

ЧУТЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ОСНОВІ ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

Володимир Крайовський, д-р техн. наук, професор, Марія Рокоманюк, аспірантка, Наталія Лужецька, аспірантка, Володимир Пашкевич, канд. техн. наук, доцент,
Володимир Ромака, д-р техн. наук, професор,
Національний університет “Львівська політехніка”, Україна; e-mail: vkrayovskyy@ukr.net
Юрій Стадник, канд. хім. наук, пров. наук. співр., Любов Ромака, канд. хім. наук,
пров. наук. співр., Андрій Горинь, канд. хім. наук, ст. наук. співр.,
Львівський національний університет ім. І. Франка, Україна

Анотація

Представлено результати експериментальних досліджень чутливих елементів перетворювачів температури на основі напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$. Термометричні матеріали $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x=0.01-0.10$, виготовляли сплавленням шихти компонентів в електродуговій печі з вольфрамовим електродом (катод) в атмосфері очищеного аргону під тиском 0,1 кПа на мідному водоохолоджуваному поді (анод). Термічна обробка сплавів полягала у гомогенізуючому відпалюванні за температури 1073 К. Відпал зразків проводили на протязі 720 год. у вакуумованих до 1,0 Па ампулах з кварцового скла у муфельних електропечах з регулюванням температури з точністю ± 10 К. Масиви дифракційних даних отримано на порошковому дифрактометрі STOE STADI-P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання), а за допомогою програми Fullprof розраховано структурні характеристики $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали за допомогою металографічного аналізу (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU).

Термоелектрична пара платина-термометричний матеріал Pt- $\text{HfNi}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Sn}$ була основою термоелектричного перетворювача.

Моделювання термометричних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів у температурному діапазоні 4.2–1000 К проведено повнопотенціальним методом лінеаризованих плоских хвиль (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves, пакет програм Elk). Реперними токами при моделюванні характеристик слугували результати експериментальних вимірювань.

Рентгенівський фазовий аналіз показав відсутність слідів сторонніх фаз на дифрактограмах досліджуваних зразків термометричних матеріалів $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, а мікросондовий аналіз концентрації атомів на їхній поверхні встановив відповідність вихідним складам шихти.

Уточнення кристалічної структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ показало, що введення атомів Cu упорядковує структуру, що робить її стійкою, а кінетичні характеристики відтворюваними при термоциклюванні за температур $T=4.2-1000$ К. Упорядкування структури термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ приводить до змін в електронній структурі. При цьому зменшується числа донорів – Ni покидає позицію Hf, а заміщення атомів Ni на Cu приводить до генерування структурних дефектів донорної природи (атоми Cu містять більше 3d-електронів), а в забороненій зоні ε_g з'явиться ще одна донорна зона $\varepsilon_{\text{Cu}}^D$.

Моделювання електронної структури показує, що введення у базовий напівпровідник $n\text{-HfNiSn}$ найменш досяжних в експерименті концентрацій домішки Cu ($x=0.005$ та $x=0.01$) спричиняє дрейф рівня Фермі ε_F до зони провідності ε_C , оскільки з'являється ще одна донорна зона $\varepsilon_{\text{Cu}}^D$.

Для чутливих елементів термоперетворювачів за концентрацій домішки Cu $x=0.005$ та $x=0.01$ температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ містять активаційні ділянки, що узгоджується з результатами моделювання електронної структури. Це вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g , а від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ за цих температур уточнюють його положення – поблизу зони провідності ε_C . Розраховано значення енергії активації з рівня Фермі ε_F до дна зони провідності ε_C . Для базового напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$ рівень Фермі ε_F лежить на відстані $\varepsilon_F=81$ меВ від зони провідності ε_C , а у чутливих елементах термоперетворювачів з концентраціями $\text{HfNi}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{Sn}$ та $\text{HfNi}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Sn}$ – на відстанях $\varepsilon_F=1$ меВ та $\varepsilon_F=0.3$ меВ відповідно. Отже, збільшення концентрації донорної домішки Cu приводить до стрімкого руху рівня Фермі ε_F до дна зони провідності зі швидкістю $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 81$ меВ/%Cu.

