

ПРОГНОЗУВАННЯ ТА РЕАЛІЗАЦІЯ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ ЕЛЕКТРОРЕЗИСТИВНИХ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ТЕРМОМЕТРІВ НА ОСНОВІ n -HfNiSn

© Крайовський В.Я., Ромака В.А., 2012

Established patterns of transformation functions of electrical resistance and thermoelectric thermoelements based on thermometric material n -HfNiSn with stable and reproducible characteristics in the temperature range $4,2 \div 1600$ K.

Keywords - temperature, electric resistivity, thermopower.

Встановлено закономірності функцій перетворення електрорезистивних та термоелектричних термоелементів на основі термометричного матеріалу n -HfNiSn зі стабільними та відтворюваними характеристиками у температурному діапазоні $4,2 \div 1600$ К.

Ключові слова – температура, електроопір, термо-ЕРС

Вступ

Даною роботою ми розпочинаємо дослідження нового класу термометричних матеріалів на основі інтерметалічного напівпровідника n -HfNiSn. Напівпровідник n -HfNiSn, поряд з дослідженими нами раніше n -ZrNiSn та n -TiNiSn [1], розглядається як основа для виготовлення термоелементів електрорезистивних та термоелектричних термометрів. Попередні дослідження процесів легування n -ZrNiSn та n -TiNiSn атомами рідкісноземельних металів, перехідних $3d$ - та $4d$ -металів, а також p -елементів, дозволили встановити у кожному конкретному випадку механізм генерування структурних дефектів донорної, акцепторної або нейтральної природи. Адже концентрація та тип дефектів, у кінцевому результаті, визначають властивості напівпровідника [2]. Виявилось, що найбільш впливовими факторами є природа домішкових атомів та їх концентрація, що є зрозумілим, а також особливості кристалічної структури напівпровідника, пов'язані з її дефектністю. Так, було встановлено, що кристалічна структура сполук ZrNiSn та TiNiSn є неупорядкованою (дефектною), кристалографічна позиція атомів Zr та Ti на ~ 1 ат.% зайнята атомами Ni, що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи. Оскільки сполуки ZrNiSn та TiNiSn є вузькозонними напівпровідниками, то наявність структурних дефектів донорної природи пояснює як природу “априорного легування” їх донорними домішками, так і визначає механізм входження домішкових атомів у структуру напівпровідника. Таким чином, було встановлено механізм оптимізації параметрів термометричних матеріалів [1].

S. Ögüt та K.M. Rabe [3] методом псевдопотенціалу першими здійснили розрахунок зонної структури сполуки HfNiSn і показали, що вона є напівпровідником. Автори ідентифікували зони неперервних енергій, встановили положення рівня Фермі (у забороненій зоні поблизу стелі валентної зони), а також отримали значення ширини забороненої зони (ε_g) як у центрі зони Бриллюена $\varepsilon_g = 0,48$ еВ, так і у напрямі X – $\varepsilon_g = 1,16$ еВ. Авторів [3] чомусь не здивувала невідповідність між результатами експерименту [4], які вказували на електронний тип провідності HfNiSn, і розрахованим положенням рівня Фермі поблизу валентної зони, що вказує на дірковий тип його провідності. У даному контексті виникає логічне запитання, а якою є природа донорних дефектів HfNiSn, оскільки знаки коефіцієнтів Холла та термо-ЕРС [4] вказують на електрони, як основні носії струму у діапазоні $T = 1,6 \div 260$ К? Розуміння природи таких дефектів дозволить

прогнозувати як механізм входження домішкових атомів у структуру напівпровідника при оптимізації його параметрів.

Дослідження кристалічної структури сполуки HfNiSn

Головною ідеєю цієї частини досліджень було максимально точно визначити кристалічну структуру сполуки HfNiSn, що враховує ступінь зайнятості кожної кристалографічної позиції певним сортом атомів або їх статистичною сумішшю. Для прецизійного уточнення періодів елементарної комірки та встановлення кристалографічних параметрів: координат атомів, теплових параметрів, зайнятості кристалографічних позицій використовувалися масиви даних, отримані як методами порошку (дифрактометр HZG-4a, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) з покровою реєстрацією інтенсивності відбиття, так і монокристалу (дифрактометр Enraf-Nonius CAD-4, $\text{MoK}\alpha$ -випромінювання). Всі розрахунки, пов'язані з розшифруванням та уточненням кристалічної структури, здійснені з використанням пакету програм CSD [5]. Фазовий та хімічний склад зразків контролювалися за допомогою скануючої електронної мікроскопії та мікрозондового аналізу (скануючий електронний мікроскоп JEOL-840A).

