

УДК 537.311.322

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ © *Крайовський Володимир, 2016*

Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра інформаційно-вимірювальних технологій,

вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

Досліджено енергетичні, кінетичні та магнітні характеристики термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ у діапазонах $T = 80 \div 400$ К, $x = 0 \div 0.10$ за напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кГс. Показано, що характеристики $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ чутливі до зміни температури і він може бути основою для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термо-ЕРС.

Исследованы энергетические, кинетические и магнитные характеристики термометрического материала $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ в диапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $x = 0 \div 0.10$ при напряженности магнитного поля $H \leq 10$ кГс.

Показано, что характеристики $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ чувствительны к изменениям температуры и он может быть основой для изготовления чувствительных элементов термопреобразователей.

Ключевые слова: электронная структура, электросопротивление, коэффициент термо-ЭДС.

The electron energy state, magnetic and transport characteristics of of thermometric materials $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ were investigated in the $T = 80 \div 400$ K temperature range and at charge carriers concentration from $x = 0 \div 0.10$ and $H \leq 10$ kGs. The material $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ is sensitive to the temperature change and could be used as the basis for the sensitive thermoelectric devices. We investigated the crystal structure, electron density of states (DOS) and the kinetic and energy characteristics of n-HfNiSn heavily doped with the Er impurity. Samples were synthesized at the laboratory of the Institute of Physical Chemistry, Vienna University. The $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ crystal-lattice periods were determined by X-ray analysis with the use of the Full-prof software. We employed a data array obtained by the powder method using a Guinier-Huber image plate system. The chemical and phase compositions of the samples were determined using a Zeiss Supra 55VP scanning electron microscope and an EMPA energy dispersive X-ray analyzer. The electronic structure was calculated by the Korringa–Kohn–Rostoker (KKR) technique in the coherent potential approximation (CPA) and local density approximation (LDA), as well as the full-potential linearized plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT). In the calculations, we used experimental values of the lattice constant on a k grid $10 \times 10 \times 10$ in size and the Moruzzi–Janak–Williams exchange-correlation potential parametrization. The width of the contoured energy window was 16 eV. The number of energy values for DOS calculations was 1000.

To predict the behavior of the Fermi level, band gap, and electrokinetic characteristics of n-HfNiSn doped with Er atoms, the electron density distribution (DOS) was calculated. The calculated results pretending to be adequate to experimental studies should account for complete information on the semiconductor's crystalline structure. To obtain more accurate results, we calculated the DOS for almost all possible cases of the mutual substitution of atoms at sites of the HfNiSn unit cell. Shows the result most consistent with experimental data. It was found that the disordered structure $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$, $x = 0.01$, of the HfNiSn compound is most probable. We note that the same result was obtained from structural studies of HfNiSn. The partial (to 1 at %) substitution of Hf atoms with Ni atoms generates donor-type structural defects in the crystal, and the Fermi level is in the band gap which becomes narrower. It was also found that the minimum in the dependence of variations in the DOS at the Fermi level ($\text{DOSF}(x)$) for the disordered structure $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$ of the HfNiSn compound corresponds to the $(\text{Hf}_{0.99}\text{Ni}_{0.01})\text{NiSn}$ composition. In this semiconductor model, the Fermi level is in the band gap which is $\varepsilon_g \approx 282$ meV.

The same question arises when analyzing the behavior of the dependences $\varepsilon_g(x)$ and $\rho(x)$ in $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$. For example, the $\varepsilon_g(x)$ variation in the concentration range $0.02 \leq x \leq 0.10$ shows that the modulation amplitude of the continuous energy bands of $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ HDCSs increases. Indeed, the activation energies $\varepsilon_g(x)$ increase from $\varepsilon_g(x = 0.05) = 38.3$ meV to $\varepsilon_g(x = 0.07) = 59.2$ meV. As we already noted, such behavior is possible only when compensating electrons appear in the p-type semiconductor due to the ionization of donors whose appearance was not initially assumed. In $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$

samples, $x > 0.05$, the decrease in (x) indicates a decrease in the modulation amplitude of the continuous energy bands, which is possible only when the degree of compensation of $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ decreases due to a decrease or termination of the generation of donor-type structural defects. Thus, the initial assumption that $n\text{-ZrNiSn}$ doping with Er atoms by substituting Hf atoms is accompanied by the generation of only donor-type structural defects in the crystal does not allow consistent explanation of the behavior of the energy characteristics of $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ HDCS. The variations in the activation energy of hopping conduction (x) and the modulation amplitude of the continuous energy bands (x) unambiguously prove the existence of a donor source in $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$. Further, we will identify the possible mechanism for the appearance of donors.