Концентрація домішки $x=0.01$ є достатньою для металізації провідності чутливих елементів перетворювачів за низьких температур $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$. Це є можливим за умови близькості енергії Фермі ε_F до зони провідності ε_C ($\varepsilon_F=0.3$ меВ), що спрощує теплову іонізацію донорів та появу значного числа вільних електронів. Однак цьому домішкова донорна зона все ще не перетинається із дном зони провідності ε_C .

За концентрацій донорної домішки Cu у $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x=0.2-0.07$, на температурних залежностях питомого електроопору $\ln(\rho(1/T, x))$ зникають високотемпературні активаційні ділянки, що вказує на переміщення рівня Фермі ε_F із забороненої зони ε_g у зону провідності ε_C . При цьому значення питомого електроопору $\rho(T, x)$ монотонно зростають при збільшенні температури, а розсіювання електронів на фонах визначає провідність чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$. Металізація електропровідності термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ за концентрацій $x>0.01$ супроводжується стрімким

зменшення значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$. Так, якщо у n -HfNiSn за температури $T=80$ К значення коефіцієнта термо-ерс становило $\alpha_{x=0}=-178$ мкВ/К, то у матеріалі HfNi_{0.93}Cu_{0.07}Sn $\alpha_{x=0.07}=-24$ мкВ/К. Результати кінетичних властивостей HfNi_{1-x}Cu_xSn узгоджуються висновки структурних та енергетичних досліджень. Проведено моделювання функцій перетворення чутливих елементів термометра опору та термоелектричного перетворювача у температурному діапазоні 4.2–1000 К. Як приклад, наведено функції перетворення термоелектричної пари Pt-HfNi_{0.99}Cu_{0.01}Sn. Відношення зміни значень термо-ерс до діапазону температурних вимірювань у термопарах є більшим від усіх відомих промислових термопар. Однак, через металізацію провідності термометричного матеріалу HfNi_{1-x}Cu_xSn, $x>0.01$, температурний коефіцієнт опору (ТКО) отриманих термометрів опору є більшим від ТКО металів, однак поступається значенням ТКО чутливих елементів, виготовлених напівпровідникових матеріалів.

Ключові слова

Електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі.

1. Вступ

Представлено результати досліджень чутливих елементів перетворювачів температури на основі нового напівпровідникового термометричного матеріалу HfNi_{1-x}Cu_xSn, $x=0.01-0.10$. Дане дослідження є продовженням робіт з дослідження чутливих елементів перетворювачів температури на основі базового напівпровідника n -HfNiSn, започаткованих нами вперше [1].

Представлені нижче результати структурних, кінетичних та енергетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу HfNi_{1-x}Cu_xSn, $x=0.01-0.10$, дозволять встановити коректність використаних методів моделювання його властивостей, отриманого легуванням базового напівпровідника HfNiSn атомами Cu шляхом заміщення атомів Ni (4с). Отримані результати дозволять уточнити просторове розташування атомів у вузлах елементарної комірки, а також ідентифікувати механізми електропровідності для визначення умов синтезу термочутливих матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

2. Недоліки

Дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів температури на основі напівпровідника HfNiSn [1] встановили їхню високу чутливість до режимів термічної обробки (температура та тривалість відпалу).

3. Мета роботи

Встановити механізми електропровідності чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу HfNi_{1-x}Cu_xSn, що дозволить визначити умови отримання чутливих елементів з високою чутливістю та стабільністю у температурному діапазоні до 1000 К.

