-ерс і робить дані матеріали одними з найбільш досліджуваних. Процес оптимізації параметрів матеріалів залежить від низки чинників, зокрема, концентрації носіїв струму, механізмів розсіювання, теплопровідності тощо, а одним із способів оптимізації є легування напівпровідника донорними і/або акцепторними домішками.

Дослідження впливу легуючої домішки Lu на зміну кристалічної структури, розподілу густини електронних станів (DOS), електрокінетичні, магнітні та енергетичні характеристики $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ дозволить виявити особливості механізмів електропровідності та виробити шляхи оптимізації параметрів матеріалу для отримання високих значень опору та термо-ерс.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У роботі [1] показано, що напівпровідник $n\text{-HfNiSn}$ володіє високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну у широкому температурному діапазоні, однак термометричні характеристики є нестабільними при циклах нагрів-охолодження. Причиною нестабільності є невпорядкованість кристалічної структури $n\text{-HfNiSn}$ [2], суть якої полягає у частковому, до ~1%, зайнятті атомами Ni ($3d^84s^2$) позиції 4a атомів Hf ($5d^26s^2$), що породжує структурні дефекти донорної природи, а електрони є основними носіями електрики.

Автори роботи [3] показали, що введення у структуру $n\text{-HfNiSn}$ атомів Lu упорядковує кристалічну структуру $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$. У свою чергу, процес упорядкування структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, окрім структурних особливостей, повинен суттєво перерозподілити густину електронних станів DOS, що вищначає механізми електропровідності термометричного матеріалу. Так, процес легування та упорядкування структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ супроводжується, з одного боку,

зменшенням числа донорів оскільки атоми Ni покидають позицію атомів Hf («заліковування» структурних дефектів донорної природи). З іншого боку, оскільки Lu ($5d^16s^2$) володіє на один $5d$ -електрон менше, ніж атом Hf, то таке легування генерує структурні дефекти акцепторної природи.

Мета статті – дослідити природу структурних дефектів $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ шляхом моделювання електронної структури та співставлення її параметрів з такими, отриманими у результаті експериментальних досліджень, що дозволить виявити особливості механізмів електропровідності матеріалу.

Методики дослідження. Розрахунки електронної структури проводились методом функцій Гріна (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA). 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 ϵ_F становила ± 8 меВ.

Виклад основного матеріалу дослідження. Для прогнозування поведінки рівня Фермі, ширини забороненої зони та кінетичних характеристик $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ проведено розрахунок густини електронних станів (DOS) (рис. 1). Беручи до уваги результати структурних досліджень [3], що уведення у сполуку HfNiSn атомів Lu упорядковує її кристалічну структуру, розрахунок DOS проведено для випадку упорядкованого варіанту структури.

Як показано у роботі [3], уведення атомів Lu у структуру HfNiSn супроводжується генеруванням акцепторів. У такому разі, легування напівпровідника n -HfNiSn найменшими концентраціями акцепторів очікувано буде супроводжуватися збільшенням ступеню компенсації напівпровідника.

З рис. 1 видно, що при уведенні в n -HfNiSn найменших концентрацій акцепторів Lu рівень Фермі дрейфує від зони провідності, на відстані ~ 81.3 меВ від якої він розташовувався [2], до середини забороненої зони (на рис. 1), а далі і до валентної зони, яку перетне при певних концентраціях Lu. При цьому зміниться тип провідності, а основними носіями струму стають дірки. У такому разі подальше легування напівпровідника тепер p -типу провідності акцепторами повинно супроводжуватися зменшенням ступеню компенсації.

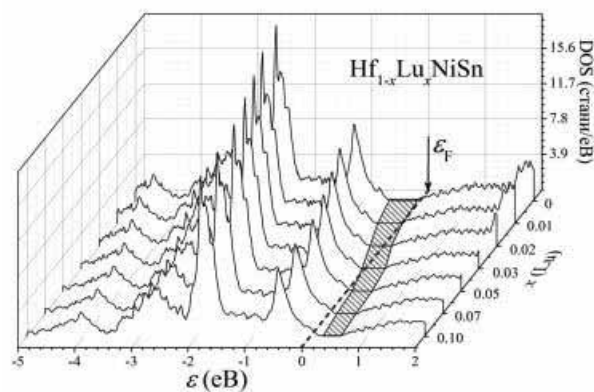


Рис. 1. Моделювання зміни густини електронних станів DOS $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$

Окрім дрейфу, викликаного зміною ступеню компенсації, також має місце зменшення ширини забороненої зони (рис. 2а). Легування n -HfNiSn акцепторами зменшує густину станів на рівні Фермі, а мінімум залежності $g(\varepsilon_F)$ (рис. 2б, крива 2) відповідає перетину рівнем Фермі середини забороненої зони напівпровідника. При концентраціях Lu, коли перетне середину і наблизиться до валентної зони, значення $g(\varepsilon_F)$ будуть наростати.