The series of studies on the crystalline structure, energy spectrum, and electro-kinetic parameters of the $n\text{-HfNiSn}$ intermetallic semiconductor heavily doped with the Er impurity allowed determination of the variation in the degree of compensation of the semiconductor due to the generation of both structural defects of donor nature during the substitution of Hf atoms with Er atoms and defects of donor nature during the partial substitution of Ni sites with Sn atoms. The $n\text{-HfNiSn}$ crystalline structure is disordered, and the Hf site can be occupied by Ni to ~1 at %, which generates structural defects of donor nature in the semiconductor and explains the mechanism of its “a priori doping with donors”.

The mechanism of the degree of compensation of the semiconductor as the result of the crystal structure transformation during doping, leading to the generation of structural defects of donor nature was established. The results of the electronic structure calculation are in agreement with experimental data and the $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ semiconductor is a promising thermoelectric material. The results are discussed in the framework of the heavily doped and compensated semiconductor model by Shklovsky–Efros.

Key words: *electronic structure, resistivity, thermo-power coefficient.*

Вступ. Дослідження структурних, енергетичних, електрокінетичних та магнітних характеристик термометричних матеріалів $\text{Hf}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$, де $\text{R} = \text{Lu}, \text{Tm}, \text{Y}$ [1–3] дали змогу виявити особливості входження домішкових атомів рідкісноземельних металів (R) у структуру HfNiSn , що супроводжується генеруванням у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які визначають властивості термометричного матеріалу. Уведення у структуру HfNiSn атомів рідкісноземельних металів Lu ($5d^16s^2$) [1], Tm ($5d^06s^2$) [2] та Y ($4d^15s^2$) [3] заміщенням Hf генерує у позиції $4a$ $\text{Hf}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атоми Lu, Tm та Y мають менше $5d$ - та, відповідно, $4d$ -електронів, ніж атом Hf. При цьому відбувається упорядкування структури – атоми меншого розміру Ni покидають позицію Hf($4a$), а також спостерігається перекомпенсація $\text{Hf}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ і дірки стають основними носіями електрики.

У випадках термометричних матеріалів $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ та $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ дослідження виявили, поряд з генеруванням акцепторів, невідомий механізм генерування донорів, який передбачає появу вакансій у позиції Sn ($4b$), концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту Lu чи Tm. Зазначу, що структурні дослідження не виявили таких дефектів, бо їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівсь-

ких методів дослідження. Водночас у випадку $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ генерування донорів не виявлено [3].

Наявність у матриці матеріалу значної кількості заряджених центрів є причиною великомасштабних флуктуацій зон неперервних енергій [4]. У цій роботі досліджені механізми генерування заряджених центрів різної природи у термометричному матеріалі $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$, які спричиняють модуляцію зон неперервних енергій, а також встановлено їхній вплив на властивості матеріалу.

1. Методики дослідження. Зразки $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$, $x = 0\text{--}0.10$ синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету сплавлянням шихти компонентів у електродуговій печі в інертній атмосфері. Методом рентгеноструктурного аналізу отримано значення періодів кристалічної ґратки, а за допомогою програми Fullprof встановлено її параметри: координати атомів, теплові параметри, зайнятість кристалографічних позицій. Використано масиви даних рентгенівських відбиттів (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $\text{CuK}\alpha_1$). Хімічний та фазовий склад зразків контролювали з використанням сканувального електронного мікроскопа за допомогою мікрозондового аналізу на основі рентгенівської спектроскопії (Zeiss Supra 55VP, пакет програм INCA (Oxford Instruments)).

Стандартні відхилення не перевищували 1 ат. %. Розрахунки електронної структури виконували методом Корінгі–Кона–Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA). Для розрахунків використано експериментальні значення сталої кристалічної ґратки у k -сітці розмірами $10 \times 10 \times 10$ та тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi–Janak–Williams. Ширина енергетичного вікна під час розрахунку DOS становить 16 еВ, а точність розрахунку рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 8$ меВ для 1000 значень енергії. Вимірювалися температурні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термо-ЕРС (α) відносно міді зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ в інтервалі температур $T = 80\text{--}400$ К та $x = 0\text{--}0,10$.

2. Прогнозування характеристик термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$. Рентгенівський аналіз показав, що зразки $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ не містять слідів інших фаз, а уточнення структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ підтвердило результат [5] стосовно неупорядкованості структури HfNiSn . З іншого боку, уточнення структури також показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі структури та масиву брегівських відбить ($R_{\text{Br}} \approx 2,6\%$) отримано для моделі, в якій зайнятість позиції атомів Hf(Er) для $x \geq 0,01$ становить 100 %. Отже, структура $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$, як і у випадках $\text{Hf}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ [1–3], упорядкована. Упорядкування структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ робить її термічно стійкою до температури гомогенізувального відпалу 1600 К, створюючи передумови для отримання матеріалу зі стабільними характеристиками. Процес упорядкування

структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ перерозподіляє густину електронних станів. Якщо в HfNiSn є донори як результат витіснення до $\sim 1\%$ Hf атомами Ni [5], то упорядкування структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ зменшує кількість донорів, оскільки Ni покидає позицію Hf (4a). Оскільки Er ($5d^0 6s^2$) має на два $5d$ -електрони менше, ніж Hf, то заміщення Hf на Er також генерує акцептори.

