

ДОСЛІДЖЕННЯ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ОСНОВІ ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

*Пашкевич В.З., канд. техн. наук, доцент, Крайовський В.Я., д-р техн. наук, професор,
Горпенюк А.Я., канд. техн. наук, доцент, Ромака В.А., д-р техн. наук, професор,
Національний університет “Львівська політехніка”, Україна,
Стадник Ю.В., канд. хім. наук, пров. наук. співр., Ромака Л.П., канд. хім. наук,
пров. наук. співр., Горинь А.М., канд. хім. наук, ст. наук. співр.,
Львівський національний університет ім. І. Франка, Україна,
e-mail: volodymyr.z.pashkevych@lpnu.ua*

Анотація

Представлено результати експериментальних досліджень чутливих елементів перетворювачів температури на основі напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0.01-0.10$. Термометричні матеріали $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ 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 на протязі 720 год у вакуумованих до 1,0 Па за температури 1073 К. Масиви дифракційних даних рентгеноструктурних досліджень отримано на порошковому дифрактометрі STOE STADI-P, а за допомогою програми Fullprof розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали за допомогою металографічного аналізу (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU).

Основою чутливого елемента термометра опору на основі матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ служать полікристалічні зразки у вигляді прямокутних паралелепіпедів розміром $0,5 \times 0,5 \times 5$ (мм³), до яких підведені контакти з мідного і/або платиного дроту. Експериментальні вимірювання значень електроопору здійснювалося із використанням методу чотирьох контактів, а значень коефіцієнта термо-ерс потенціометричним методом відносно міді і/або платини. Термоелектрична пара платина-термометричний матеріал була основою термоелектричного перетворювача.

Моделювання термометричних характеристик чутливих елементів термометра опору термоелектричного перетворювача 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 аналіз показав однорідність досліджуваних зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, про що свідчить відсутність слідів сторонніх фаз на дифрактограмах. Залежності періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ не є лінійною, що вказує на складніші структурні зміни, ніж одноактне заміщення атому Lu на Sc.

Вимірювання значень питомої магнітної сприйнятливості $\chi(T, x)$ проводили відносним методом Фарадея за $T=273$ К з використанням термогравіметричної установки з електронною мікровагою ЭМ-5-ЗМП в магнітних полях до 10 кГс. Експериментальні дослідження питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ чутливих елементів показали, що зразки за всіх концентрацій є парамагнетиками Паулі, а значення $\chi(x)$ визначається електронним газом. У такому разі значення магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ пропорційні густині електронних станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. На ділянці концентрацій $x=0-0.02$ значення магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ зазнають незначних змін, що свідчить про малі зміни концентрації носіїв струму. За концентрації $x>0.02$ відбувається стрімкий ріст густини електронних станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$, вказуючи на ріст концентрації вільних носіїв струму.

Наявність високотемпературних активаційних ділянок на температурних залежностях питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ для усіх зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ свідчить про розташування рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника, а додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ за цих температур уточнюють його положення – поблизу валентної зони ϵ_V . При цьому основними носіями електричного струму є дірки. Характер поведінки питомого опору $\rho(x, T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за всіх температур також відповідає результатам моделювання кінетичних властивостей. Той факт, що в інтервалі концентрацій $x=0-0.04$ значення питомого електроопору $\rho(x, T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за всіх температур незначно змінюються, свідчить про значну перевагу концентрації дірок над електронами. На це вказують додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$. За концентрацій $x \geq 0.04$ значення питомого електроопору стрімко наростають, що пов'язано з появою донорів, які частково компенсують акцептори, що зменшує концентрацію вільних дірок і, як результат, маємо збільшення зріст електроопору.

Адекватною є поведінка коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Поява та збільшення концентрації електронів супроводжується ростом коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$. За концентрації $x \approx 0.07$ залежність коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ містить екстремум, а далі значення коефіцієнта термо-ерс стрімко зменшують і за температури $T=80$ К та концентрації за $x \approx 0.1$ вже електрони є основними носіями струму. На це вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$. Експериментально встановлено, що на ділянці концентрацій $x=0-0.07$ швидкість руху рівня Фермі ϵ_F від валентної зони ϵ_V складає $\Delta\epsilon_F/\Delta x=4.9$ meV/%Sc, а на ділянці

концентрацій $x \geq 0.07$ – $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 11.2$ мВ/%Sc . Наявність різниці у швидкостях руху рівня Фермі ε_F свідчить про різні швидкості генерування акцепторів та донорів: за концентрації $x \geq 0.07$ концентрація донорів зростає у ~ 2 рази швидше, ніж на ділянці $x = 0 - 0.07$.

