

МОДЕЛЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Ромака Л.П.¹, Ромака В.А.², Стадник Ю.В.¹, Горинь А.М.¹,
Пашкевич В.З.², Рокоманюк М.В.², Демченко П.Ю.¹

¹Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів,
79005, Україна, lyubov.romaka@gmail.com;

²Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013,
Україна

Представлені результати моделювання структурних, термодинамічних та енергетичних властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ дозволяють встановити природу структурних та енергетичних дефектів, що робить процес оптимізації характеристик матеріалу прогнозованим для отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

Розрахунки розподілу густини електронних станів (DOS), ентальпії змішування (ΔH_{mix}), а також оптимізацію параметрів кристалічної структури $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ проводили з використанням як методу Корінги-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу та локальної густини, так і повнопотенціального методу лінеаризованих плоских хвиль (FLAPW). Моделювання методом KKR проводили з використанням пакету програм AkaiKKR [1] у наближенні локальної густини для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi, Janak, Williams [2] в напів-релятивістському врахуванні остовного (core) рівня та спин-орбітальної взаємодії. При розрахунках методом FLAPW використали пакет програм Elk [3]. Розрахунки здійснювались для k -сітки $10 \times 10 \times 10$. Зона Брілюєна була розбита на 1000 k -точок, які використовували для розрахунків спектральної функції Блоха та густини електронних станів. Ширина енергетичного вікна вибиралась так, щоб захопити напів-остовні (semi-core) стани p -елементів. Точність розрахунків положення рівня Фермі $\epsilon_F \pm 6$ меВ.

На рис. 1а представлено результати моделювання зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ для упорядкованого варіанту кристалічної структури (всі атоми займають власні кристалографічні позиції) з використанням пакетів програм AkaiKKR [1] та Elk [3]. Результати моделювання $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ близькі до результатів рентгеноструктурних досліджень. І якщо при використанні пакету програм Elk маємо лінійне зменшення $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, то при моделюванні за допомогою пакету програм AkaiKKR на залежності $a(x)$ є перегин за $x \approx 0.4$.

Моделювання термодинамічних характеристик для гіпотетичного твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-1.0$, у наближенні гармонійних коливань атомів у рамках теорії функціоналу густини DFT дозволяє встановити енергетичну доцільність існування твердого розчину заміщення. На рис. 1б наведено результати моделювання методами KKR [1] та FLAPW [3] зміни значень ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Характер поведінки залежностей $\Delta H_{mix}(x)$, отриманих обома методами моделювання, показує енергетичну доцільність існування твердого розчину заміщення для досліджених зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$. У свою чергу, залежності $\Delta H_{mix}(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ незначно відрізняються. Залежність $\Delta H_{mix}(x)$, отримана з використанням пакету програм Elk [3], засвідчує, що її ріст у концентраційному діапазоні $x=0-0.4$

пов'язаний з енергетичною доцільністю утворення твердого розчину заміщення, коли атоми Lu у кристалографічній позиції $4a$ заміщаються на атоми Sc. З рис. 1б, крива 1, видно, що залежність ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ проходить через максимум за $x \approx 0.4$, а далі монотонно спадає, залежність $\Delta H_{mix}(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, отримана з використанням пакету програм AkaiKKR [1], містить максимум за $x \approx 0.7$.

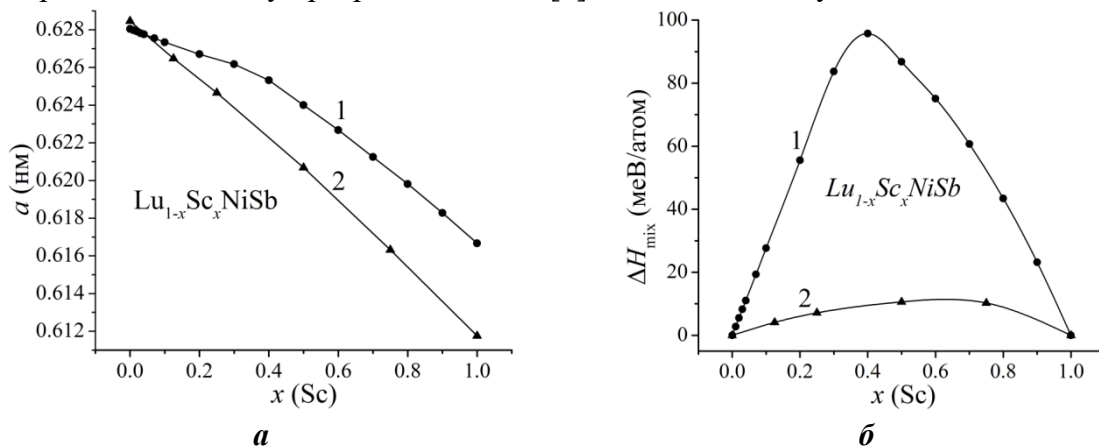


Рис. 1. Розрахунок зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ (а) та ентальпії змішування $\Delta H(x)$ (б) твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$: 1 – пакет програм AkaiKKR, 2 – пакет програм Elk

Важливими параметрами, що характеризують результати легування напівпровідника LuNiSb атомами Sc для отримання термоелектричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, є поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g та зон неперервних енергій. Виходячи з припущення, що кристалічна структура $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ упорядкована, за допомогою пакету програм Elk [3] проведено моделювання розподілу густини електронних станів DOS (рис. 1а). Видно, що у LuNiSb рівень Фермі ϵ_F лежить по середині забороненої зони ϵ_g , що є характерним для власних напівпровідників [4], а ширина забороненої зони $\epsilon_g = 190.5$ меВ.