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних характеристик термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ розраховано густину електронних станів (DOS) (рис. 1). Беручи до уваги результати структурних досліджень, згідно з якими $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ має упорядковану структуру, розрахунок DOS виконано для такого варіанта структури. З рис. 1 видно, що в разі уведення у n - HfNiSn найменшої концентрації акцепторів Er рівень Фермі ε_F (пунктирна лінія на рис. 1, а) рухається від зони провідності ε_C , на відстані $\sim 81,3$ меВ від якої він перебував [5], до середини забороненої зони ε_g (заштрихована ділянка на рис. 1, а), що збільшує ступінь компенсації $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ [6]. За концентрацій Er, коли рівень Фермі ε_F перетне середину забороненої зони ($x \approx 0,02$) і рухається до валентної зони ε_V , яку перетне за $x \approx 0,04$, зміниться тип провідності матеріалу, а основними носіями струму є дірки. Подальше легування p - $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$, $x \geq 0,02$, акцепторами зменшуватиме ступінь компенсації. Окрім дрейфу рівня Фермі ε_F , спричиненого зміною співвідношення кількості акцепторів та донорів, зменшується також ширина забороненої зони ε_g $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ від значень $\varepsilon_g(x=0) \approx 514$ меВ до значень $\varepsilon_g(x=0,10) \approx 438$ меВ.

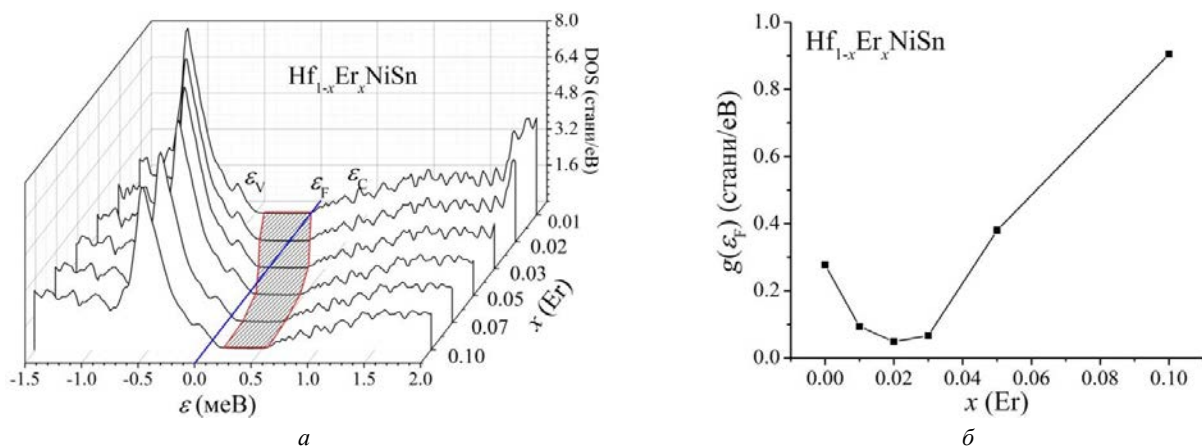
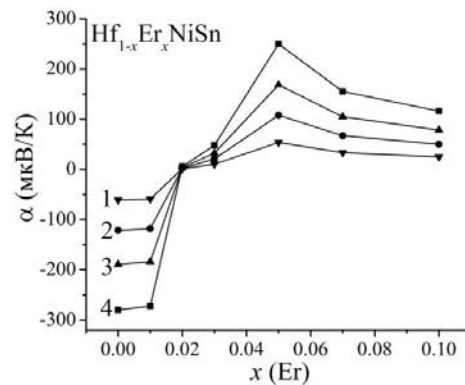


Рис. 1. Розрахунок густини електронних станів DOS (а) та густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ (б) для упорядкованого варіанта структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$

Fig. 1. The calculation of the electron density of states DOS (a) and density of states at the Fermi level $g(\varepsilon_F)$ option (b) for the orderly structure $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$

Рис. 2. Розрахунок зміни значень коефіцієнта термо-ЕРС для упорядкованого варіанта структури $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Fig. 2. Calculation of changes in values of the thermopower option for orderly structure $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ temperature for 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К



Прогнозована поведінка рівня Фермі ϵ_F супроводжується цікавою поведінкою густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ (рис. 1, б). Легування n - $HfNiSn$ акцепторною домішкою Er приводить до зменшення значень густини станів на рівні Фермі, а мінімум залежності $g(\epsilon_F)$ відповідає за $x \approx 0.025$ перетину рівнем Фермі ϵ_F середини забороненої зони ϵ_g $Hf_{1-x}Er_xNiSn$. За концентрацій Er , коли ϵ_F перетне середину забороненої зони і наблизиться до валентної зони ϵ_v , густина станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ збільшується. Розрахунок електронної структури $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ також дає змогу прогнозувати поведінку кінетичних характеристик термометричного матеріалу, зокрема, коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 2), питомого електроопору тощо.