Рентгенівський структурний аналіз зразків сполуки HfNiSn показав відсутність на дифрактограмах слідів сторонніх фаз. Однак, з наявного масиву даних дифрактометричних досліджень не вдалося отримати підтвердження наявності неупорядкованості кристалічної структури сполуки HfNiSn. Можемо припустити, що очікувана ступінь дефектності сполуки є такою, що лежить за межею точності рентгеноструктурного методу. А це означає, що використання прямого методу дослідження структури сполуки HfNiSn не дозволило встановити природу дефектів донорної природи, які обумовлюють її електрофізичні властивості. Для встановлення такої природи ми застосували запропонований у [1] *метод оптимізації моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронного спектру та фізичних властивостей* напівпровідника.

Електрокінетичні дослідження *n*-HfNiSn

Дослідження температурних залежностей питомого електроопору $\ln \rho(1/T)$ та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ *n*-HfNiSn (рис. 1) показали наявність активаційних ділянок на залежностях, характерних для напівпровідників, викликаних різними механізмами провідності. Досліджувалися зразки, виготовлені з інтервалом у кілька років, для синтезу яких використовувалися вихідні компоненти різного походження. На рис. 1, як приклад, наведено результати для зразка за №2. Дослідження показали, що нагрівання зразків *n*-HfNiSn до $T = 1620$ К та наступне охолодження до температури рідкого азоту не супроводжувалося появою гістерезисних ефектів, характерних для практично всіх напівпровідників, викликаних зміною їх електронного стану через генерування структурних дефектів. Такі унікальні властивості *n*-HfNiSn є запорукою його подальшого використання як основи для отримання термоелементів електрорезистивних та термоелектричних термометрів [1].

Значення енергії активації ε_1^ρ для двох різних зразків, обчислене із високотемпературних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$, є близькими: $\varepsilon_1^\rho(1) = 145,9$ меВ і $\varepsilon_1^\rho(2) = 148,6$ меВ, що, окрім іншого, говорить про те, що природа донорної зони у *n*-

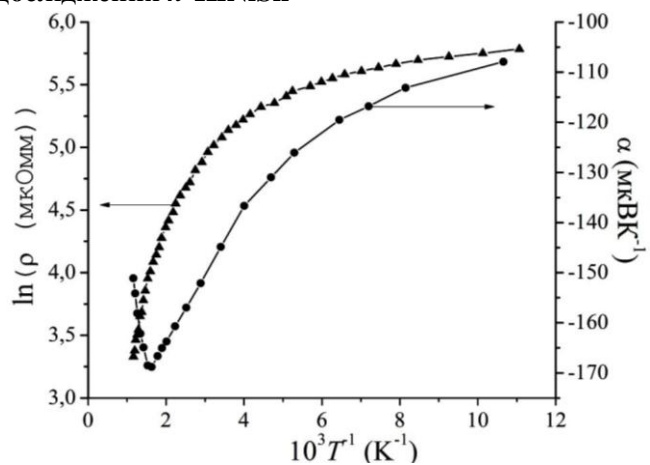


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору (ρ) та коефіцієнта термо-ЕРС (α) *n*-HfNiSn (зразок №2)

HfNiSn не пов'язана із енергетичним рівнем, створеним домішковими атомами, а є результатом *власних структурних* дефектів напівпровідника. У роботі [1] показано, що експериментально визначене значення енергії активації ε_1^p у сильнолегованих та компенсованих напівпровідниках (СЛКН) визначає енергетичний зазор між рівнем Фермі та рівнем протікання зони неперервних енергій, у нашому випадку – зони провідності. У той же час, значення енергії активації ε_1^α , визначене з високотемпературної активаційної ділянки $\alpha(1/T)$ *n*-HfNiSn, є пропорційним усередненій амплітуді модуляції зон неперервних енергій сильнолегованого та компенсованого напівпровідника.

