

Прогнозування характеристик термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$

© Ромака Володимир¹, Стадник Юрій², Ромака Віталій¹,
Корж Роман¹, Крайовський Володимир, 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: $T = 80 \div 400$ К, $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,01$) $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,10$). Показано, що характеристики матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ є чутливими 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: $T = 80 \div 400$ К, $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,01$) $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,10$). 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: $T = 80 \div 400$ К, $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,01$) $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,10$). The material is sensitive to the temperature change and could be used as the basis for the sensitive thermoelectric devices.

Вступ. У роботі [1] було 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 коефіцієнту термо-ерс здійснюється шляхом сильного легування напівпровідника.

У роботі [2] було встановлено механізм утворення структурних дефектів у напівпровіднику $n\text{-HfNiSn}$ та запропоновано підхід, який дозволяє 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 ($3d^8 4s^2$) кристалграфічної 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, у тому числі температурної і часової, є стабільність його електронної структури [3]. У свою чергу, стабільність електронної структури визначається стабільністю просторового розташування атомів у кристалі. Іншими словами, така стабільність означає, що у кристалі при коливаннях 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 шляхом легування 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, будуть володіти високою чутливістю та відтворюваністю характеристик.

1. Методики досліджень. Досліджувалася кристалічна структура, 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 отримані 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 $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, виконані з використанням програми Fullprof. Хімічний та фазовий склад зразків контролювалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM, Zeiss Supra 55VP) та мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури походились методом функцій Гріна (підхід Корінґи-Кона-Ростокера (KKR)) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) та плоских хвиль (FP-LAPW) у рамках теорії функціоналу 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 ($5d^16s^2$) шляхом заміщення атомів Hf ($5d^26s^2$) буде генерувати у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атом Lu володіє на один $5d$ -електрон менше, ніж атом 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). У свою чергу, ступінь зайнятості позицій атомів Hf(Lu) для $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, $x \geq 0.02$, складає 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.

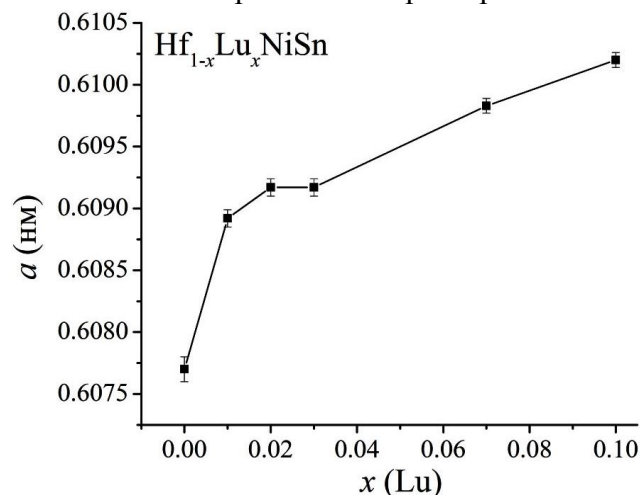


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$.

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 $a(x)$ є характерною 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. Дійсно, якщо у вихідній структурі HfNiSn позиції атомів Hf частково зайняті атомами меншого розміру Ni, то при легуванні 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. При концентраціях домішки $x \geq 0.01$ всі атоми Ni будуть витіснені з позиції атомів Hf і буде мати місце 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 ця зміна буде більшою, на що вказує більший кут нахилу залежності $a(x)$, а це можливе лише при частковій зайнятості позицій атомів Hf атомами меншого розміру Ni.

Таким чином, легування інтерметалічного напівпровідника n - HfNiSn атомами рідкісноземельного металу Lu шляхом заміщення атомів Hf супроводжується упорядкуванням

його кристалічної структури, що робить її стійкою до температурних та часових змін, що є необхідною умовою для можливого використання матеріалу для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів.

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

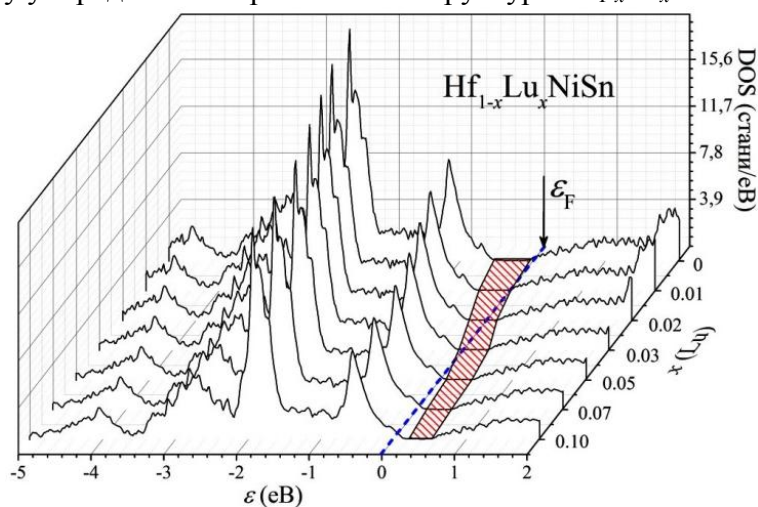


Рис. 2. Розподіл електронної густини DOS $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$.