Для розрахунку коефіцієнта термо-ЕРС α як робочу формулу використано співвідношення [6]:

$$a = \frac{2p^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{d}{de} \ln g(\epsilon_F) \right),$$

де $g(\epsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі. На рис. 2, як приклад, показано зміну значень коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(x, T)$ $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ за різних температур. Видно, що за різних концентрацій Er можна отримати у термоелектричному матеріалі високі додатні й від’ємні значення коефіцієнта термо-ЕРС та провідності, що є однією із умов отримання високих значень термоелектричної добротності [11].

Отже, результати розрахунку густини електронних станів $Hf_{1-x}Er_xNiSn$, виконані на основі структурних досліджень, підтверджують лише акцепторну природу генерованих у кристалі структурних дефектів. Результати досліджень кінетичних характеристик покажуть ступінь адекватності таких розрахунків реальним процесам у термометричному матеріалі.

3. Дослідження кінетичних та енергетичних характеристик $Hf_{1-x}Er_xNiSn$. Температурні та концентраційні залежності питомого опору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ наведено на рис. 3. Ці залежності є типовими для сильнолегованих та компенсованих напівпровідників з високо- та

низькотемпературними активаційними ділянками, вказуючи на кілька механізмів перенесення заряду [4]. Такими механізмами є, зокрема, стрибова провідність за енергетичними станами, близькими до рівня Фермі ϵ_F (низькі температури), та активація носіїв струму з рівня Фермі у зони неперервних енергій (високі температури). З високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ обчислено значення енергії активації ϵ_1^p з рівня Фермі ϵ_F у зони неперервних енергій, а з таких самих залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергії активації ϵ_1^a , яка є амплітудою модуляції зон неперервних енергій.

З рис. 3 видно невідповідність результатів розрахунків розподілу густини електронних станів DOS (рис. 1) експериментальним дослідженням. Так, наявність для всіх складів $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ на залежностях $\ln\rho(1/T)$ високотемпературних активаційних ділянок свідчить, що рівень Фермі ϵ_F розташовується у забороненій зоні, з якого відбувається активація носіїв струму, а це суперечить результатам розрахунків DOS, які прогнозували перетин рівнем Фермі ϵ_F валентної зони за концентрації Er $x \approx 0.04$.

Уведення у базовий матеріал n - $HfNiSn$ найменшої концентрації домішки Er заміщенням Hf супроводжується стрімким зменшенням значень питомого електроопору, наприклад, за 80 К, від $\rho(x=0) = 1029,1$ мкОм·м до $\rho(x=0.02) = 90,8$ мкОм·м. Якби концентрація уведених акцепторів була меншою або концентрація вільних електронів більшою, ми спостерігали би зростання значень $\rho(x)$ через зменшення кількості вільних електронів у матеріалі n -типу в разі легування акцепторами. Можна стверджувати, що концентрація генерованих акцепторів за концентрації Er ($x = 0.02$) занадто велика і ми перестрибуємо проміжок концентрацій, за яких рівень Фермі ϵ_F рухався би від зони провідності до середини забороненої зони, що супроводжувалося би збільшенням значень електроопору через зменшення густини станів на рівні Фермі ϵ_F (див. рис. 1, а). А так ми одразу отримуємо термометричний матеріал p -типу провідності.