Експериментальні дослідження показали, що у зразку № 1 енергія активації $\varepsilon_1^\alpha = 94,1$ меВ, а у зразку № 2 - $\varepsilon_1^\alpha = 49,7$ меВ. Отримані результати дозволяють зробити ряд висновків. По-перше, той факт, що значення енергій активації для обох зразків *n*-HfNiSn є близькими, говорить про те, що механізм утворення донорного рівня (зони) у забороненій зоні напівпровідника залежить лише від особливості генерування *власних структурних* дефектів сполуки HfNiSn. Враховуючи таку особливість, що значення коефіцієнта термо-ЕРС для обох зразків мають від'ємний знак, концентрація структурних дефектів донорної природи переважає можливі дефекти акцепторної природи. По-друге, оскільки значення енергій активації ε_1^α для обох зразків є набагато меншими, ніж значення енергій активації ε_1^p , дозволяє зробити висновок, що у зразках амплітуда модуляції зон неперервних енергій є незначною, а значить незначною є і концентрація компенсуючої акцепторної домішки. Третій висновок говорить про те, що у зразку № 1 концентрація акцепторних домішок приблизно у два рази перевищує їх концентрацію у зразку № 2. Це випиває із значень енергій активації ε_1^α , яке у зразку № 1 майже у два рази перевищує таке у зразку № 2.

При низьких температурах у *n*-HfNiSn має місце стрибковий механізм переносу заряду. З низькотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ обчислено значення енергій активації стрибкової провідності: $\varepsilon_3^p(1) = 5,2$ меВ і $\varepsilon_3^p(2) = 2,9$ меВ, а з активаційних ділянок $\alpha(1/T)$ значення енергій активації $\varepsilon_3^\alpha(1) = 4,9$ меВ, та $\varepsilon_3^\alpha(2) = 1,9$ меВ, які визначають глибину потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації сильнолегованого та компенсованого напівпровідника («тонку структуру» модуляції [2]). Оскільки значення енергій активації стрибкової провідності ε_3^p визначається ступенем компенсації напівпровідника, то більші значення енергій стрибкової провідності для зразка № 1 вказують на більший вміст у зразку компенсуючої акцепторної домішки, ніж у зразку № 2. Таким чином, аналіз електрокінетичних характеристик інтерметалічного напівпровідника *n*-HfNiSn дозволяє припустити, що наявний донорний рівень (зона), що залягає на глибині $\sim 146 \div 148$ меВ від краю зони провідності, своєю природою завдячує власним структурним дефектам донорної природи. У той же час природа появи коменсуючих акцепторів залишається незрозумілою, носить випадковий характер і, очевидно, пов'язана із неконтрольованими домішками.

Дослідження електронної структури *n*-HfNiSn

Дослідження розподілу густини станів (DOS) *n*-HfNiSn передбачає вичерпні знання про кристалічну структуру напівпровідника. Адже розрахунок розподілу електронної густини здійснюється у першій зоні Бріллюена, яка співпадає з коміркою Вігнера-Зейтца, і яка, у свою чергу, є оберненою до елементарної комірки сполуки HfNiSn. Нижче, у рамках метода ККР-CPA-LDA[1], ми продемонструємо наскільки суттєво впливають на результат розрахунку електронної структури напівпровідника найменші зміни ступеню зайнятості тієї чи іншої кристалографічної позиції певним сортом атомів. Розрахунок DOS було здійснено як для упорядкованого варіанту, так і різних варіантів неупорядкованої кристалічної структури сполуки HfNiSn,

Вище, виходячи саме з результатів електрокінетичних досліджень n -HfNiSn, ми припустили, що у структурі напівпровідника мають місце власні структурні дефекти донорної природи, які, через незначну їх концентрацію, не вдалося ідентифікувати рентгеноструктурними методами дослідження. Зараз продемонструємо дієвість запропонованого у [1] методу оптимізації моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронного спектру та фізичних властивостей інтерметалічного напівпровідника. На рис. 2а показаний результат розподілу густини станів для упорядкованого варіанту структури сполуки HfNiSn, який передбачає розташування атомів у відповідності до структурного типу MgAgAs. Аналіз розподілу електронної густини для варіанту упорядкованої моделі HfNiSn показує, що досліджувана сполука є напівпровідником з шириною забороненої зони $\varepsilon_g = 588$ меВ, а рівень Фермі (ε_F) незначно заходить у зону неперервних енергій – зону провідності. Електронна густина вище рівня Фермі визначається чином d -станами Hf, а валентна зона – d -станами Ni, які перекриваються з d -станами Hf та p -станами Sn.