4. Методики та алгоритми досліджень

Термометричні матеріали HfNi_{1-x}Cu_xSn, $x=0.01-0.10$, виготовляли сплавленням шихти компонентів, зважених з точністю $\pm 0,001$ г, в електродуговій печі з вольфрамовим електродом (катод) в атмосфері очищеного аргону під тиском 0,1 кПа на мідному водоохолоджуваному поді (анод). В якості гетеру використовували попередньо сплавлений губчатий титан. З метою досягнення однорідності сплави переплавлялись двічі. Контроль втрат шихти при плавці проводили повторним зважуванням. Термічна обробка сплавів полягала у гомогенізуючому відпалюванні за температури 1073 К. Відпал зразків проводили на протязі 720 год. у вакуумованих до 1,0 Па ампулах з кварцового скла у муфельних електропечах з регулюванням температури з точністю ± 10 К. Масиви дифракційних даних отримано на порошковому дифрактометрі STOE STADI-P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання), а за допомогою програми Fullprof [2] розраховано структурні характеристики HfNi_{1-x}Cu_xSn. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали за допомогою металографічного аналізу (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU). Розрахунки DFT проводились за допомогою Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4 з потенціалами типу PAW [3]. Використовувався обмінно-кореляційний функціонал Perdew-Burke-Ernzerhof в узагальненому градієнтному у наближенні (GGA) Monkhorst-Pack для k -сітки $11\times 11\times 11$ [4]. У всіх розрахунках відсікання плоскої хвилі було встановлено на 400 еВ. Для кристалічних структур зі змішаним розміщенням використовувався підхід суперкомірки [5]. У цьому випадку була зменшена симетрія решіток і всі унікальні розподіли атомів були згенеровані за допомогою комбінаторного підходу [6]. Параметри решітки для таких структур були оптимізовані змінним об'ємом решітки, який потім підбирався універсальним рівнянням стану [7]. Розрахунок електронних кінетичних коефіцієнтів проводили з використанням коду Exciting [8] (метод FLAPW – Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) шляхом розв'язання лінеаризованого рівняння Больцмана у наближенні сталого часу релаксації. Моделювання розподілу густини електронних станів (DOS) проводили методом Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) (пакет програм AkaiKKR [9]) у наближенні когерентного потенціалу (Coherent Potential Approximation – CPA) та локальної густини (Local Density Approximation – LDA) для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW). Точність розрахунку положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 6$ меВ.

Основою чутливого елемента термометра опору на основі $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ служать полікристалічні зразки у вигляді прямокутних паралелепіпедів розміром $0,5 \times 0,5 \times 5$ (мм³), до яких підведені контакти з мідного або платиного дроту. Експериментальні вимірювання значень електроопору здійснювалося із використанням методу чотирьох контактів, а значень коефіцієнта термо-ерс потенціометричним методом відносно міді та платини. Для зменшення «паразитних» ефектів, зумовлених впливом термо-ерс у місцях контактів, а також ефектів, зумовлених можливим впливом p - n переходу, вимірювання спаду напруги було за різних напрямках електричного струму. Термоелектрична пара платина-термометричний матеріал була основою термоелектричного перетворювача.

Моделювання термометричних характеристик чутливих елементів електрорезистивного та термоелектричного термометрів у температурному діапазоні 4.2–1000 К проведено повнопотенціальним методом лінеаризованих плоских хвиль (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves, пакет програм Elk [8]). Реперними токами при моделюванні характеристик слугували результати експериментальних вимірювань.

5. Дослідження структурних характеристик термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

Рентгенівський фазовий аналіз показав відсутність слідів сторонніх фаз на дифрактограмах досліджуваних зразків термометричних матеріалів $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x=0.01$ – 0.10 , а мікрозондовий аналіз концентрації атомів на їхній поверхні зразків встановив відповідність вихідним складам шихти. Це дозволяє стверджувати, що отриманий термометричний матеріал був однорідним за складом, а його кристалічна структура відповідала структурному типу MgAgAs [1].

Оскільки атомний радіус Cu ($r_{\text{Cu}}=0.128$ нм) є більший, ніж атома Ni ($r_{\text{Ni}}=0.124$ нм), логічним є ріст значень періоду елементарної комірки $a(x)$ термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ за концентрацій $x=0$ – 0.07 за умови заміщення у позиції $4c$ атомів Ni на атоми Cu . Однак, експериментальні дослідження зміни значень періоду комірки $a(x)$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ встановили, що за концентрації $x>0.07$ значення періоду комірки $a(x)$ зменшуються. Це може свідчити про межу розчинності атомів Cu у матриці сполуки HfNiSn .

Уточнення кристалічної структури зразків $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x=0.01$ – 0.07 , показало, що введення атомів Cu упорядковує кристалічну структуру («заліковує» структурні дефекти) і атоми Ni покидають позицію атомів Hf ($4a$). У свою чергу, упорядкування структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ робить її стійкою, а кінетичні характеристики відтворюваними при термоциклюванні у діапазоні температур $T=4.2$ – 1000 К.

