УДК 537.311.322
© В. Крайовський[1], В. Ромака[1], Ю. Стадник[2], 2012

МОДЕЛЬ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ТЕРМОЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ *N*-HFNISN

Досліджено енергетичні характеристики інтерметалічного напівпровідника n-HfNiSn. Показано, що одержаний термоелектричний матеріал n-HfNiSn має високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну у діапазоні температур T = 4,2÷1600 K.

The energy characteristics of the n-HfNiSn intermetallic semiconductor were investigated. The received n-HfNiSn thermoelectric material has high efficiency conversion of thermal energy into electrical energy in the T = 4,2÷1600 K temperature range.

1. ВСТУП

Інтерметалічні напівпровідники MNiSn (M – Ti, Zr) сьогодні є одними із найбільш досліджуваних термоелектричних матеріалів на предмет їх можливого використання як при перетворенні теплової енергії в електричну, так і у засобах вимірювання температури [1]. Наведене визначає актуальність досліджень як в суто теоретичному аспекті для розуміння природи фізичних процесів у напівпровідниках, так і в практичному аспекті, що дає змогу отримати термоелектричні матеріали з стабільними метрологічними характеристиками. Даною роботою ми розпочинаємо дослідження нового класу термометричних матеріалів на основі напівпровідника *n*-HfNiSn.

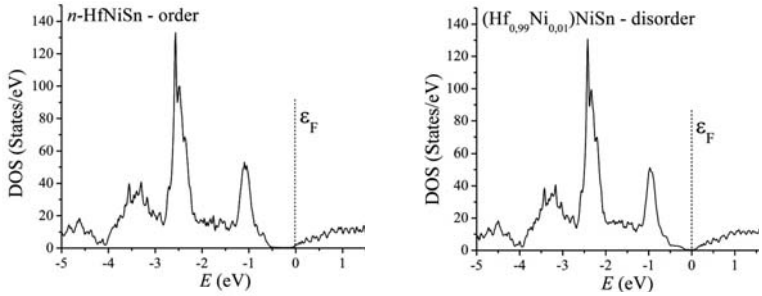
Моделювання розподілу густини станів (DOS) *n*-HfNiSn передбачає вичерпні знання про його кристалічну структуру. З іншого боку, рентгеноструктурні дослідження *n*-HfNiSn [2] не дозволили встановити природу його структурних дефектів. Однак, у [3] показали, що електрони є основними електрики, а тому логічно припустити, що у структурі *n*-HfNiSn мають місце власні дефекти донорної природи.

2. МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ *N*-HFNISN

Нижче, у рамках метода функцій Гріна (KKR-CPA-LDA), а також використовуючи *метод оптимізації моделі кристалічної структури* на основі результатів розрахунку електронного спектру та фізичних властивостей напівпровідника [1], встановимо моделі електронної та

[1] Національний університет «Львівська політехніка»
[2] Львівський національний університет ім. І. Франка.

кристалічної структур *n*-HfNiSn. Розрахунок DOS було здійснено як для упорядкованого варіанту, так і різних варіантів неупорядкованої кристалічної структури сполуки HfNiSn. На рис. 1а показаний DOS для упорядкованого варіанту, який передбачає розташування атомів у відповідності до структурного типу MgAgAs.



а *б*

Рис. 1. Розрахунок DOS для упорядкованого (а) та неупорядкованого (б) варіантів кристалічної структури n-HfNiSn

Аналіз DOS для варіанту упорядкованої моделі HfNiSn показує, що досліджувана сполука є напівпровідником з шириною забороненої зони $\varepsilon_g = 588$ меВ, а рівень Фермі (ε_F) заходить у зону провідності. Той факт, що рівень Фермі розташовується на краю зони провідності, відповідає результатам гальваномагнітних досліджень HfNiSn, які показують, що електрони є основними носіями електричного струму, однак не у повній мірі відповідає результатам електрокінетичних досліджень HfNiSn [3]. Те, що рівень Фермі HfNiSn розташований у зоні провідності означає, що на температурних залежностях питомого електроопору $\ln\rho(1/T)$ будуть відсутні активаційні ділянки, пов'язані з активацією електронів з рівня Фермі на край зони провідності (ε_1^ρ) та стрибковим механізмом (ε_3^ρ) переносу струму, відповідно. У той же час, як показано в [3], у *n*-HfNiSn мають місце як активація електронів з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності, так і стрибковий механізму переносу заряду.

