

## МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$

*Стадник Ю.В.<sup>1</sup>, Ромака Л.П.<sup>1</sup>, Ромака В.А.<sup>2</sup>, Горинь А.М.<sup>1</sup>, Гаранюк П.І.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. І. Франка, Львів, Україна, [stadnykyu@gmail.com](mailto:stadnykyu@gmail.com)

<sup>2</sup>Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

Відомо, що одним із способів отримання термоелектричних матеріалів з високими значеннями термоелектричної добротності  $Z$  ( $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ ) є генерування у кристалі структурних дефектів донорної і/або акцепторної природи, що одночасно приводить до зміни значень коефіцієнтів термо-ерс  $\alpha(T, x)$  та теплопровідності  $\kappa(T, x)$ , а також питомої електропровідності  $\sigma(T, x)$ . У роботі [1] показано, що максимальні значення термоелектричної добротності досягаються у термоелектричних напівпровідникових матеріалах  $n$ -типу провідності за умови їхнього легування донорними домішками, а в матеріалах  $p$ -типу – акцепторними. Таке легування дозволяє за найменших концентрацій домішки наблизити рівень Фермі  $\epsilon_F$  на відстань  $k_B T$  відповідно до країв зони провідності та валентної зони, що забезпечує, з одного боку, високі значення питомої електропровідності  $\sigma$ , а з іншого – ще високі значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$ . А тому для отримання нового термоелектричного матеріалу досліджено напівпровідниковий твердий розчин  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ , отриманий легуванням напівпровідника електронного типу провідності  $n$ - $TiNiSn$  атомами Nb шляхом заміщення у кристалографічній позиції  $4a$  атомів Ti. При цьому, у напівпровіднику повинні генеруватися структурні дефекти донорної природи, оскільки атом Nb ( $4d^4 5s^1$ ) володіє більшим числом  $d$ -електронів, ніж Ti ( $3d^2 4s^2$ ), а в забороненій зоні мають з'явитися донорні стани.

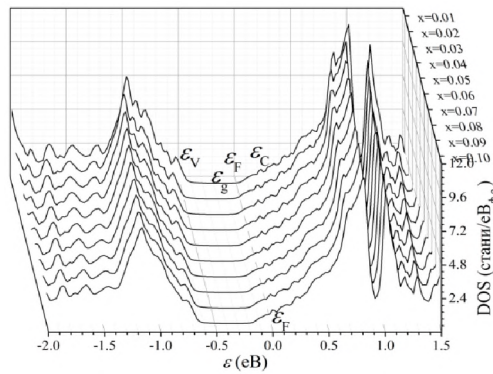
Розрахунки розподілу густини електронних станів (DOS), функції локалізації електрона (ELF), ентальпії змішування ( $\Delta H_{mix}$ ) та кінетичні параметри  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  проводили з використанням методу Корінги-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) та локальної густини (LDA). Моделювання методом KKR проводились з використанням пакету програм AkaiKKR [2] у наближенні локальної густини для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi, Janak, Williams в напів-релятивістському врахуванні остовного (core) рівня та спин-орбітальної взаємодії. Розрахунки здійснювались для  $k$ -сітки  $10 \times 10 \times 10$  у наближенні LDA. Зона Бріллюена 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 стани  $p$ -елементів. Точність розрахунків положення рівня Фермі  $\epsilon_F \pm 6$  меВ.

Моделювання термодинамічних характеристик у наближенні гармонійних коливань атомів для гіпотетичного твердого розчину  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ ,  $x=0-1.0$ , дозволяє встановити енергетичну доцільність існування такого твердого розчину заміщення. Для цього проведено моделювання зміни значень ентальпії змішування  $\Delta H_{mix}(x)$   $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ ,  $x=0-1.0$ . Розрахунок показує енергетичну доцільність існування твердого розчину заміщення  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  лише за концентрацій  $x=0-0.10$ .

Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\epsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\epsilon_g$  та кінетичних характеристик  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  спочатку розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) для упорядкованого варіанту структури, коли атоми Nb заміщають у позиції  $4a$  атоми Ti (рис. 1). Моделювання DOS  $TiNiSn$  розташовує рівень Фермі  $\epsilon_F$  поблизу зони провідності  $\epsilon_C$ , що відповідає результатам [1].