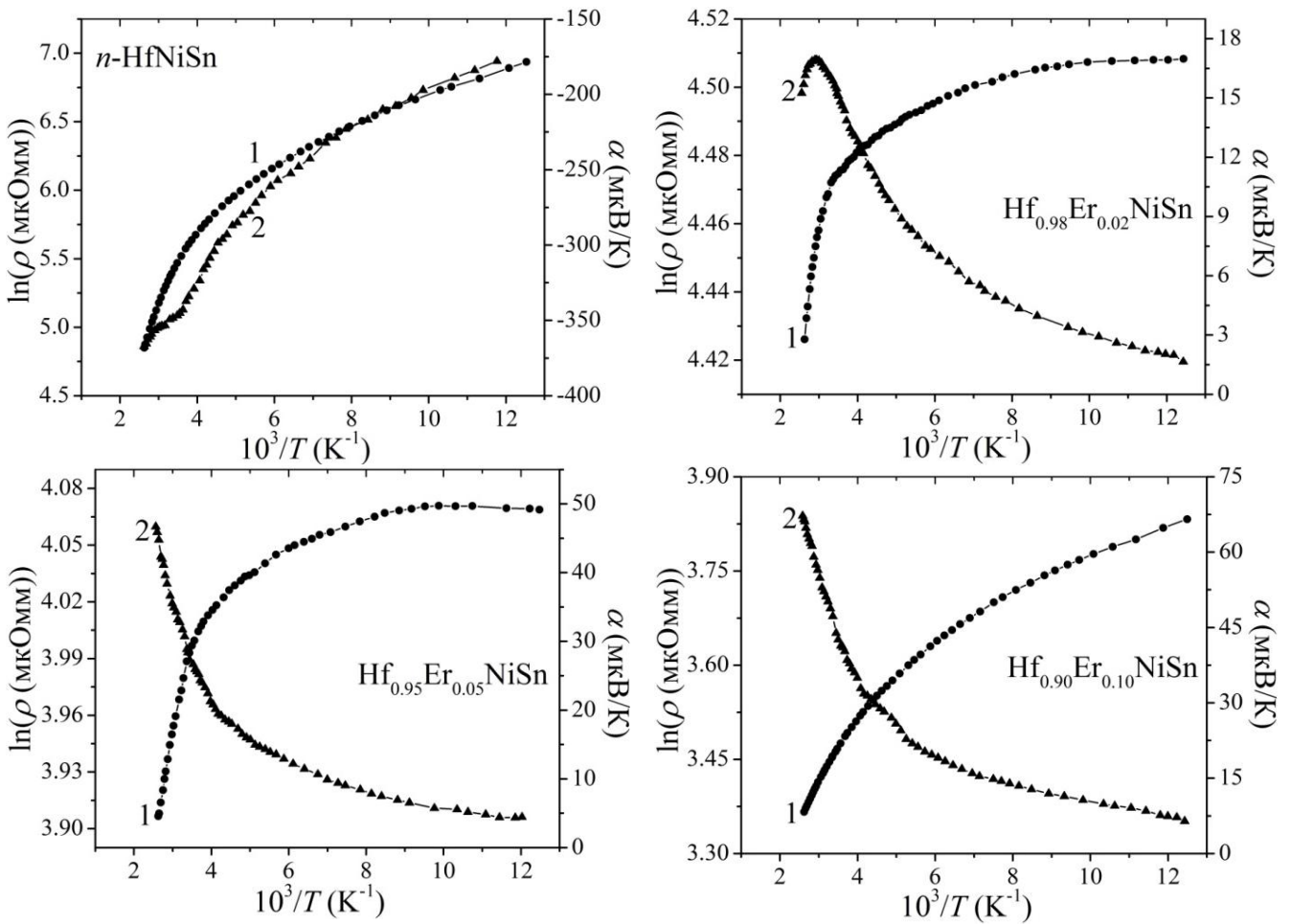


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ $Hf_{1-x}Er_xNiSn$

Fig. 3. Temperature dependence of electrical resistivity $\ln(\rho(1/T))$ and thermopower coefficient $\alpha(1/T)$ $Hf_{1-x}Er_xNiSn$

