

УДК 537.311.322

ПРОГНОЗУВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$

© Володимир Ромака¹, Юрій Стадник², Віталій Ромака¹, Роман Корж¹, Володимир Крайовський, 2014

¹Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна,

²Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна

Проведено розрахунок електронної структури та кінетичних характеристик термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ у діапазонах: $T = 80 \div 400 \text{ K}$, $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,01$) $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,10$). Показано, що характеристики матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ чутливі до зміни температури і він може бути основою для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів.

Проведен расчет электронной структуры и кинетических характеристик термометрического материала $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ в диапазонах: $T = 80 \div 400 \text{ K}$, $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,01$) $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,10$). Показано, что характеристики материала $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ чувствительны к изменению температуры и он может быть основой для изготовления чувствительных элементов термопреобразователей.

The $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ thermometric material was characterized by the electronic structure calculations and electron transport characteristics in the range: $T = 80 \div 400 \text{ K}$, $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.01$) $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.10$). The material is sensitive to the temperature change and could be used as the basis for the sensitive thermoelectric devices.

Вступ. У роботі [1] показано, що інтерметалічний напівпровідник $n\text{-HfNiSn}$ є одним з перспективних термометричних матеріалів для реалізації на його основі чутливих елементів термоперетворювачів. Оптимізація параметрів термометричних матеріалів для отримання максимальних змін з температурою значень питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС здійснюється сильним легуванням напівпровідника.

У роботі [2] встановлено механізм утворення структурних дефектів у напівпровіднику $n\text{-HfNiSn}$ та запропоновано підхід, який дає змогу стабілізувати просторове розташування атомів у напівпровідниковому матеріалі шляхом сильного його легування атомами перехідних металів. Зокрема, в [2] показано, що базовий напівпровідник $n\text{-HfNiSn}$ є структурно неупорядкованим, що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи. Суть неупорядкованості HfNiSn полягає у частковому, до ~ 1 ат. %, зайнятті атомами Ni ($3d^8 4s^2$) кристалографічної позиції $4a$ атомів Hf ($5d^2 6s^2$), що і є джерелом структурних дефектів донорної природи.

З іншого боку, відомо, що основою стабільності характеристик термометричного матеріалу, зокрема температурної та часової, є стабільність його електронної структури [3]. Своєю чергою, стабільність електронної структури визначається стабільністю просторо-

вого розташування атомів у кристалі. Інакше кажучи, така стабільність означає, що у кристалі у разі коливань температури та з часом не генеруються структурні або будь-які інші дефекти, які впливають на механізми провідності напівпровідникового матеріалу.

У запропонованій роботі наведено результати прогнозування кінетичних характеристик нового термометричного матеріалу, отриманого легуванням напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$ атомами рідкісноземельного металу Lu . На основі проведених досліджень ми покажемо, що $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ є перспективним термометричним матеріалом, а чутливі елементи термоперетворювачів електрорезистивних та термоелектричних термометрів, реалізовані на його основі, володітимуть високою чутливістю та відтворюваністю характеристик.

1. Методики досліджень. Досліджено кристалічну структуру, розподіл електронної густини (DOS), енергетичні та електрокінетичні характеристики $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, $x = 0 \div 0.10$. Зразки синтезовано в лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу отримано значення періодів кристалічної ґратки $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, $x = 0 \div 0.10$, та встановлено її параметри: координати атомів, теплові параметри, зайнятість кристалографічних позицій. Використовувалися масиви даних,

отримані методом порошку з покровою реєстрацією інтенсивності брегівських відбиттів (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання; $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$). Розрахунки, пов'язані з розшифруванням та уточненням кристалічної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, виконано з використанням програми Fullprof. Хімічний та фазовий склад зразків контролювалися за допомогою сканувального електронного мікроскопа (SEM, Zeiss Supra 55VP) та мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури проведено методом функцій Гріна (підхід Корінгі–Кона–Ростокера (KKR)) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) та плоских хвиль (FP-LAPW) у межах теорії функціонала густини (DFT) [4].