Упорядкування кристалічної структури напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ супроводжується змінами його електронної структури. Якщо у n - HfNiSn існують структурні дефекти донорної природи як результат витіснення до $\sim 1\%$ атомів Hf атомами Ni [1], то упорядкування структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ супроводжується, з одного боку, зменшенням числа донорів – Ni покидає позицію Hf . З іншого боку, заміщення атомів Ni ($3d^8 4s^2$) на атоми Cu ($3d^{10} 4s^1$) приводить до генерування структурних дефектів донорної природи (атоми Cu містять більше $3d$ -електронів). Одночасно у забороненій зоні ε_g напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ з'явиться ще одна донорна зона $\varepsilon_{\text{D}_{\text{Cu}}}$, а напівпровідник стане сильнолегованим [10]. Зміни в електронній структурі проявляться на кінетичних характеристиках чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$.

6. Моделювання енергетичних характеристик чутливих елементів на основі термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

Розрахунок електронної структури напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x=0.01$ – 0.10 , проводився з метою моделювання механізмів електропровідності, поведінки рівня Фермі ε_F та ширини забороненої зони ε_g . Оскільки легування базового напівпровідника n - HfNiSn атомами Cu упорядковує його кристалічну структуру, розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) проведено для упорядкованого варіанту структури (рис. 1а).

Результати моделювання енергетичних характеристик базового напівпровідника n - HfNiSn узгоджуються з результатами попередніх досліджень [1]. Як говорилося вище, невпорядкованість кристалічної структури сполуки HfNiSn пов'язана із частковим зайняттям атомами Ni ($\sim 1\%$) кристалографічної позиції $4a$ атомів Hf ($5d^2 6s^2$), що генерує у забороненій зоні ε_g напівпровідника енергетичні стани донорної зони ε_D^1 , (атом Cu містить більше $3d$ -електронів, ніж атом Hf).

З рис. 1а видно, що у базового напівпровідника n - HfNiSn присутня заборонена зона з шириною $\varepsilon_g \approx 360$ меВ, рівень Фермі ε_F фіксується генерованою донорною зоною ε_D^1 , розташованою неподалік краю зони провідності ε_C . При цьому вільні електрони є основними носіями електричного струму, що в експерименті відобразиться від'ємними значеннями коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$. За високих та низьких температур на температурній залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ n - HfNiSn будуть присутні високо- та низькотемпературні активаційні ділянки.

Моделювання електронної структури показує, що введення у базовий напівпровідник n - HfNiSn найменш досяжних в експерименті концентрацій домішки Cu ($x=0.005$ та $x=0.01$) спричиняє дрейф рівня Фермі ε_F до зони провідності ε_C (рис. 1b), оскільки у кристалі генеруються структурні дефекти донорної природи та з'являється ще одна донорна зона $\varepsilon_{\text{D}_{\text{Cu}}}$. З результатів моделювання можемо прогнозувати, що за концентрацій атомів Cu $x=0.005$ та $x=0.01$ на температурних залежностях питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ будуть

присутні активаційні ділянки, оскільки домішки атомів Cu недостатньо, щоб рівень Фермі ε_F перетнув дно зони провідності ε_C . Високотемпературна активаційна ділянка відображає активацію електронів з рівня Фермі ε_F на край зони провідності ε_C , а низькотемпературна – стрибкову провідність по домішкових донорних станах з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F .