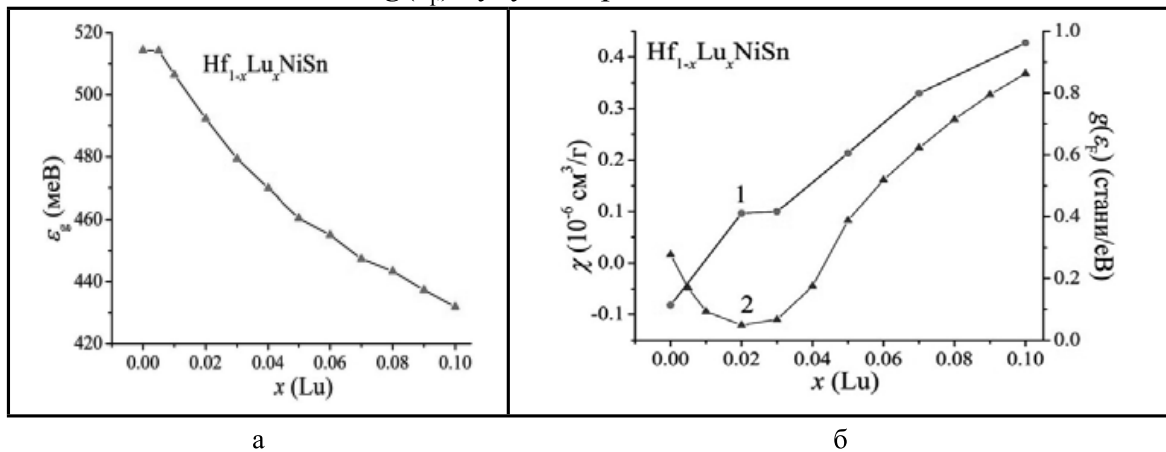


Рис. 2. Моделювання зміни значень ширини забороненої зони (а) та зміна значень магнітної сприйнятливості χ (крива 1) і розрахованих значень густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ (крива 2) Hf_{1-x}Lu_xNiSn

Результати розрахунків зміни значень DOS і, зокрема, густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$, узгоджуються з результатами вимірювань магнітної сприйнятливості χ Hf_{1-x}Lu_xNiSn [3] (рис. 2б, крива 1). Дослідження показали [3], що Hf_{1-x}Lu_xNiSn, $x > 0,01$, є парамагнетиками Паулі, в якого магнітна сприйнятливість визначається електронним газом і пропорційна $g(\varepsilon_F)$.

Розрахувавши електронну структуру термоелектричних матеріалів Hf_{1-x}Lu_xNiSn, було отримано механізм прогнозування кінетичних характеристик, зокрема, коефіцієнта термо-ерс, питомого опору тощо. Розрахунок значень коефіцієнта термо-ЕРС α проводився за формулою:

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{d}{d\varepsilon} \hbar g(\varepsilon_F) \right),$$

де $g(\varepsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі. На рис. 3, як приклад, показана зміна значень коефіцієнта термо-ерс Hf_{1-x}Lu_xNiSn при різних температурах. Змінюючи концентрацію атомів Lu можемо цілеспрямовано отримати у термоелектричному матеріалі високі як додатні, так і від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс, що дає можливість отримати вітки термопар.

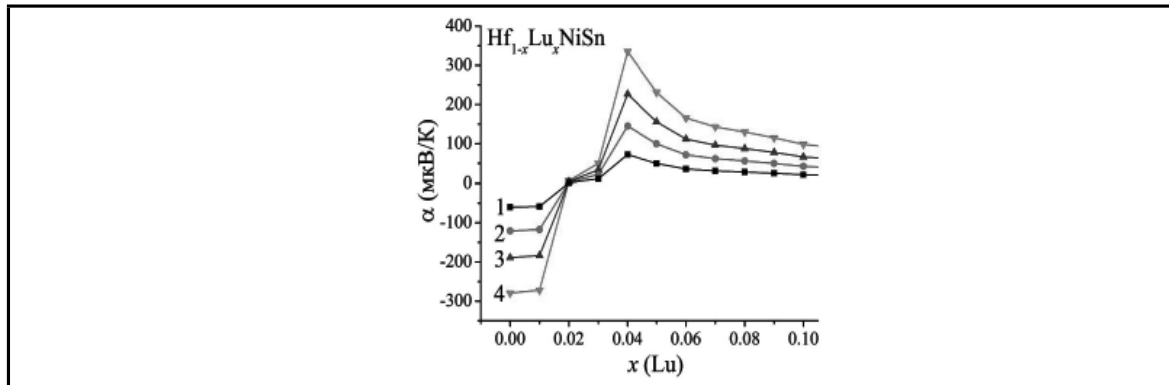


Рис. 3. Моделювання зміни значень коефіцієнта термо-ерс α $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Таким чином, результати розрахунку DOS $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ показують акцепторну природу дефектів, однак експериментальні дослідження [3] свідчать про наявність у кристалі, окрім акцепторів, донорів невідомої природи.