2. Дослідження кристалічної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$. Легування інтерметалічного напівпровідника n - HfNiSn атомами рідкісноземельного металу Lu ($5d^16s^2$) із заміщенням атомів Hf ($5d^26s^2$) генеруватиме у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, оскільки у атома Lu на один $5d$ -електрон менше, ніж у атома Hf. Окрім того, заміщення атомів меншого розміру Hf ($r_{\text{Hf}} = 0.158$ нм) атомами більшого розміру Lu ($r_{\text{Lu}} = 0.173$ нм) повинно призводити до монотонного збільшення значень періоду елементарної комірки $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, що підтверджується результатами експериментальних досліджень $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ (рис. 1). Своєю чергою, ступінь зайнятості позицій із атомів Hf(Lu) для $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, $x \geq 0.02$, становить 100%. Уточнення кристалічної структури показали, що дія атомів рідкісноземельного металу Lu призводить до упорядкованого розташування атомів у

вузлах елементарної комірки $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, що створює передумови для отримання матеріалу з однозначними та керованими характеристиками.

Звертаємо увагу на наявність двох лінійних ділянок на залежності $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$: $0 \leq x \leq 0.01$ та $x \geq 0.03$. Така, на перший погляд, незначна особливість у поведінці $a(x)$ характерна для всіх раніше досліджених споріднених твердих розчинів $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ [1] і слугувала додатковим підтвердженням правильності запропонованої нами моделі кристалічної структури напівпровідника. Справді, якщо у вихідній структурі HfNiSn позиції атомів Hf частково зайняті атомами меншого розміру Ni, то у разі легування напівпровідника атомами рідкісноземельного металу на ділянці $0 \leq x \leq 0.01$ відбувається витіснення атомів меншого розміру ($r_{\text{Ni}} = 0.124$ нм) атомами значно більшого розміру, зокрема Lu. За концентрацій домішки $x \geq 0,01$ всі атоми Ni будуть витіснені з позиції атомів Hf і спостерігатиметься заміщення сумірних за атомними радіусами атомів Hf на Lu. У такому разі амплітуда зміни періоду елементарної комірки $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ на ділянках $0 \leq x \leq 0.01$ та $x \geq 0.03$ буде різною; у першому випадку більшою, на що вказує більший кут нахилу залежності $a(x)$, а це можливо лише у разі часткової зайнятості позицій атомів Hf атомами меншого розміру Ni.

Отже, легування інтерметалічного напівпровідника n - HfNiSn атомами рідкісноземельного металу Lu із заміщенням атомів Hf супроводжується упорядкуванням його кристалічної структури, що робить її стійкою до температурних та часових змін. Це необхідна умова для можливого використання матеріалу для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів.

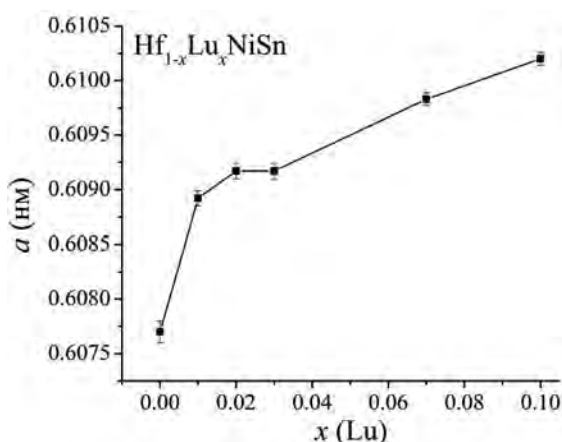


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$

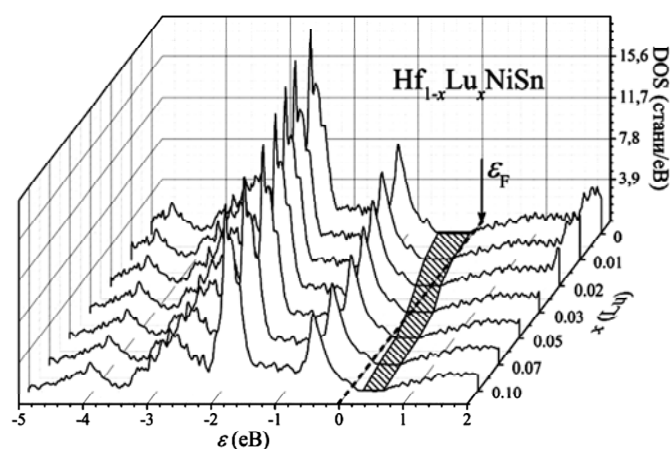


Рис. 2. Розподіл електронної густини DOS $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$