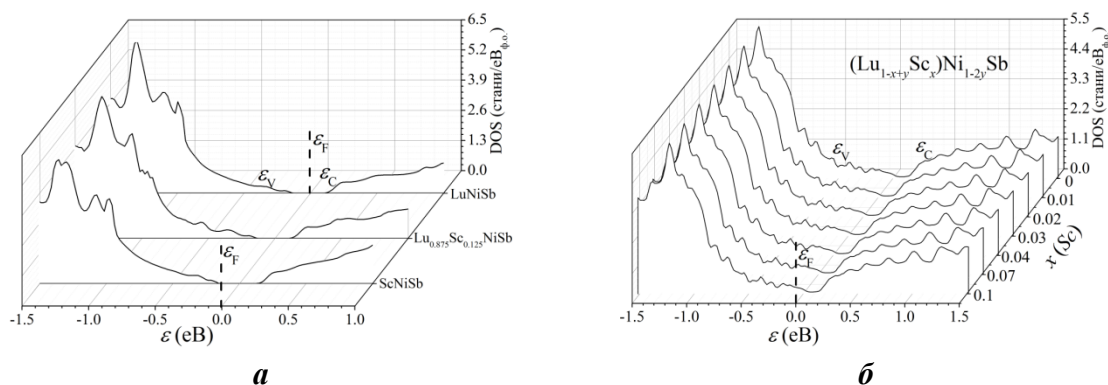


Рис. 2. Розрахунок DOS $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (пакет програм Elk) для упорядкованого (а) та неупорядкованого (пакет програм AkaiKKR) (б) варіантів структури $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Результати моделювання DOS для упорядкованого варіанту кристалічної структури $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0.125$, (пакет програм Elk [3]) показують перерозподіл густини електронних станів DOS (рис. 1а) та збільшення ширини забороненої зони ϵ_g . При цьому рівень Фермі ϵ_F лежить посередині забороненої зони ϵ_g , оскільки атоми Lu та Sc розташовані в одній групі Періодичної системи елементів, а генеровані структурні

дефекти мають нейтральну природу. Моделювання DOS для упорядкованого варіанту кристалічної структури ScNiSb ($\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за $x=1.0$) дає ширину забороненої зони $\varepsilon_g=247,6$ меВ, що більше, ніж у LuNiSb. При цьому рівень Фермі ε_F також лежить посередині забороненої зони ε_g .

Отже, моделювання DOS для упорядкованого варіанту структури LuNiSb та ScNiSb не відповідають результатам експерименту [4], які показують, що основними носіями є дірки (p -тип провідності), а рівень Фермі ε_F лежить біля валентної зони ε_V . На основі цих результатів запропоновано модель кристалічної структури p -LuNiSb та p -ScNiSb, суть якої у наявності вакансій у позиціях $4a$ та $4c$ атомів Lu(Sc) та Ni, відповідно.

Розрахунок DOS для неупорядкованого варіанту кристалічної структури $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (рис. 2б) проведено із застосуванням моделі, запропонованої нами при розрахунках DOS для сполуки YNiSb [5]. Розглядається модель структури напівпровідника $\text{Lu}_{1-x+y}\text{Sc}_x\text{Ni}_{1-2y}\text{Sb}$, в якій у позиції $4a$ атоми Lu заміщаються на атоми Sc. Окрім цього, атоми Lu частково переходять у позицію $4c$ атомів Ni і в цій позиції одночасно виникає вакансія (Vac). При чому, скільки атомів Lu переходить додатково у позицію $4c$ атомів Ni стільки й виникає вакансій у цій позиції. Тобто, якщо атоми Lu за кількості $x=0.01$ переходять у позицію $4c$ атомів Ni, то там виникають додатково вакансії з концентрацією $x=0.01$. Отже, у позиції $4c$ атомів Ni знаходиться: Ni – $x=0.98$, Lu – $x=0.01$, Vac – $x=0.01$. За такої моделі кристалічної структури $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ розрахунок розподілу густини електронних станів DOS показує наявність забороненої зони ε_g , а рівень Фермі ε_F лежить біля валентної зони ε_V (рис. 2б). Це означає, що в експерименті будуть додатні значеннями термо-ерс $\alpha(T,x)$ за усіх досліджених концентрацій та температур.

Зрозуміло, що дана модель є коректною лише за незначного числа домішкових атомів Sc, оскільки навіть часткове зайняття атомами Lu позиції $4c$ атомів Ni суттєво деформує структуру з подальшим її розпадом. Недоліком даної моделі також є генерування у забороненій зоні ε_g значного числа енергетичних рівнів, які перетинаються із зонами неперервних енергій та фіксують рівень Фермі ε_F . Це утруднює визначення реальної ширини забороненої зони ε_g та значення енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V .

Література:

1. Akai H. Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems // J. Phys.: Condens. Matter. – 1989. – Vol. 1. – P. 8045–8063.
2. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated electronic properties of metals. NY: Pergamon Press, 1978.
3. Savrasov S.Y. (1996). Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54. – P. 16470–16486.
4. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Romaka L.P., Guk O.P., Romaka V.V., Mykyuchuk M.M., Horyn A.M. New thermosensitive materials and temperature converters. Lviv, Lvivska Polytechnika, 2020 [in Ukrainian].
5. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Stadnyk Yu. Experimental and theoretical investigation of the Y–Ni–Sb and Tm–Ni–Sb systems // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 855. – P. 157334–12.