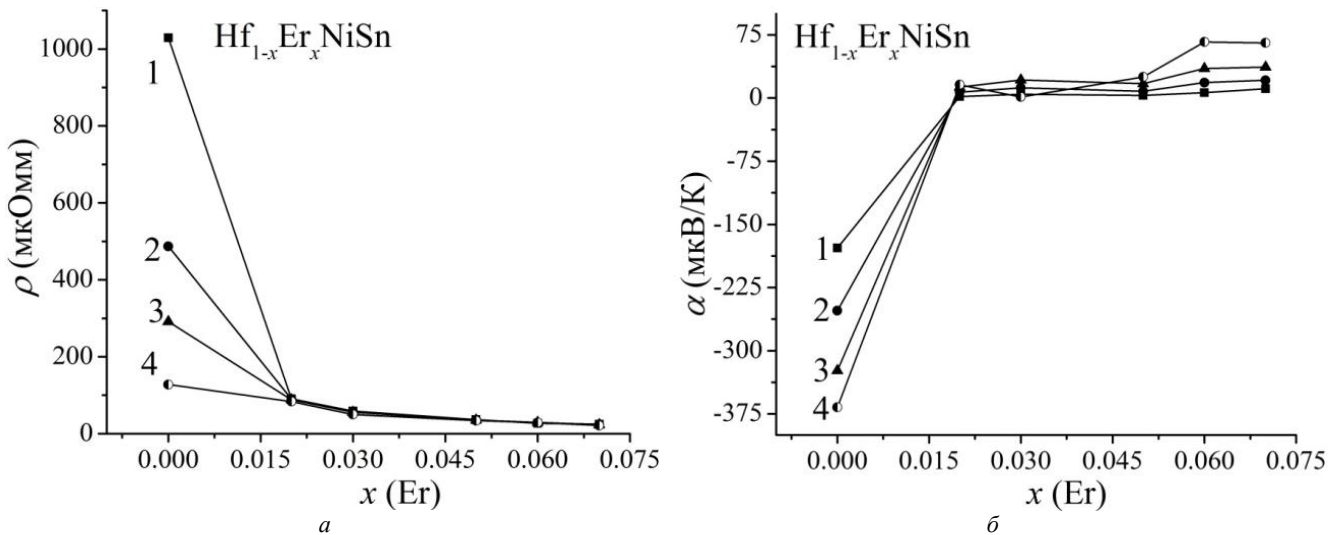


Рис. 4. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(x)$ (б) $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ за різних температур: 1 – $T=80$ K; 2 – $T=160$ K; 3 – $T=250$ K; 4 – $T=380$ K

Fig. 4. Change the values of electrical resistivity $\rho(x)$ (a) and thermopower coefficient $\alpha(x)$ (б) $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ at different temperatures: 1 – $T=80$ K; 2 – $T=160$ K; 3 – $T=250$ K; 4 – $T=380$ K

Цей висновок підтверджує характер зміни значень коефіцієнта термо-ЕРС $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ з температурою (рис. 3) та концентрацією (рис. 4, б). Від'ємні значення коефіцієнта термо-ЕРС базового матеріалу HfNiSn зрозумілі й пов'язані з "априорним легуванням" [4]. Своєю чергою, у зразку $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$, $x = 0.01$, концентрація акцепторної домішки Er мала би відповідати концентрації донорів у $n\text{-HfNiSn}$ [4], а у кристалі мав би реалізуватися стан, близький до повної компенсації, коли рівень Фермі ε_F розташується посередині ε_g . Додатні значення коефіцієнта термо-ЕРС $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$, $x = 0.01$, за всіх температур вказують (рис. 3, 4, б), що концентрація генерованих акцепторів переважає кількість донорів, зумовлених неупорядкованістю структури HfNiSn , тому рівень Фермі ε_F фіксується домішковою акцепторною зоною, а дірки є основними носіями струму. Така поведінка рівня Фермі ε_F передбачена розрахунками електронної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ і є наслідком появи у кристалі акцепторів. Зрозуміло, що у $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ за $x > 0.01$ значення коефіцієнта термо-ЕРС залишаються додатними, а основними носіями струму і надалі будуть вільні дірки.

Характер зміни енергетичних характеристик $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$, отриманих з температурних залежностей питомого опору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ (рис. 3), показує, що уведення Er у структуру базового матеріалу HfNiSn супроводжується, як і в [1, 2], генеруванням акцепторів та донорів (рис. 5). З рис. 5 видно, що найменші концентрації Er приводять до зменшення значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$. Нагадаємо, що значення енергії $\varepsilon_1^p(x)$ у HfNiSn відображає енергетичну щілину між положенням рівня Фермі ε_F та краєм зони провідності, а у випадку $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ – енергетичну щілину між положенням ε_F та краєм валентної зони. З рис. 5 видно, що швидкість руху рівня Фермі ε_F до краю валентної зони є різною на різних концентраційних ділянках: на ділянці $x = 0 \div 0,02$ швидкість руху $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 33$ меВ/ %Er, а на ділянці $x = 0,05 \div 0,07$ – $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 2.5$ меВ/ %Er. Оскільки концентрація атомів Er зростає за лінійним законом, то за таким самим законом у кристалі виникають структурні дефекти акцепторної природи. Виникає запитання: чому рівень Фермі ε_F не рухається до краю валентної зони за таким самим законом?

Оскільки положення рівня Фермі ε_F задає співвідношення донорів та акцепторів (ступінь компенсації), звідси впливає висновок, що у $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ генеруються не лише структурні дефекти акцепторної природи, але також і донори за невідомим механізмом, які "гальмують" рух рівня Фермі ε_F у напрямі

валентної зони. Вважаємо, що саме одночасне генерування акцепторів та донорів у $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ є причиною різної швидкості руху рівня Фермі ε_F до краю валентної зони. З іншого боку, одночасне генерування з різною швидкістю донорів та акцепторів буде супроводжуватися зміною ступеня компенсації, а також зміною амплітуди модуляції зон неперервних енергій $\varepsilon_1^a(x)$ за законом, що відображає співвідношення іонізованих акцепторів та донорів. На рис. 5 показана зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$, яка пропорційна до амплітуди модуляції зон неперервних енергій $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$. Бачимо, що у випадку HfNiSn амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^a(x=0)=50.9$ меВ, а додавання у напівпровідник тепер діркового типу провідності $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ акцепторної домішки Er зменшує ступінь компенсації, що знаходить відображення у зменшенні значень амплітуди модуляції від $\varepsilon_1^a(x=0.02) = 32$ меВ до $\varepsilon_1^a(x=0.07) = 16$ меВ. Як і у випадках уведення у сполуку HfNiSn домішкових атомів Lu [1] та Tm [2], можна припустити, що у $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ одночасно з акцепторами генеруються структурні дефекти донорної природи.