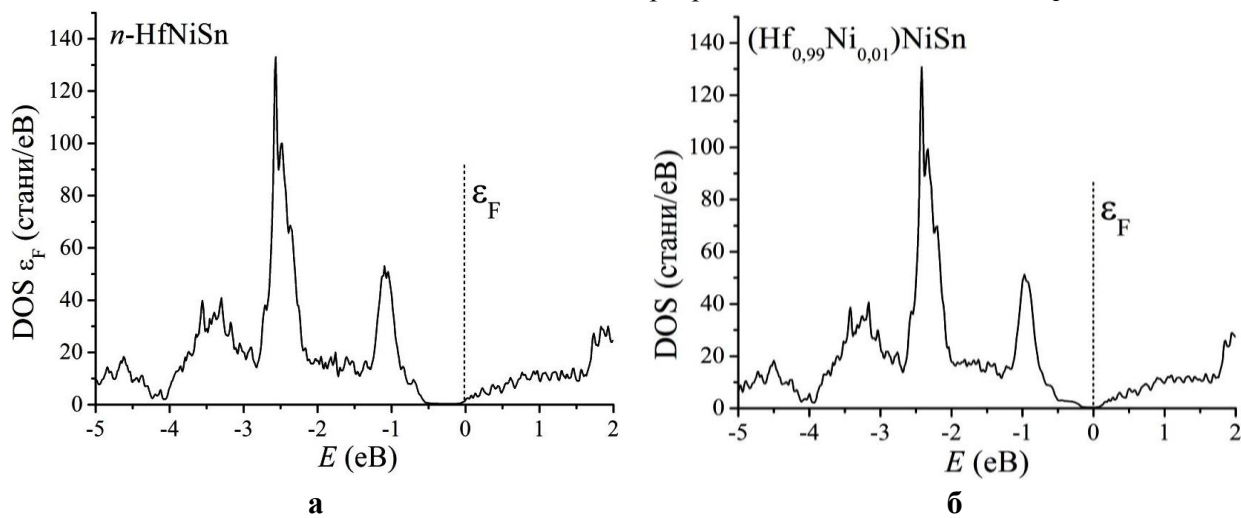


Рис. 2. Розподіл густини станів (DOS) для упорядкованого (а) та неупорядкованого (б) варіантів структури сполуки HfNiSn

Той факт, що рівень Фермі розташовується на краю зони провідності, відповідає результатам гальваноманітних досліджень HfNiSn, які показують, що електрони є основними носіями електричного струму напівпровідника. Однак, запропонована модель не у повній мірі відповідає результатам електрокінетичних досліджень HfNiSn. Те, що рівень Фермі HfNiSn розташований у зоні провідності означає, що на температурних залежностях питомого електроопору $\ln \rho(1/T)$ будуть відсутні високо- та низькотемпературні активаційні ділянки, пов'язані з активацією електронів з рівня Фермі на край зони провідності (ε_1^p) та стрибковим механізмом (ε_3^p) переносу струму, відповідно. У той же час, вище ми показали, що у n -HfNiSn мають місце як активація електронів з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності, так і стрибковий механізму переносу заряду.

У такому разі, запропонована модель електронної структури сполуки HfNiSn не є адекватною реальній електронній структурі напівпровідника. Як висновок, не є адекватною і вибрана нами упорядкована модель кристалічної структури сполуки HfNiSn. Адже, як зазначалося вище, комірка Вігнера-Зейтца є оберненою до елементарної комірки сполуки HfNiSn, а тому результат розрахунку DOS сполуки HfNiSn детермінований її елементарною коміркою. Неадекватність кристалічної структури сполуки HfNiSn є причиною отриманих неадекватних результатів електронної структури.

Для встановлення більш точної електронної структури сполуки HfNiSn нами було здійснено розрахунок розподілу електронної густини практично для всіх можливих випадків взаємного заміщення атомів у вузлах елементарної комірки. Адекватність результатів розрахунків електронної структури сполуки HfNiSn буде означати, що і вибраний, як основа для розрахунків, варіант кристалічної структури сполуки HfNiSn є найбільш адекватним реальному розташуванню атомів у

вузлах елементарної комірки напівпровідника. На рис. 2б ми привели лише той результат розрахунків, які у найбільшій мірі узгоджуються з результатами електрокінетичних та гальваноманітних досліджень сполуки HfNiSn. Виявилося, що найбільш імовірні варіанти розподілу електронної густини отримуються у випадку використання неупорядкованого варіанту структури $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$ сполуки HfNiSn, який є подібними для випадку інтерметалічного напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$. 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 повільно дрейфувати із зони провідності у заборонену зону, ширина якої також зменшується (рис. 3а).

