

УДК 537.311.322

Моделювання структурних фазових переходів у напівгейслерових-гейслерових фазах

Ромака В. В.¹, к.х.н., ст.викл. каф. ІМПФСтадник Ю. В.², к.х.н., пров.н.с.Ромака Л. П.², к.х.н., пров.н.с.Стародуб П. К.², к.х.н., доц.¹ Національний університет «Львівська політехніка»

(вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна)

² Львівський національний університет ім. Івана Франка

(вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, 79005, Україна)

Більшість напівгейслерових фаз ($MM'X$) є вузькозонними напівпровідниками та перспективними термоелектричними матеріалами, тоді як гейслерові фази (MM'_2X) – типовими металами. Незважаючи на подібність кристалічних структур, у напівгейслерових фазах відсутній центр симетрії. Така особливість повинна впливати на електронну структуру та хімічні зв'язки у твердих розчинах між $MM'X$ та MM'_2X і нелінійну зміну параметрів елементарної комірки. В таких твердих розчинах зростання електропровідності при збереженні високих значень термо-ЕРС, особливо біля точки переходу діелектрик-метал, повинно підвищувати фактор термоелектричної потужності матеріалу. Розрахунки електронної структури відповідних твердих розчинів здійснені з використанням методу Корінгі-Кона-Ростокера у наближеннях когерентного потенціалу та локальної густини з параметризацією Janek-Moguzzi-Williams, використовуючи 1000 k -точок у зоні Бріллюена. Розрахунки було поділено на два етапи – 1) вільні кристалографічні позиції у $MM'X$ поступово заповнювалися атомами перехідного металу (M') до одержання повністю заповненої MM'_2X фази; 2) кристалографічна позиція атомів M' у гейслеровій фазі поступово заповнювалась вакансіями до одержання гіпотетичної напівгейслерової фази, яка б описувалась формулою $M(M'_{0.5}M'_{0.5})X$. Розрахунки показали, що у першому випадку відбувається немонотонна зміна профілю густини електронних станів, тоді як у другому випадку зміна була монотонною. Ширина забороненої зони нелінійно змінюється від складу і залежить від типу M компонента. Вона зникає при досягненні складу $MM'_{1.43}X$ (для твердого розчину $ZrNiSn-ZrNi_2Sn$) та $MM'_{1.14}X$ (для твердого розчину $TiNiSn-TiNi_2Sn$). Густина електронних станів на рівні Фермі також залежить від типу M компонента, проте у всіх випадках вона стрімко зростає після зникнення забороненої зони. З хімічної точки зору заповнення порожніх кристалографічних позицій у напівгейслеровій фазі атомами M' компонента поступово делокалізує s - та p - стани компонента X у валентній зоні і в такий спосіб зменшується ковалентна складова зв'язку між атомами M' та X . Гібридизація між цими двома компонентами раптово змінюється від тетраедричної (нецентросиметричної) – p -орбіталі X перекриваються з d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ орбіталями M' , до кубічної (центросиметричної) – s - та p -орбіталі X перекриваються з усіма d -орбіталями M' . Теоретичні розрахунки теплот утворення показали, що різниця між $MM'X$ і MM'_2X фазами є малою (наприклад, $\Delta H_f(ZrNiSn) = -208.18$ кДж/моль; $\Delta H_f(ZrNi_2Sn) = -183.56$ кДж/моль) і це пояснює складність синтезу чистих зразків твердих розчинів. Дослідження кристалічної структури показали нелінійну зміну параметрів елементарної комірки, а електрокінетичних властивостей – зростання фактору термоелектричної потужності на 10-15%.