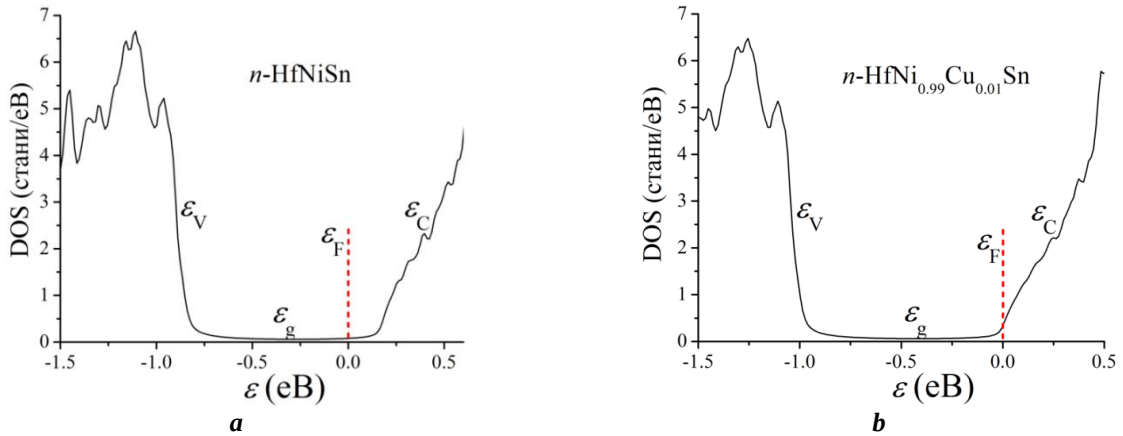


Рис. 1. Розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) $n\text{-HfNiSn}$ (a) та $n\text{-HfNi}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Sn}$ (b) для упорядкованого варіанту структури термометричного матеріалу

Отже, введення атомів Cu до кристалічної структури сполуки HfNiSn змінює електронну структуру напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ та перерозподіляє густину електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$.

Наведені нижче результати дослідження кінетичних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x=0.01\text{--}0.10$, дозволять ідентифікувати механізми електропровідності та умови отримання чутливих елементів з високою чутливістю та стабільністю у температурному діапазоні до 1000 К.

7. Дослідження кінетичних та енергетичних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ наведені на рис. 2 та 3. Як видно з рис. 2, для чутливих елементів термоперетворювачів за концентрацій домішки Cu $x=0.005$ та $x=0.01$ температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ містять активаційні ділянки, що узгоджуються з результатами моделювання електронної структури (рис. 1). У цьому випадку температурні залежності питомого електроопору описується співвідношенням (1) [10]:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^p}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3^p}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму ε_1^p з рівня Фермі ε_F на край зони провідності ε_C , а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по домішкових донорних станах ε_3^p з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F . У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ (рис. 2) можна описати відомим виразом (2):

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\varepsilon_i^\alpha}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання [11]. З високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації ε_1^α , які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій, а з низькотемпературної – значення енергії активації ε_3^α , які пропорційні амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації сильно легованого та компенсованого напівпровідника [10].

Наявність високотемпературних активаційних ділянок на температурних залежностях питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ для зразків $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x=0\text{--}0.01$, вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g , а від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ за цих температур уточнюють його положення – поблизу зони провідності ε_C . При цьому основними носіями електричного струму є електрони. Характер поведінки питомого опору $\rho(x, T)$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x=0\text{--}0.01$, за всіх температур (рис. 2) також відповідає результатам моделювання електронної структури за умови заміщення атомами Cu у кристалграфічній позиції 4a атомів Ni.

З високотемпературних залежностей питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ зразків з концентраціями $x=0$, $x=0.005$ та $x=0.01$ розраховано значення енергії активації з рівня Фермі ε_F до дна зони провідності ε_C . Для базового напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$ рівень Фермі ε_F лежить на відстані $\varepsilon_F=81$ меВ від зони провідності ε_C , а у чутливих елементах термоперетворювачів з концентраціями $\text{HfNi}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{Sn}$ та $\text{HfNi}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Sn}$ – на відстанях

$\varepsilon_F=1$ меВ та $\varepsilon_F=0.3$ меВ відповідно. Отже, збільшення концентрації донорної домішки Cu приводить до стрімкого руху рівня Фермі ε_F до дна зони провідності зі швидкістю $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 81$ меВ/%Cu. За низьких температур електропровідність чутливих елементів термоперетворювачів зі складами $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x \leq 0.005$, визначають стрибки носіїв по локалізованих станах в околі енергії Фермі ε_F . Наявність стрибкового механізму електропровідності для $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x \leq 0.005$, свідчить про недостатню концентрацію домішкових атомів Cu для перекриття хвильових функцій домішкових станів поблизу енергії Фермі ε_F та металізації провідності.