Заміщення атомів Hf на Lu у сполуці HfNiSn принципово не змінює спостережувану форму розподілу електронної густини у відповідності до сильної гібридизації між усіма елементами (рис. 2). Має місце збільшення «хвостів» зон неперервних енергій, що приводить до зменшення значень ефективної ширини забороненої зони (рис. 3) $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ ($\varepsilon_g(x=0) = 514.4$ меВ, $\varepsilon_g(x=0.03) = 479.4$ меВ, та $\varepsilon_g(x=0.10) = 431.9$ меВ).

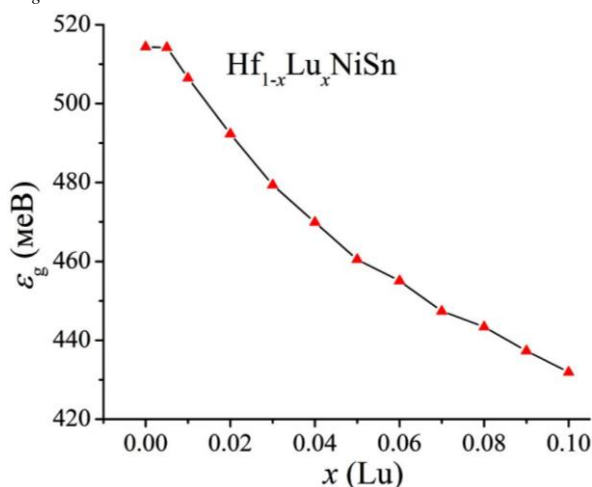


Рис. 3. Зміна значень ширини забороненої зони ε_g $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$.

Розрахунки показують, що легування напівпровідника електронного типу провідності n - HfNiSn акцепторною домішкою Lu супроводжується дрейфом рівня Фермі ε_F у напрямі валентної

зони (рис. 2). При незначних концентраціях легуючої домішки атомів Lu відбувається збільшення ступеню компенсації напівпровідникового матеріалу. При концентраціях атомів Lu, що відповідають складам $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, $x \approx 0,02$, рівень Фермі перетне середину забороненої зони, зміниться тип провідності матеріалу, а дірки стануть головними носіями електрики. Розрахунки показують (рис. 2), що при складах $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, $x > 0,10$, рівень Фермі перетне рівень протікання валентної зони – реалізується перехід провідності діелектрик-метал [1].

Така прогнозована поведінка рівня Фермі, що відбувається у силу упорядкування кристалічної структури термометричного матеріалу, дозволяє передбачувати механізми провідності та поведінку електрокінетичних характеристик напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$.

Розрахувавши електронну структуру термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, було отримано потужний механізм прогнозування його кінетичних характеристик, а також моделювання функцій перетворення термометричних характеристик первинних перетворювачів температури. Так, на основі формули (1) було розраховано зміну значень коефіцієнта термо-ерс термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ при різних температурах, а розраховані залежності зображені на рис. 4.

$$\alpha = \frac{2\pi^2 k^2 T}{3 e} \left(\frac{d}{d\varepsilon} \ln n(\varepsilon_F) \right), \quad (1)$$

де $n(\varepsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі, яка отримується із розрахунків електронної структури.

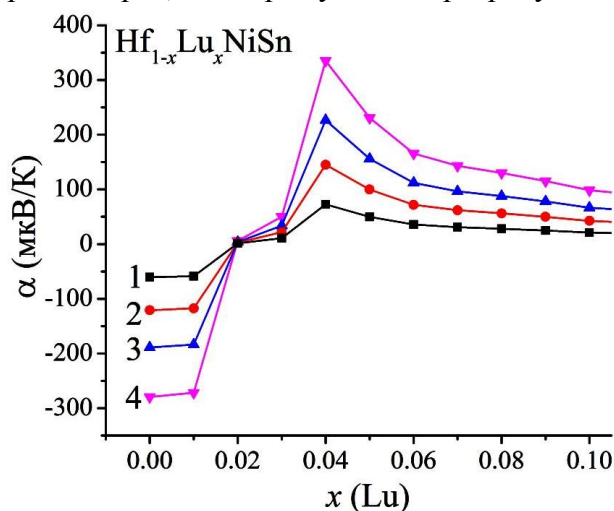


Рис. 4. Розрахована зміна значень коефіцієнта термо-ерс $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ при різних температурах: 1 – $T = 80 \text{ K}$; 2 – $T = 160 \text{ K}$; 3 – $T = 250 \text{ K}$; 4 – $T = 380 \text{ K}$.

Висновки. Таким чином, 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 дозволяє реалізувати термоелектричну пару чутливого елемента термоелектричного перетворювача, яка не містить коштовних металів, обидві вітки якої виготовлено з нових термометричних матеріалів, що може забезпечити підвищення чутливості температурних вимірювань у 3-5 разів у порівнянні з відомими термоелектричними перетворювачами.

1. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. *Интерметаллические полупроводники: свойства и применения* (Л., Львівська політехніка, 2011, 488 с.). 2. V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky. *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., Еремина А.К., Лях В.И., Луцук Я.Т., Пуцьло В.И., Стадник Б.И., Ярышев 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.