Для встановлення більш точної моделі електронної структури сполуки HfNiSn було здійснено розрахунок DOS практично для всіх можливих випадків взаємного заміщення атомів у вузлах елементарної комірки (рис. 1б). Адекватність результатів розрахунків DOS сполуки HfNiSn буде також означати, що і вибраний, як основа для розрахун-

ків, варіант кристалічної структури HfNiSn є найбільш адекватним реальному розташуванню атомів у напівпровіднику.

На рис. 1б ми привели кінцевий результат, який у найбільшій мірі узгоджуються з результатами електрокінетичних та гальваномагнітних досліджень сполуки HfNiSn. Виявилося, що найбільш імовірні варіанти DOS отримуються у випадку використання неупорядкованого варіанту структури $(Hf_{1-x}Ni_x)NiSn$ сполуки HfNiSn, який є подібними для випадку інтерметалічного напівпровідника *n*-ZrNiSn [1]. Заміщення атомів Hf ($4f^{14}5d^26s^2$) атомами Ni ($3d^84s^2$) призводить до появи у структурі сполуки HfNiSn дефектів донорної природи, рівень Фермі починає дрейфувати із зони провідності у заборонену зону, ширина якої також зменшується (рис. 2а).

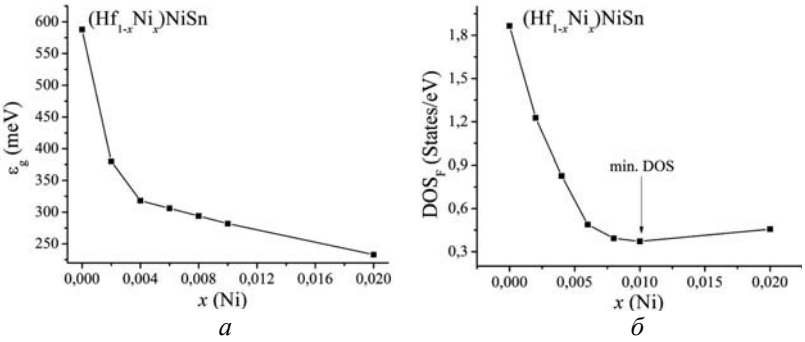


Рис. 2. Зміна значень ширини забороненої зони ε_g (а) та густини станів на рівні Фермі $DOS_F(x)$ (б) для неупорядкованого варіанта сполуки HfNiSn.

Характер зміни значень густини станів на рівні Фермі для неупорядкованого варіанту структури $(Hf_{1-x}Ni_x)NiSn$ сполуки HfNiSn (рис. 2б) дозволяє вибрати той варіант, який є максимально наближеним до реального. Такою характерною точкою є мінімум на залежності $DOS_F(x)$, який має місце для неупорядкованої моделі, що описується формулою $(Hf_{0,99}Ni_{0,01})NiSn$. Напівпровідник, що реалізується, має ширину забороненої зони ε_g = 282 меВ, а рівень Фермі розташовується у забороненій зоні біля дна зони провідності. Таке розташування рівня Фермі вказує на електронний тип провідності напівпровідника (як в експерименті) та не суперечить існуванню активації електронів із рівня Фермі у зону провідності, а також реалізації стрибкового механізму електропровідності.

На основі розрахунку електронної структури *n*-HfNiSn можемо прогнозувати і кристалічну структуру, яка, як видно, є неупорядкованою, містить статистичну суміш атомів Hf та Ni у кристалографічній

позиції 4*a*, а її хімічний склад описується формулою $(Hf_{0,99}Ni_{0,01})NiSn$. У такому разі, природа "апріорного легування" інтерметалічного напівпровідника *n*-HfNiSn донорними домішками визначається дефектністю його кристалічної структури як результат часткового, до 1 ат.%, зайняття атомами Ni кристалографічної позиції Hf, генеруючи структурні дефекти донорної природи.

3. ВИСНОВКИ

Таким чином, проведені дослідження дозволили встановити механізм "апріорного легування" *n*-HfNiSn донорними домішками та зробити передбачуваним процес отримання термоелементів зі стабільними та відтворюваними характеристиками.

1. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Монографія // Львів: Львівська політехніка, 2011. – 488 с. 2. Romaka V.A., Rogl P., Stadnyk Yu.V., Romaka V.V., Hlil E.K., Krayovskyy V.Ya., Horyn A.M. Peculiarities of conduction mechanism in n-HfNiSn semiconductor, heavily doped by Co acceptor impurity // Semiconductors. – 2012. – Vol. 46, № 9. – P. 1126-1133. 3 Сколоздра Р.В. Станіди перехідних і рідкісноземельних елементів. Монографія // Львів: Світ, 1993. – 200 с .