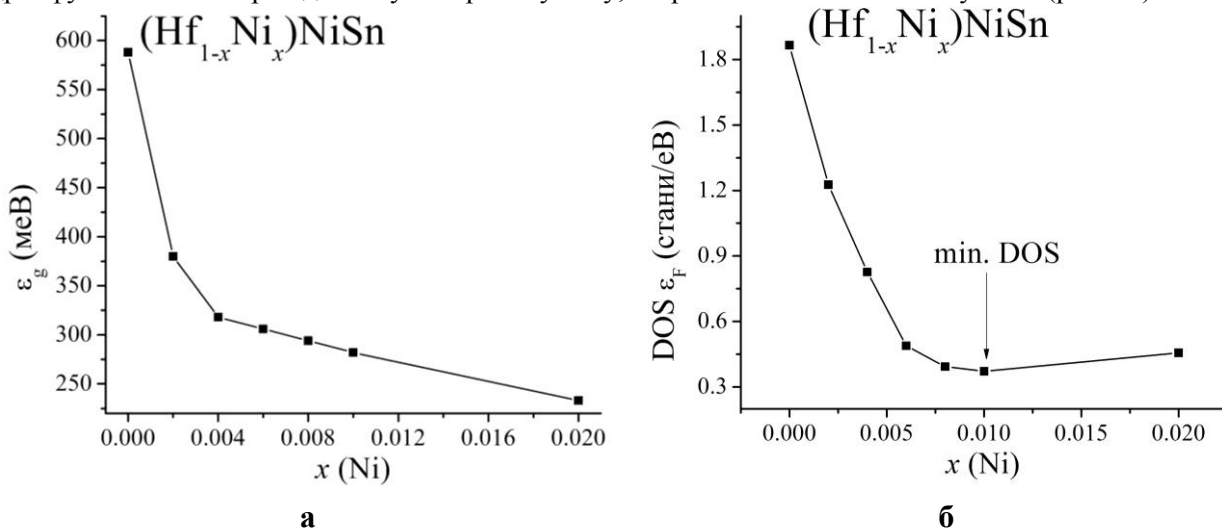


Рис. 3. Зміна значень ширини забороненої зони ϵ_g (а) та густини станів на рівні Фермі (б) для неупорядкованого варіанту структури $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$ сполуки HfNiSn

Характер зміни значень густини станів на рівні Фермі для неупорядкованого варіанту структури $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$ сполуки HfNiSn (рис. 3б) дозволяє вибрати той варіант, який є максимально наближеним до реального. Такою характерною точкою є мінімум на залежності $\text{DOS}(x)$, який має місце для неупорядкованої моделі, що описується формулою $(\text{Hf}_{0.99}\text{Ni}_{0.01})\text{NiSn}$. Напівпровідник, що реалізується, має ширину забороненої зони $\epsilon_g = 282$ меВ, а рівень Фермі розташовується у забороненій зоні біля дна зони провідності. Таке розташування рівня Фермі вказує на електронний тип провідності напівпровідника (як має місце в експерименті) та не суперечить існуванню активації електронів із рівня Фермі у зону провідності (ϵ_1^p -провідність), а також реалізації стрибкового механізму електропровідності (ϵ_3^p -провідність).

Таким чином, повертаючись до кристалічної структури сполуки HfNiSn, можемо стверджувати, що її реальна кристалічна структура є неупорядкованою, містить статистичну суміш атомів Hf та Ni у кристалографічній позиції $4a$, а її хімічний склад описується формулою $(\text{Hf}_{0.99}\text{Ni}_{0.01})\text{NiSn}$. У такому разі, природа “апріорного легування” інтерметалічного напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$ донорними домішками визначається дефектністю його кристалічної структури як результат часткового, до 1 ат.%, зайняття атомами Ni кристалографічної похиції Hf, генеруючи структурні дефекти донорної природи. Отримані результати дозволяють зробити передбачуваним процес сильного легування $n\text{-HfNiSn}$ при оптимізації параметрів напівпровідника для отримання чутливих елементів термоетрів.