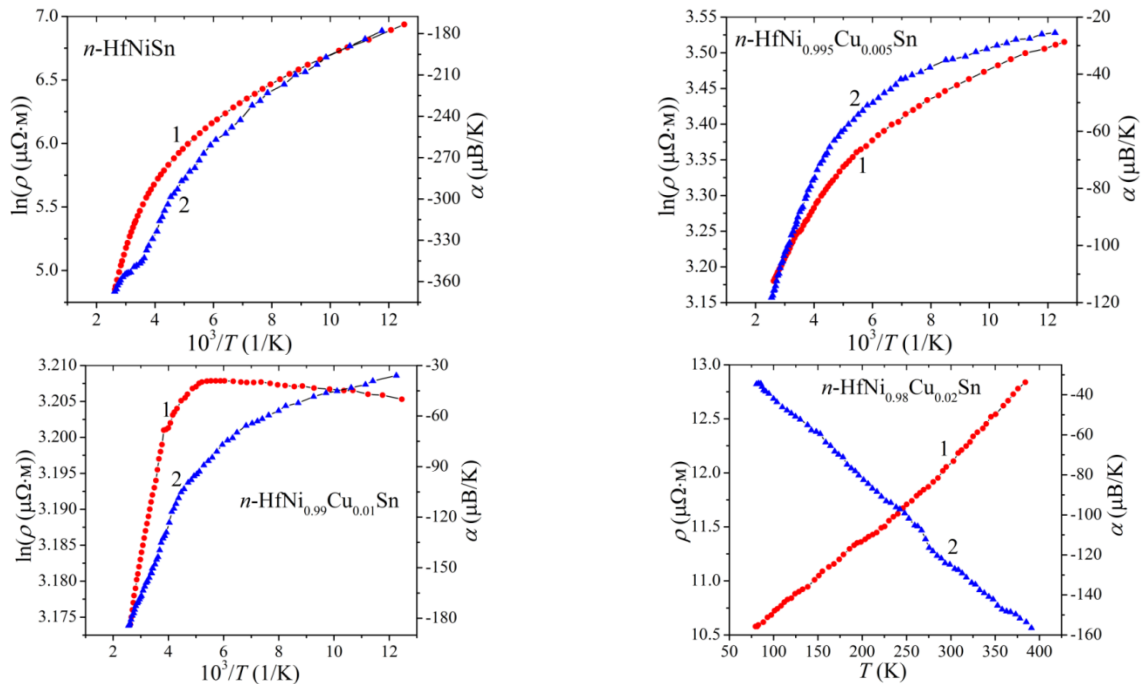


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

Концентрація домішки $x=0.01$ є достатньою для металізації провідності чутливих елементів термоперетворювачів за низьких температур $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$. Це є можливим за умови близькості енергії Фермі ε_F до зони провідності ε_C ($\varepsilon_F=0.3$ меВ), що спрощує теплову іонізацію донорів та появу значного числа вільних електронів. Однак цьому домішкова донорна зона все ще не перетинається із дном зони провідності ε_C . За концентрацій донорної домішки Cu у $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x=0.2-0.07$, на температурних залежностях питомого електроопору $\ln(\rho(1/T, x))$ зникають високотемпературні активційні ділянки (рис. 2). Такий характер зміни значень питомого опору вказує на переміщення рівня Фермі ε_F із забороненої зони ε_g у зону провідності ε_C . Отже, за концентрацій $x=0.2-0.07$ рівень Фермі ε_F перетне край зони провідності ε_C та розташується у зоні неперервних енергій. При цьому значення питомого електроопору $\rho(T, x)$ монотонно зростають при збільшенні температури (рис. 2), а розсіювання електронів на фонах визначає провідність чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$.