Оскільки заміщення атомів Ti на атоми Nb генерує структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні  $\epsilon_g$  напівпровідника  $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$  біля зони провідності  $\epsilon_C$  з'являються донорні стани, які формують донорну зону, то вже за концентрації  $Ti_{0.99}Nb_{0.01}NiSn$  рівень Фермі  $\epsilon_F$  підійде до краю зони провідності  $\epsilon_C$  (рис. 1). За більших концентрацій атомів Nb зросте концентрація донорних станів та потужність донорної зони, а рівень Фермі  $\epsilon_F$  підійде, а згодом і перетне зону провідності  $\epsilon_C$ : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона. Наближення рівня Фермі  $\epsilon_F$  до зони провідності  $\epsilon_C$  з наступним її перетиним змінить тип провідності напівпровідника з

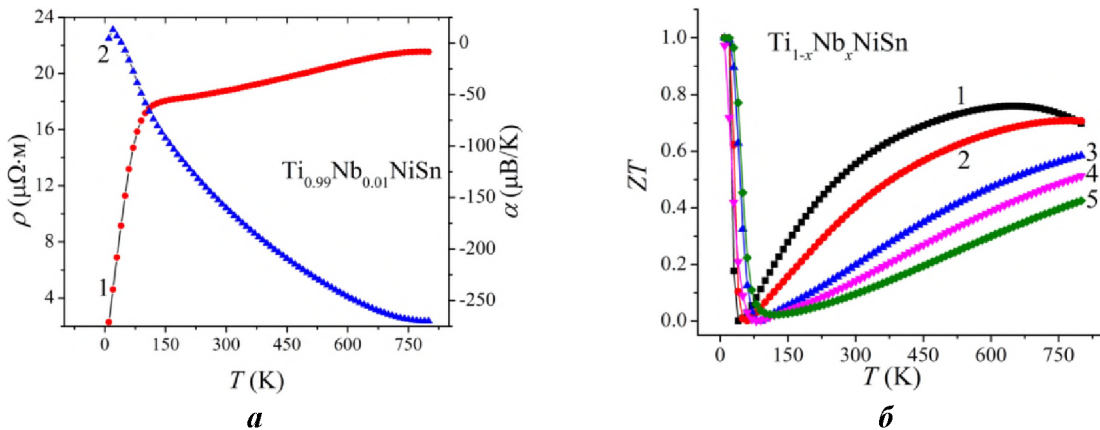
активаційної (для TiNiSn) на металічну (рис. 2а): в експерименті на температурних залежностях питомого електроопору  $\ln(\rho(1/T))$   $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$  зникнуть активаційні ділянки, а значення опору  $\rho$  будуть зростати з температурою.



**Рис. 1** Розподіл густини електронних станів  $\text{DOS}_{\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}}$

Вичерпною характеристикою термоелектричного матеріалу стосовно його ефективності перетворювати теплову енергію в електричну є значення термоелектричної добротності за різних температур. На рис. 2б показано результати моделювання  $ZT$  у температурному діапазоні  $T=10-800$  К для напівпровідникового твердого розчину  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ ,  $x \leq 0.10$ . Зазначимо, що при моделюванні значень термоелектричної добротності  $Z$  було враховано електронну складову теплопровідності  $\kappa_e$ . З рис. 2б можемо бачити, що у напівпровідниковому твердому розчині  $\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}$  за температури  $T \approx 620$  К значення добротності є максимальними та досягають значень  $ZT=0.72$ . Отримані шляхом математичного моделювання значення термоелектричної добротності для  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ ,  $x \leq 0.10$ , свідчать про перспективність отриманого напівпровідникового твердого розчину як термоелектричного матеріалу.

*Робота виконана в рамках проекту HX-010322 та за часткової підтримки Simons Foundation (№1037973).*



**Рис. 2** Моделювання температурних залежностей питомого опору  $\rho(x,T)$  (1) і коефіцієнта термо-ерс (2)  $\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}$  (а) та значень  $ZT$  (б)  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ : 1 –  $x=0.01$ ; 2 –  $x=0.02$ ; 3 –  $x=0.05$ ; 4 –  $x=0.07$ ; 5 –  $x=0.1$

1. Ромака В.А., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Ромака Л.П., Гук О.П., Ромака В.В., Микийчук М.М., Горинь А.М. Новітні термочутливі матеріали та перетворювачі температури. – Львів: Львівська політехніка, 2020. – 612 с.

2. Schruter 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* 52, 188–209(1995).