Реалізація термоелементів на основі $n\text{-HfNiSn}$

Із наведеного вище випливає, що досліджений інтерметалічний напівпровідник можуть бути використаний для виготовлення чутливих елементів електрорезистивного та термоелектричного термометрів, а на рис. 4 наведені функції перетворення таких термоелементів. З рис. 4 можемо також зробити висновок, що у реалізованих термоелементах залежності електроопору чи термо-

ЕРС від температури мають однозначний характер, а амплітуда зміни значень $R(T)$ та $E(T)$ дозволяє з високою точністю реєструвати зміну температури. Реалізована термоелектрична пара мідь-термометричний матеріал була основою термочутливого елемента термоелектричного термометра. Верхня температурна межа таких термопар обмежена використанням міді і складає 460 К. У разі використання, наприклад, платини як вітки термопар, діапазон вимірювальних температур становитиме $4,2 \div 1600$ К і його обмежує температура гомогенізуючого відпалу матеріалу, з якого виготовлений термоелемент ($T_{\text{гом.}} = 1650$ К на протязі 720 год).

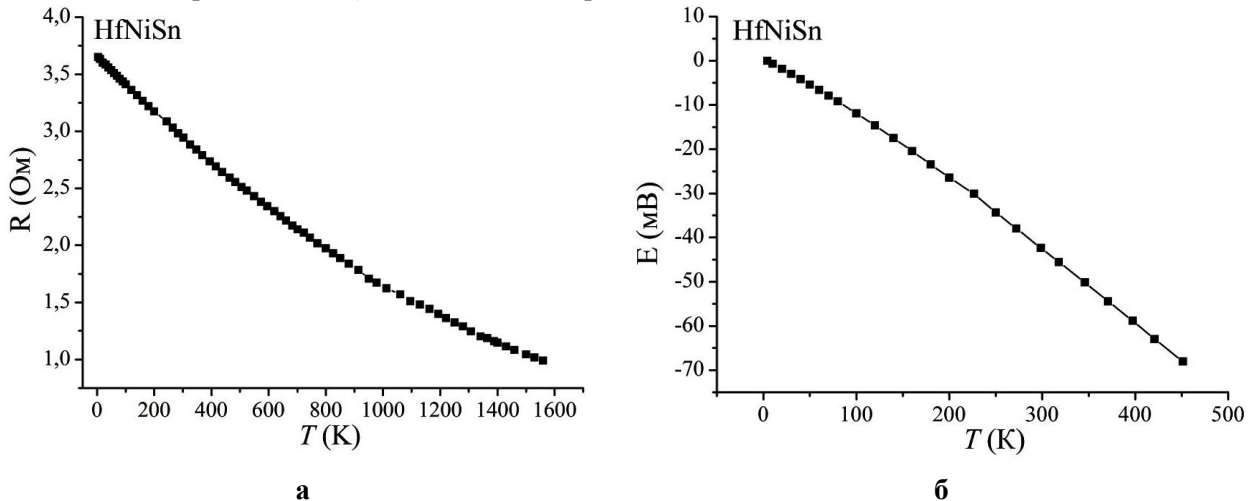


Рис. 4. Зміна значень опору (а) та ЕРС (б) електрорезистивного (а) та термоелектричного (б) термоелементів на основі n -HfNiSn

1. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. *Интерметаллические полупроводники: свойства и применения* // 2011. Л., Львівська політехніка. – 488 с. 2. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. *Электронные свойства легированных полупроводников* // - 1979. - М.: Наука. - 416 с. 3. Larson P., Mahanti S.D. *Electronic structure of rare-earth nickel pnictides: Narrow-gap thermoelectric materials* // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 69, № 24. – P. 15660-15667. 4. Алиев Ф.Г., Брандт Н.Б., Козырьков В.В., Мощалков В.В., Сколосдра Р.В., Стадник Ю.В., Печарский В.К. *Диэлектризация вакансионных интерметаллических систем $RNiSn$, ($R = Zr, Hf, Ti$)* // *Письма в ЖЭТФ.* – 1987. – Т. 45, вып. 11. – С. 535-537. 5. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamenskii V.S., *12th European Crystallographic Meeting. Collected Abstract (Nauka, M., 1989), p. 155.*