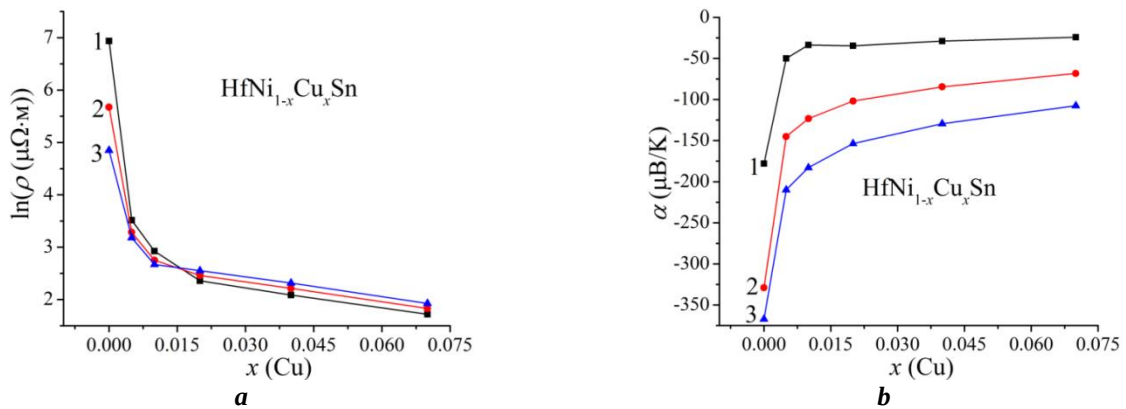


Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ (a) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (b) $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ за різних температур: 1 – $T=80$ K, 2 – $T=250$ K, 3 – $T=380$ K

Для розуміння механізмів електропровідності та типу основних носіїв електричного струму чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ є поведінка залежностей питомого

електроопору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ за різних концентрацій та температур (рис. 3). Так, на ділянці концентрацій $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x=0-0.01$, відбувається стрімке зменшення значень питомого електроопору $\rho(x,T)$. Таке у напівпровідниковому матеріалі електронного типу провідності є можливим лише за умови швидкого приросту концентрації вільних електронів. Такою причиною, як зазначалося вище, є генерування у напівпровідниковому термометричному матеріалі n -типу провідності додаткової донорної зони $\varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{D}}$, утвореної структурними дефектами донорної природи при заміщенні атомів Ni на атоми Cu.

Металізація електропровідності термометричного матеріалу на основі $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ за концентрацій $x>0.01$ очікувано супроводжується стрімким зменшенням значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$. Так, якщо у базовому напівпровіднику $n\text{-HfNiSn}$ за температури $T=80\text{ K}$ значення коефіцієнта термо-ерс становило $\alpha_{x=0}=-178\text{ мкВ/К}$, то у термометричному матеріалі $\text{HfNi}_{0.93}\text{Cu}_{0.07}\text{Sn}$ $\alpha_{x=0.07}=-24\text{ мкВ/К}$. Можемо бачити, що результати кінетичних властивостей $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ узгоджуються висновки структурних та енергетичних досліджень. Адже ріст періоду елементарної комірки $a(x)$ може спричинити лише заміщення атомів Ni на атоми Cu. При цьому у термометричному матеріалі утворюється ще одна донорна зона $\varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{D}}$.

Отже, результати експериментальних досліджень чутливих елементів перетворювачів температури на основі термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ узгоджуються з результатами моделювання їхніх енергетичних характеристик за умови заміщення у кристалографічній позиції 4с атомів Ni на Cu. Отримані результати дозволять уточнити просторове розташування атомів у вузлах елементарної комірки, а також ідентифікувати механізми електропровідності для визначення умов синтезу термочувливих матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

8. Моделювання функцій перетворення чутливих елементів на основі термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

Моделювання функцій перетворення чутливих елементів термометра опору та термоелектричного перетворювача у температурному діапазоні 4.2–1000 K проведено за допомогою методу Full Potential Linearized Augmented Plane Waves з використанням пакету програм Elk [8]. Реперними токами при моделюванні характеристик слугували результати експериментальних вимірювань.

На рис. 4, як приклад, наведено функції перетворення термоелектричної пари $\text{Pt-HfNi}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Sn}$. Можемо бачити, що отримані чутливі елементи термоперетворювачів на основі новітніх термометричних матеріалів мають високу чутливість. Відношення зміни значень термо-ерс до діапазону температурних вимірювань у термопарах є більшим від усіх відомих промислових термопар. Однак, через металізацію провідності термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x>0.01$, температурний коефіцієнт опору (ТКО) отриманих термометрів опору є більшим від ТКО металів, однак поступається значенням ТКО чутливих елементів, виготовлених напівпровідникових матеріалів.