3. Розрахунок електронної структури $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$. Для прогнозування поведінки рівня Фермі (e_F), ширини забороненої зони (e_g), електрокінетичних та магнітних характеристик термометричного матеріалу $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ здійснено розрахунок розподілу електронної густини (DOS) (рис. 2). Оскільки структурні дослідження зразків $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $x = 0.01 \div 0.10$ показали, що у складах $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $x \geq 0.01$, всі атоми Ni покинуть позицію атома Hf. А це означає, що уведення у структуру сполуки $HfNiSn$ домішкових атомів Lu супроводжується одночасним зменшенням та ліквідацією структурних дефектів донорної природи (до $x \approx 0.01$) та збільшенням кількості структурних дефектів акцепторної природи ($0 < x \leq 0.10$). Оскільки домішка Lu упорядковує кристалічну структуру термометричного матеріалу, усі розрахунки його електронної структури виконано для випадку упорядкованої кристалічної структури $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$.

Заміщення атомів Hf на Lu у сполучі $HfNiSn$ принципово не змінює спостережуваної форми розподілу електронної густини відповідно до сильної гібридизації між усіма елементами (рис. 2). Відзначається збільшення «хвостів» зон неперервних енергій, що призводить до зменшення значень ефективної ширини забороненої зони (рис. 3) $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ ($e_g(x=0) = 514.4$ меВ, $e_g(x=0.03) = 479.4$ меВ та $e_g(x=0.10) = 431.9$ меВ).

Розрахунки показують, що легування напівпровідника електронного типу провідності n - $HfNiSn$ акцепторною домішкою Lu супроводжується дрейфом

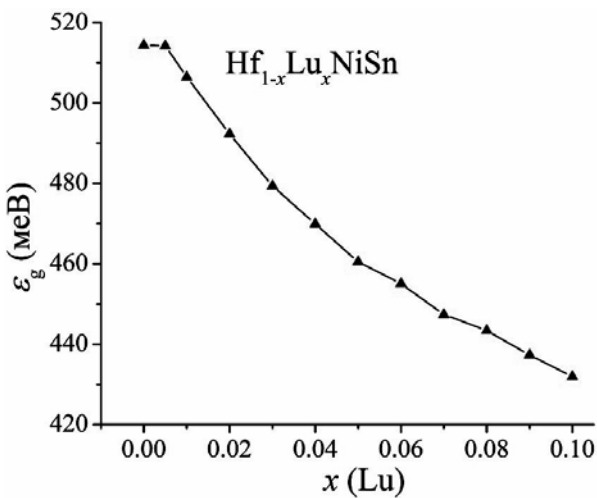


Рис. 3. Зміна значень ширини забороненої зони ϵ_g $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

рівня Фермі e_F у напрямі валентної зони (рис. 2). Якщо концентрації легуючої домішки атомів Lu незначні, то зростає ступінь компенсації напівпровідникового матеріалу. Якщо концентрації атомів Lu відповідають складам $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $x \approx 0.02$, рівень Фермі перетне середину забороненої зони, зміниться тип провідності матеріалу, а дірки стануть головними носіями електрики. Розрахунки показують (рис. 2), що за складів $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $x > 0.10$, рівень Фермі перетне рівень протікання валентної зони – реалізується перехід провідності діелектрик-метал [1].

Така прогнозована поведінка рівня Фермі, зумовлена упорядкуванням кристалічної структури термометричного матеріалу, дає змогу передбачувати механізми провідності та поведінку електрокінетичних характеристик напівпровідникового термометричного матеріалу $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$.

Розрахувавши електронну структуру термометричного матеріалу $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, отримали потужний механізм прогнозування його кінетичних характеристик, а також моделювання функцій перетворення термометричних характеристик первинних перетворювачів температури. Так, на основі формули (1) розраховано зміну значень коефіцієнта термо-ЕРС термометричного матеріалу $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ за різних температур, а розраховані залежності зображені на рис. 4.

$$a = \frac{2p^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{d}{de} \ln n(e_F) \right), \quad (1)$$

де $n(e_F)$ – густина станів на рівні Фермі, отримана із розрахунків електронної структури.

