

МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФАЗИ ПІВ-ГЕЙСЛЕРА $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ ЗА РІЗНОГО ВАЛЕНТНОГО СТАНУ ВАНАДІЯ

*Ромака Л.¹, Ромака В.В.², Стадник Ю.¹,
Ромака В.А.³, Горинь А.¹, Пашкевич В.³*

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

²Інститут дослідження твердого тіла ім. Лейбніца, Гельмгольц штрассе, 20, Дрезден 01069, Німеччина;

³Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

Одними з досліджуваних термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну є тверді розчини заміщення на основі фаз пів-Гейслера, зокрема, RNiSb ($R = \text{Y, Gd-Lu}$) [1]. Вони кристалізуються у структурному типі MgAgAs (пр. група $F\bar{4}3m$) [2], а умовою утворення сполуки з такою структурою є стале число валентних електронів, яке рівне 18.

Експериментальні дослідження області існування твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ [3] не виявили сполуку VNiSb зі структурою MgAgAs [2] (20 валентних електронів). Однак при дослідженні кристалічної структури потрійних сполук у системах $\text{Ti(V)-Fe(Co, Ni)-Sn(Sb)}$ виявили сполуку VNiSb [4] зі структурою MgAgAs [2]. Важливо, що у роботі [3] зразки готували шляхом сплавленням шихти компонентів в електродуговій печі, а в роботі [4] – індукційним методом за наявності електромагнітного поля.

Враховуючи, що атоми V можуть перебувати у різних валентних станах (від +1 до +5), наявність електромагнітного поля при отриманні зразків могла спричинити зміну валентного стану V. При цьому у зразках VNiSb зі структурою MgAgAs [2] атоми V будуть володіти локальним магнітним моментом. Логічно, що і в $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ атоми V будуть володіти магнітним моментом, а зразки будуть магнітно упорядкованими.

Представлено результати моделювання термодинамічних, структурних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ як за відсутності, так і наявності магнітного упорядкування. Отримані результати покажуть перспективність $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ як ефективного термоелектричного матеріалу.

Розрахунки DFT проводились за допомогою Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4 [5]. Розрахунок кінетичних коефіцієнтів проводили з використанням коду Exciting [6] (метод FLAPW – Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) шляхом розв’язання лінеаризованого рівняння Больцмана.

Моделювання зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ проведено для упорядкованого варіанту кристалічної структури за наявності та відсутності магнітного упорядкування (рис. 1а). З рис. 1а слідує, що наявність або відсутність магнітного моменту на атомах V мало впливає на характер зміни $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, яка показує прогнозований монотонний спад ($r_{\text{Lu}}=0.173$ нм, $r_{\text{V}}=0.134$ нм). Оскільки атоми V ($3d^34s^2$) мають більшу кількість d -електронів, ніж атоми Lu ($5d^16s^2$), то заміщення атомів Lu на V зумовить появу у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ дефектів донорної природи, а в забороненій зоні ε_{g} будуть генеровані домішкові донорні стани $\varepsilon_{\text{D}}^{\text{V}}$.

Для визначення області існування твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x=0-1.0$, проведено моделювання ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ за наявності та відсутності магнітного упорядкування (рис. 1b). Наявність або відсутність магнітного моменту на атомах V не впливає на поведінку $\Delta H_{\text{mix}}(x)$. Високі додатні значення $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ вказують на відсутність розчинності атомів V у структурі LuNiSb . Однак за концентрацій $x=0-0.10$ та $x=0.9-1.0$ існує енергетична доцільність існування твердого розчину заміщення $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, а також існування сполуки VNiSb зі структурою MgAgAs .