Для ідентифікації дефектів в $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ використаємо метод, запропонований у [3]. Шукалося таке просторове розташування атомів в елементарній комірці (або вакансії), коли розрахована швидкість та характер руху рівня Фермі узгоджується з експериментально отриманими числовими значеннями енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ (рис. 4а, крива 2). Розрахунки DOS проведені для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості позиції власними або чужими атомами.

Виявилось, що найбільш прийнятним є варіант, який передбачає появу вакансій у позиції Sn (4b). У цьому випадку формула сполуки зміниться: $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}_{1-y}$. Динаміка зміни концентрації вакансій у позиції 4b атомів Sn у $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}_{1-y}$ зображена на рис. 4б. Розрахована на цій основі швидкість руху у напрямі валентної зони показана на рис. 4а, крива 1, яка у межах похибки обчислень співпадає з результатами руху (рис. 4а, крива 2), отриманими з температурних залежностей питомого опору [3].

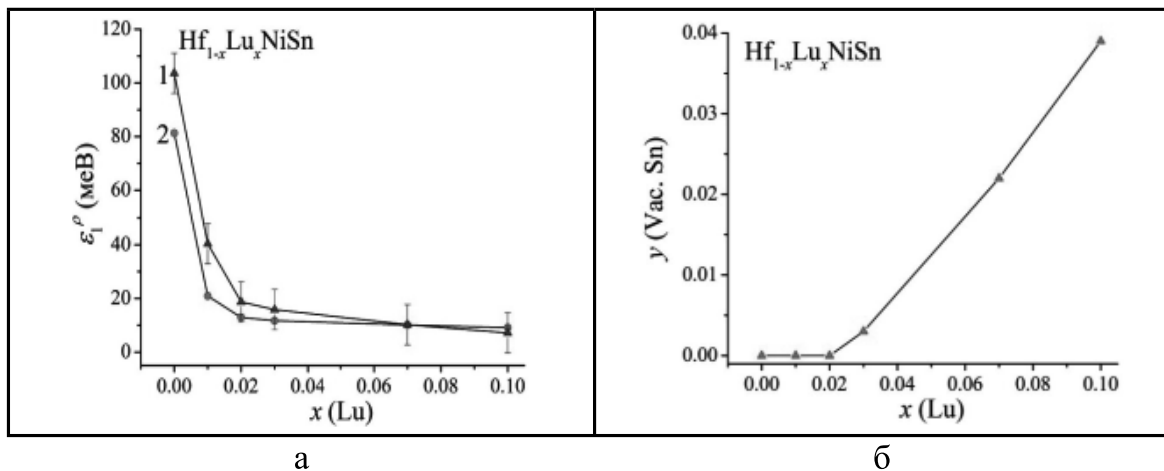


Рис. 4. Розрахована (1) і експериментально отримана (2) залежність енергії (а) та розрахована динаміка зміни концентрації вакансій у позиції Sn (б) в $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$

Висновки. Таким чином, шляхом моделювання електронної структури термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ вперше встановлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які змінюють ступінь компенсації термоелектричного матеріалу і визначають механізми електропровідності.

Список використаних джерел

1. Uher C. Transport properties of pure and doped MNiSn ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) / C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – P. 8615-8624.
2. 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.
3. Romaka V.A. Features of the Band Structure and Conduction Mechanisms of n - HfNiSn Semiconductor Heavily Lu-Doped / V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, D. Kaczorowski, Yu.V. Stadnyk, R.O. Korzh, V.Ya Krayovskyy and T.M. Kovbasyuk // *Semiconductors.* – 2015. – Vol. 49. – P. 290–297.
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. Uher C. (1999). Transport properties of pure and doped MNiSn ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) / C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner // *Phys. Rev. B.* — Vol. 59. – P. 8615-8624. (in English)
2. 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)
3. Romaka V.A. (2015). Features of the Band Structure and Conduction Mechanisms of n - HfNiSn Semiconductor Heavily Lu-Doped / V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, D. Kaczorowski, Yu.V. Stadnyk, R.O. Korzh, V.Ya Krayovskyy and T.M. Kovbasyuk // *Semiconductors.* — Vol. 49. – P. 290–297. (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 $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ THERMO-METRIC 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 $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ with improved metrological characteristics. The mechanism of simultaneous generation of defects

of donor and acceptor nature has been established. They change the compensation degree of semiconductor material and determine the mechanism of conduction, predicted from the electronic structure calculations of $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ and get new thermometric materials.

Keywords: *electronic structure, defect.*

Стаття надійшла до редакції 28.10.2016.

Received 28.10.2016.