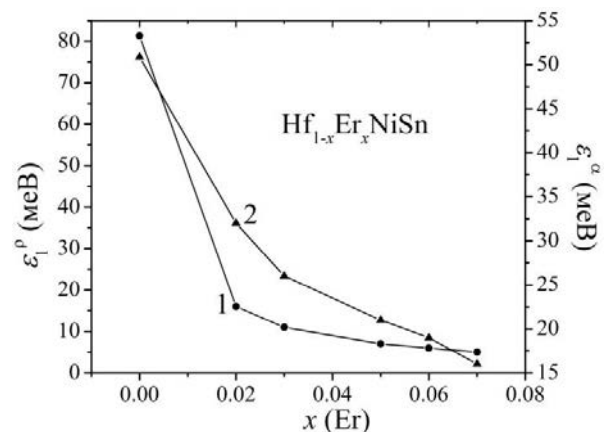


Рис. 5. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ (1) та $\varepsilon_1^a(x)$ (2) $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$

Fig. 5. Change the values of activation energy $\varepsilon_1^p(x)$ (1) and $\varepsilon_1^a(x)$ (2) $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$

Отже, результати кінетичних досліджень термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ вказують на складний механізм одночасного генерування акцепторів та донорів, які не ідентифіковані структурними дослідженнями, оскільки їхня концентрація – за межами точності рентгенівських методів.

4. Уточнення кристалічної та електронної структур $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$. Для ідентифікації таких дефектів, які визначають механізм електропровідності тер-

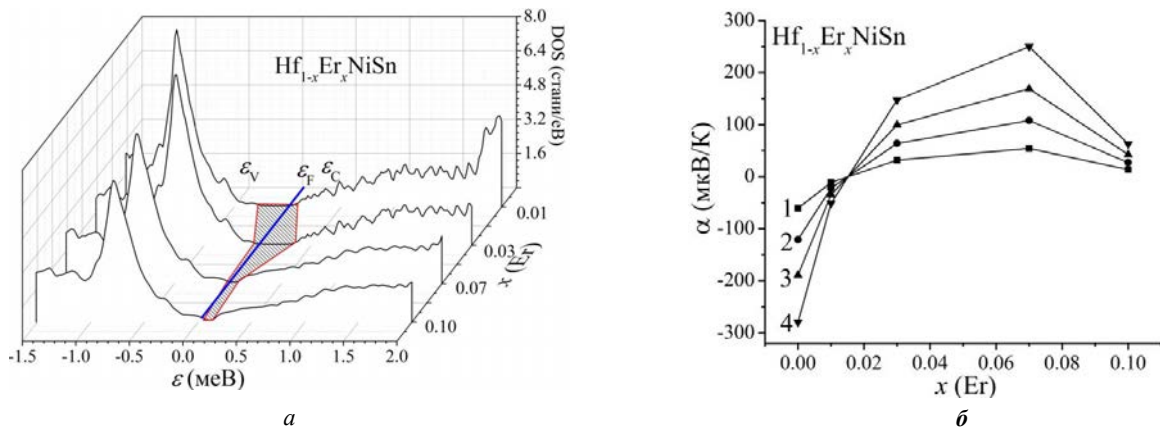


Рис. 6. Уточнений розрахунок густини електронних станів DOS (а) та коефіцієнта термо-ЕРС (б) $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ за температур: 1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 380 K

Fig. 6. The revised calculation of the electron density of states DOS (a) and thermoelectric coefficient (б) $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ temperature for 1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 380 K

моелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Er_xNiSn$, використано методику, запропоновану у [6]. Розраховувалася електронна структура $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ для різних варіантів і розташування атомів у вузлах елементарної комірки, і ступеня зайнятості кристалографічних позицій власними або чужими атомами. Швидкість руху рівня Фермі ε_F “прив’язували” до числових значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F на край валентної зони $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ і шукали ступінь компенсації, яка забезпечить експериментально встановлену швидкість руху рівня Фермі. Виявилось, що найприйнятнішим є варіант просторового розташування атомів в упорядкованій, однак сильно деформованій кристалічній структурі, який передбачає появу вакансій у позиції атомів Sn (4b), концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту атомів Er.

Отже, після введення домішкових атомів Er у структуру базового матеріалу $HfNiSn$ відбуваються такі структурні зміни, які супроводжуються зміною його електронної структури:

а) генерування у кристалографічній позиції 4a структурних дефектів акцепторної природи у разі заміщення атомів Hf на атоми Er, а формула має вигляд $Hf_{1-x}Er_xNiSn$;

б) упорядкування кристалічної структури призводить до зменшення кількості структурних дефектів донорної природи (y), оскільки атоми Ni покидають позицію атомів Hf (4a), а формула термометричного матеріалу набуде вигляду $(Hf_{1-y}Ni_y)_{1-x}Er_xNiSn$;

в) поява та збільшення кількості вакансій (z) у позиції атомів Sn (4b), що відповідає остаточному варіанту формули термометричного матеріалу $(Hf_{1-y}Ni_y)_{1-x}Er_xNiSn_{1-z}$.