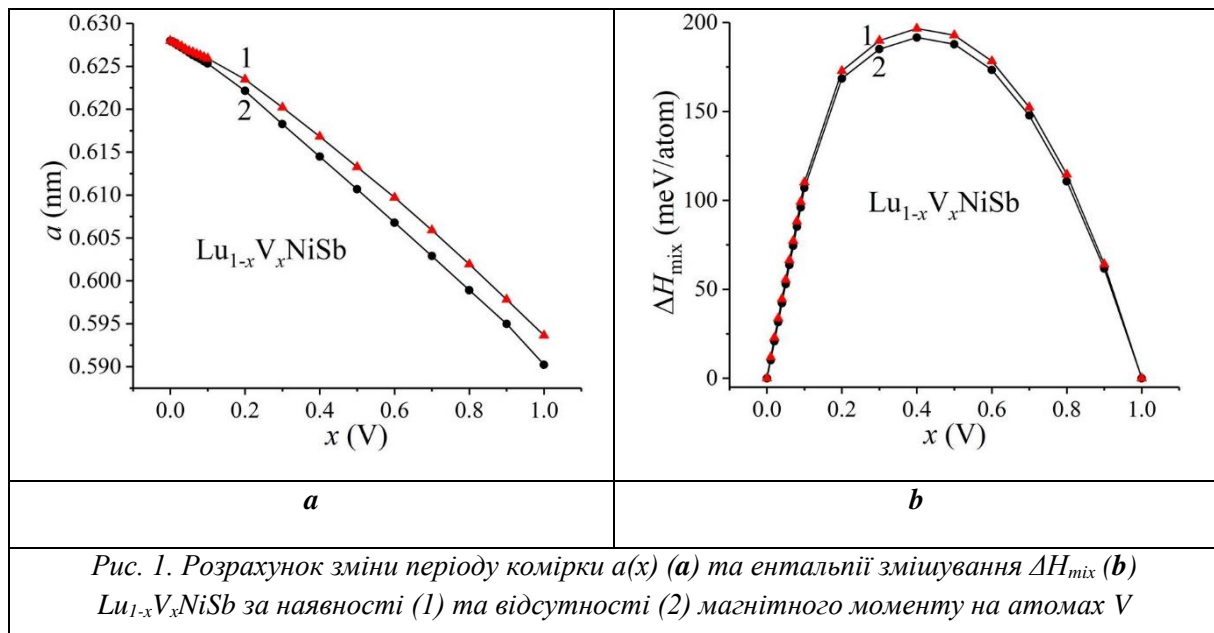


Рис. 1. Розрахунок зміни періоду комірки $a(x)$ (a) та ентальпії змішування ΔH_{mix} (b) $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності (1) та відсутності (2) магнітного моменту на атомах V

Результати моделювання DOS, поведінки рівня Фермі ϵ_F та ширини забороненої зони ϵ_g $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за відсутності та наявності магнітного упорядкування наведено на рис. 2 та 3. Можемо бачити, що наявність магнітного моменту на атомах V приводить до розщеплення енергетичних станів з протилежними спінами (рис. 3). Додавання найменшої у моделюванні концентрації атомів V ($x=0.01$) формує у забороненій зоні ϵ_g $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ поблизу зони провідності ϵ_C на станах зі спіном вгору смугу донорних станів ϵ_D^V (домішкову донорну зону), на яких локалізований рівень Фермі ϵ_F . Натомість стани зі спіном вниз не зазнають жодних змін. За більших концентрацій атомів V, наприклад, $x=0.03$ та $x=0.05$, суттєво зростає концентрація домішкових донорних станів ϵ_D^V , які за $x>0.05$ перетинаються з дном зони провідності ϵ_C : відбувається перехід електропровідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [9].

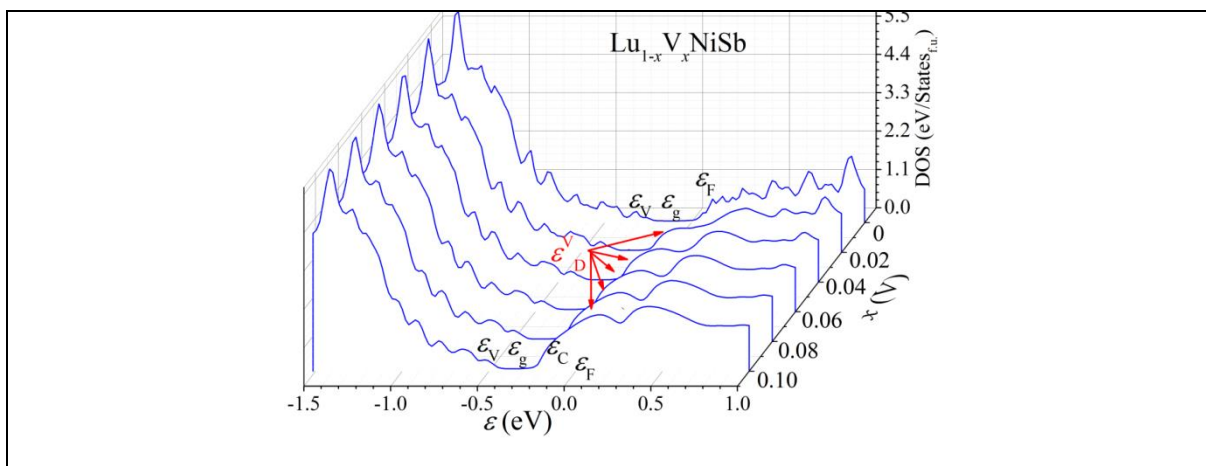


Рис. 2. Моделювання розподілу густини електронних станів DOS $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за відсутності магнітного упорядкування