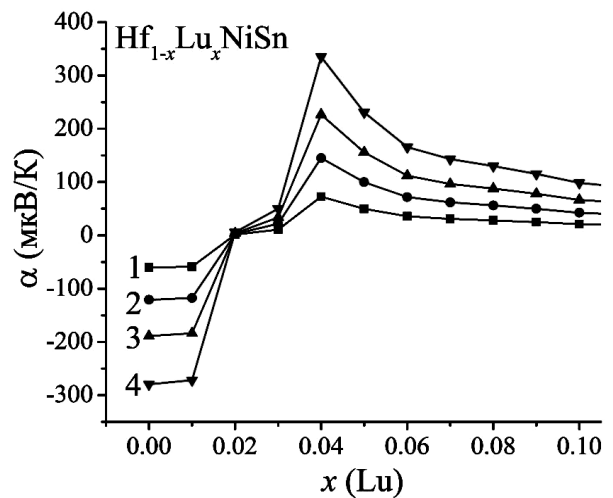


Рис. 4. Розрахована зміна значень коефіцієнта термо-ЕРС $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ за різних температур: 1 – $T = 80 K$; 2 – $T = 160 K$; 3 – $T = 250 K$; 4 – $T = 380 K$

Висновки. Отже, отриманий та досліджений термометричний матеріал $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ володіє як додатними, так і від'ємними значеннями коефіцієнта термо-ЕРС, що дає змогу реалізувати термоелектричну пару чутливого елемента термоелектричного перетворювача, яка не містить коштовних металів. Обидві її вітки виготовлено з нових термометричних матеріалів, що може забезпечити підвищення чутливості температурних вимірювань у 3–5 разів порівняно з відомими термоелектричними перетворювачами.

1. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та

застосування. – Л.: Вид-во Львівської політехніки, 2011. – 488 с. 2. Romaka V.V., Rogl P., Romaka L., Stadnyk Yu., Grytsiv A., Lakh O., Krayovsky V. Peculiarities of Structural disorder in Zr- and Hf-Containing Heusler and Half-heusler Stanides // Intermetallics. – 2013. – Vol. 35. – P. 45–52. 3. Геращенко О.А., Гордов А.Н., Еремьина А.К., Лях В.И., Луцук Я.Т., Пуцьло В.И., Стадник Б.И., Ярьшев Н.А. Температурные измерения. – К.: Наукова думка, 1989. – 704 с. 4. Schröter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52. – P. 188–209.

УДК 537.311.322

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$

© Володимир Ромака¹, Юрій Стадник², Роман Корж¹, Любов Ромака², Володимир Крайовський¹, 2014

¹Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна,

²Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна

Досліджено енергетичні, електрокінетичні та магнітні характеристики термометричного матеріалу $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ у діапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $N_A^Y \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) $\div 1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,10$) і напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кГс. Показано, що характеристики матеріалу $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ чутливі до зміни температури і він може бути основою для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів.

Исследованы энергетические, электрокинетические и магнитные характеристики термометрического материала $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ в диапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $N_A^Y \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) $\div 1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,10$) и напряженности магнитного поля $H \leq 10$ кГс. Показано, что характеристики материала $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ чувствительны к изменению температуры и он может быть основой для изготовления чувствительных элементов термопреобразователей.

The electron energy state, magnetic and transport characteristics of of thermometric materials $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ were investigated in the $T = 80 \div 400$ K temperature range and at charge carriers concentration from $N_A^Y \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,005$) $\div 1,9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,10$) and $H \leq 10$ kGs. The material $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ is sensitive to the temperature change and could be used as the basis for the sensitive thermoelectric devices.

Аналіз досліджень. У роботі [1] досліджено властивості кристалічної та електронної структур, а також здійснене прогнозування електрокінетичних характеристик інтерметалічного напівпровідника $n\text{-TiNiSn}$, сильнолегованого домішкою Y. Показано, що легування $n\text{-TiNiSn}$ супроводжується упорядкуванням його кристалічної структури, атоми домішки займають лише позиції атомів Ti, генеруючи у кристали

структурні дефекти акцепторної природи. Встановлено область існування твердого розчину $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$, залежності між концентрацією домішки та напрямом і швидкістю дрейфу рівня Фермі, переходом провідності діелектрик-метал. Так, уведення акцепторної домішки Y у кристалічну структуру $n\text{-TiNiSn}$ супроводжується перерозподілом електронної густини, монотонним рухом рівня Фермі від краю зони провідності до ва-