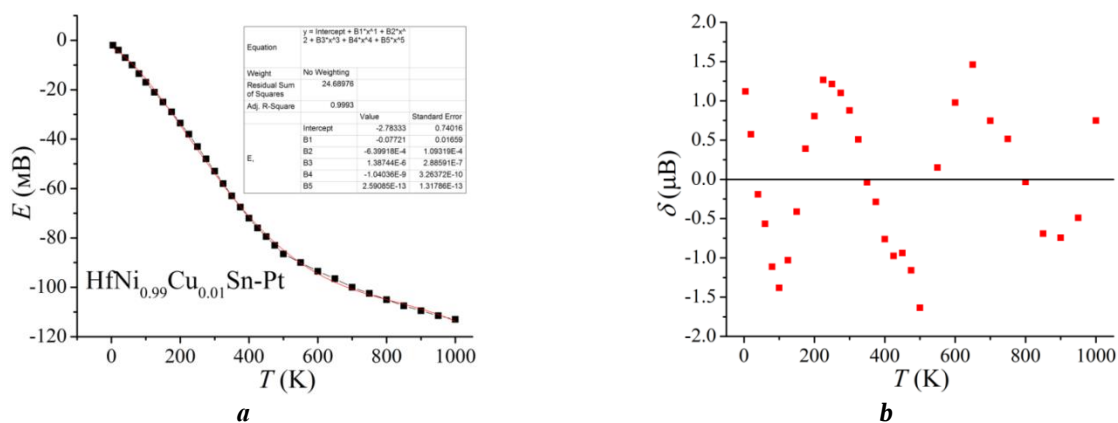


Рис. 4. Функції перетворення термоелектричного перетворювача $E(T)$ $\text{HfNi}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Sn-Pt}$ (a) та регулярних відхилень δ (b)

9. Висновки

На основі результатів дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей термометричних матеріалів $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ встановлено область їхнього існування з незмінною кристалічною структурою, яка обмежена концентраціями $x=0.01-0.10$. Запровадження методів моделювання кристалічної та електронної структур дозволило встановити залежність між просторовим розташуванням атомів у вузлах елементарної комірки (кристалічною структурою) та механізмами електропровідності термометричного матеріалу. Це дозволяє уточнити умови синтезу термометричних матеріалів із заданими кінетичними властивостями та максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Встановлено закономірності функцій перетворення термоелектричної пари $\text{Pt-HfNi}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Sn}$.

10. Подяка

Автори висловлюють вдячність членам наукового семінару кафедри інформаційно-вимірювальних технологій НУ «Львівська політехніка» за цікаву та змістовну дискусію за результатами даних досліджень.

11. Конфлікт інтересів

Автори заявляють про відсутність будь-якого фінансового або іншого можливого конфлікту, який стосується цієї роботи.

Література

- [1] V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, V. Krayovskyy, L. Romaka, O. Guk, V.V. Romaka, M. Mykyuchuk, A. Horyn. *The latest heat-sensitive materials and temperature transducers*. Lviv Polytechnic Publishing House, Lviv, 2020. DOI: <https://opac.lpnu.ua/bib/1131184>. [in Ukrainian].
- [2] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. WinPLOT: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns analysis, *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7, vol.378–381, p.118–123, 2001. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.
- [3] G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, Vol. 47, p. 558–561, 1993. DOI:
- [4] H.J. Monkhorst, J.K. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*. Vol. 13, p. 5188–5192, 1976. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [5] K. Okhotnikov, T. Charpentier, S. Cadars, Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals, *J. Cheminform.* Vol. 8(17), p. 1–15, 2016. DOI: 10.1186/s13321-016-0129-3.
- [6] A. Gulans, S. Kontur, C. Meisenbichler, D. Nabok, P. Pavone, S. Rigamonti, S. Sagmeister, U. Werner, C. Draxl, Exciting – a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory, *J. Phys.: Condens. Matter*. Vol. 26, p. 363202, 1–24, 2014. DOI: 10.1088/0953-8984/26/36/363202.
- [7] T.J. Scheideman, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, H.V. Badding, and J.O. Sofo, Transport coefficients from first-principles calculations, *Phys. Rev. B*, Vol. 68, p. 125210, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.125210>.
- [8] All-electron full-potential linearised augmented-plane wave (FP-LAPW) code – <http://elk.sourceforge.net>.
- [9] M. Schruter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy. *Phys. Rev. B*, vol.52, p.188–209, 1995. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.188>
- [10] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer-Verlag, NY, 1984. DOI: <http://doi10.1007/978-3-662-02403-4>.
- [11] N.F. Mott and E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials*. Clarendon Press, Oxford 1979. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.19720070420>.