Проведено моделювання термодинамічних, структурних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за умов наявності та відсутності магнітного моменту на атомах V та виникнення спонтанної намагніченості. Показано, що зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ та ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ мало залежить від наявності або відсутності спонтанного намагнічення. Виконані розрахунки ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ за наявності та відсутності магнітного моменту на атомах V показують енергетичну доцільність існування сполуки VNiSb зі структурою MgAgAs .

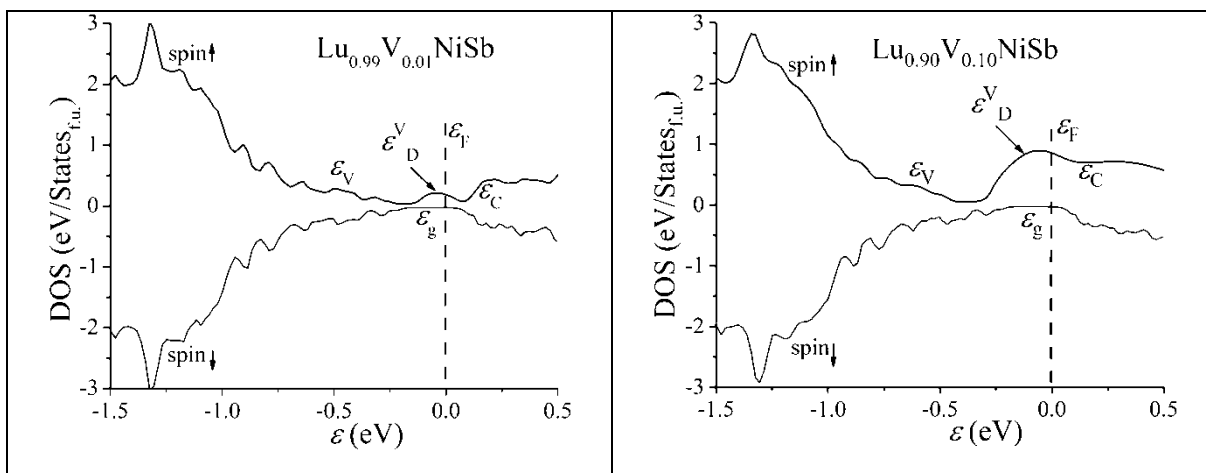


Рис. 3. Моделювання розподілу густини електронних станів DOS $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності магнітного упорядкування

Моделювання розподілу густини електронних станів DOS за наявності магнітного моменту на атомах V виявило розщеплення енергетичних станів зі спінами вгору та вниз при збереженні забороненої зони ϵ_g $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$. Встановлено залежність між концентрацією магнітних атомів V у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ та температурою Кюрі T_C , коли спостерігається перехід від спонтанної намагніченості до парамагнітного стану. Напівпровідниковий твердий розчин $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є перспективним напівпровідниковим термоелектричним матеріалом, а за умови магнітного упорядкування – перспективним магнетокалориком.

Література:

1. 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].
2. Hartjes K., Jeitschko W. Crystal structure and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides LnNiSb ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}-\text{Tm}, \text{Lu}$). *J. All. Compd.*, 226 (1995), 81-86.
- 3 Romaka. V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Demchenko P., Horyn A., Pashkevych V., Haranyuk P. Peculiarities of structural, electrokinetic, energetic, and magnetic properties semiconductive solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, *J. Phys. Chem. Sol. State* 24, 1 (2023), 84-91.
4. Kripyakevich P.I., Markiv V.Ya. Crystal Structures of Ternary Compounds in the Systems $\text{Ti(V)-Fe(Co,Ni)-Sn(Sb)}$, *Dopov. Akad. Nauk URSS*, 1606 (1963). [in Ukrainian].
5. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev.*, B 47 (1993), 558–561.
6. Gulans A., Kontur S., Meisenbichler C., Nabok D., Pavone P., Rigamonti S., Sagmeister S., Werner U., Draxl C. Exciting – a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory. *J. Phys.: Condens Matter.*, 26 (2014), 363202, 1–24.