На основі нових результатів просторового розташування атомів у кристалічній структурі термометричного матеріалу $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ уточнено розрахунок розподілу густини електронних станів DOS (рис. 6, а) та коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 6, б), що дасть змогу розрахувати температурні й концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС, а також прогнозувати склад твердого розчину з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії на електричну.

Висновки. Отже, дослідження структурних, енергетичних, магнітних та кінетичних характеристик термометричного матеріалу $Hf_{1-x}Er_xNiSn$ встановило складний механізм структурних змін, які призводять до стабілізації (упорядкування) кристалічної структури матеріалу, що забезпечує стабільність термометричних характеристик. Можемо стверджувати, що отриманий напівпровідниковий твердий розчин є перспективним термометричним матеріалом, зокрема, для виготовлення на його основі чутливих елементів термометрів опору та обох віток термопари для роботи у температурному діапазоні (4.2 ÷ 1600 K) зі стабільними та відтворюваними характеристиками.

Робота виконана за грантом МОН України 114U005464.

I. Romaka V. A., Rogl P., Romaka V. V., Kaczorowski D., Stadnyk Yu. V., Korzh R. O., Krayovskyy V. Ya. and Kovbasyuk T. M. Features of the Band Structure and Conduction Mechanisms of n-HfNiSn Semiconductor Heavily Lu-Doped // Semiconductors. – 2015. – Vol. 49. –

- № 3. – Р. 290–297. 2. Ромака Л. П., Крайовський В. Я., Ромака В. В., Стадник Ю. В., Рогль П., Горинь А. М. Дослідження особливостей кристалічної та електронної структур напівпровідникового твердого розчину $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17. – № 2. – С. 212–221. 3. Ромака В. А., Рогль П., Стадник Ю. В., Ромака Л. П., Качаровський Д., Крайовський В. Я., Лах О. І. Дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ // Термоелектрика. – 2015. – № 4. – С. 30–38. 4. Ромака В. А., Ромака В. В., Стадник Ю. В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011. – 488 с. 5. 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 Stannides // Intermetallics. – 2013. – Vol. 35. – P. 45–52.

УДК 536.531(2)

НЕЙРОННІ МЕРЕЖІ ЯК ЗАСІБ ПРОГНОЗУВАННЯ ЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ЗА ПЕРЕХІДНИМ ПРОЦЕСОМ

© Лопатко Ольга, Микитин Ігор, 2016

Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра інформаційно-вимірювальних технологій,
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

Проаналізовано нейронні мережі як засіб прогнозування значення температури за перехідним процесом.

Розглянуто штучний нейрон як основу нейронної мережі. Наведено класифікацію нейронів залежно від функцій, які вони виконують в нейронній мережі, та основні види передавальних функцій нейрона. Подано класифікацію нейронних мереж за критерієм їх архітектури, алгоритму навчання та типу завдань, які вони можуть виконувати. Зроблено висновок, що для розв’язання поставленої задачі оптимальним є застосування нейронної мережі з архітектурою прямого поширення з алгоритмом навчання з вчителем.

Ключові слова: нейронна мережа, прогнозування значення температури, температурний перехідний процес.

Проанализированы нейронные сети как средства прогнозирования значения температуры за переходным процессом. Рассмотрен искусственный нейрон как основа нейронной сети. Приводится классификация нейронов в зависимости от функций, которые они выполняют в нейронной сети, и основные виды передаточных функций нейрона. Представлена классификация нейронных сетей по критерию их архитектуры, алгоритма обучения и типа задач, которые они могут выполнять. Сделан вывод, что для решения поставленной задачи оптимальным является применение нейронной сети с архитектурой прямого распространения с алгоритмом обучения с учителем.

Ключевые слова: нейронная сеть, прогнозирование значения температуры, температурный переходный процесс.

The present article considers neural networks as a tool for the temperature prediction using transition process. The authors emphasize the need to measure high temperatures in technological processes and indicate problems encountered on this way. The method proposed to solve this problem is neural networks application.

The study of artificial neural networks is motivated by their similarity to successfully working biological systems, which – in comparison to the overall system – consist of very simple but numerous nerve cells that work massively in parallel and (which is probably one of the most significant aspects) have the capability to learn. There is no need to explicitly program a neural network.

One result from this learning procedure is the capability of neural networks to generalize and associate data: after successful training a neural network can find reasonable solutions for similar problems of the same class that were not explicitly trained. This in turn results in a high degree of fault tolerance against noisy input data.