Проведено моделювання функцій перетворення чутливих елементів термометра опору та термоелектричного перетворювача у температурному діапазоні 4.2–1000 К. Як приклад, наведено функції перетворення чутливого елемента термометра опору на основі термоелектричного матеріалу $\text{Lu}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{NiSb}$ та термоелектричної пари Pt- $\text{Lu}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{NiSb}$. Відношення зміни значень термо-ерс до діапазону температурних вимірювань у термопарах є більшим від усіх відомих промислових термопар. Окрім того, температурний коефіцієнт опору (ТКО) отриманих термометрів опору є більшим від ТКО металів, однак поступається значенням ТКО чутливих елементів, виготовлених із традиційних напівпровідників. Водночас жодний із відомих термометрів опору на базі традиційних напівпровідників не забезпечує стабільні характеристики за температур 4.2–1000 К.

Ключові слова

Електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі.

1. Вступ

Представлено результати експериментальних досліджень чутливих елементів перетворювачів температури на основі нового напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x = 0.01 - 0.10$. Дане дослідження є продовження розпочатого в [1] моделюванням структурних, термодинамічних, кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Моделювання згаданих вище властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ проведено двома методами: методом Корінги-Кона-Ростокера (KKR), пакет програм AkaiKKR [2] у наближенні когерентного потенціалу та повнопотенціальним методом лінеаризованих плоских хвиль (FLAPW), пакет програм Elk [3]. Адже моделювання розподілу електронної густини та функції локалізації електрона Elf $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ дають уявлення про зміни у кристалічній та електронній структурі. За результатами моделювання було запропоновано модель структури термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x+y}\text{Sc}_x\text{Ni}_{1-2y}\text{Sb}$, 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 . Це означає, що в експерименті будуть додатні значеннями коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ за усіх досліджених концентрацій та температур. Запропонована модель є коректною лише за незначного числа атомів Sc, оскільки навіть часткове зайняття атомами Lu позиції атомів Ni 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 , що ускладнює визначення ширини забороненої зони ε_g та значення енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V .

Представлені нижче результати структурних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0.10$, дозволять встановити коректність використаних методів моделювання його властивостей [1], отриманого легуванням базового напівпровідника LuNiSb атомами Zr шляхом заміщення атомів Lu (4a). 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 RNiSb [4–6] 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 $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, що дозволить визначити умови отримання чутливих елементів з високою чутливістю та стабільністю у температурному діапазоні до 1000 К.

4. Методики досліджень

Термометричні матеріали $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x = 0.01 - 0.10$, 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 перепплавлялись 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 [7] розраховано структурні характеристики $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали за допомогою металографічного аналізу (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU).

Основою чутливого елемента термометра опору на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ 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. Вимірювання значень питомої магнітної сприйнятливості $\chi(T, x)$ проводили відносним методом Фарадея за температури 273 К з використанням термогравіметричної установки з електронною мікровагою ЭМ-5-ЗМП в магнітних полях до 10 кГс.

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 [3]). Реперними токами при моделюванні характеристик слугували результати експериментальних вимірювань.

5. Дослідження структурних характеристик термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Рентгенівський фазовий аналіз показав однорідність досліджуваних зразків термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0.01$ – 0.10 , про що свідчить відсутність слідів сторонніх фаз на дифрактограмах. Виходячи з того, що атомний радіус Lu ($r_{\text{Lu}}=0.173$ нм) є більший, ніж Sc ($r_{\text{Sc}}=0.164$ нм), очікуваним є зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ при заміщенні у позиції $4a$ атомів Lu на атоми Sc. Як видно з рис. 1, хід залежності $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ підтверджує зроблене припущення відносно зменшення періоду елементарної комірки термометричного матеріалу. Однак залежність $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ не є абсолютно лінійною і на ній присутні локальні екстремуми. Немонотонна зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (рис. 1) та наявність на залежності локальних екстремумів дозволяє припустити, що при формуванні термометричного матеріалу мають місце складніші структурні зміни, ніж одноактне заміщення атому Lu на Sc.

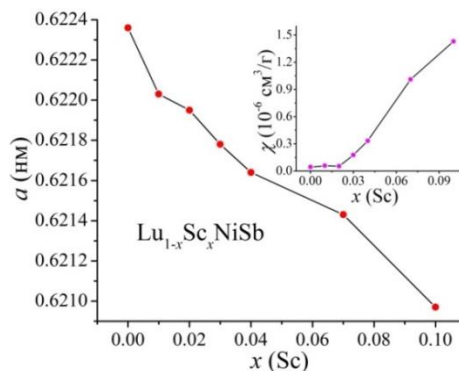


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ та питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$, 273 К (вставка) $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Результати моделювання енергетичних характеристик базового напівпровідника LuNiSb [1] показали існування вакансій у позиції $4a$ атомів Lu, які утворюють структурний дефект акцепторної природи та появою у забороненій зоні ε_g акцепторного рівня ε_A^1 . У такому разі, введення атомів Sc до структури LuNiSb буде супроводжуватися як частковим витісненням атомів Lu з позиції $4a$, так і зайняттям вакансій у цій же позиції. У випадку заміщення у позиції $4a$ атомів Lu на атоми Sc у термометричному матеріалі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ будуть генеруватися структурні дефекти нейтральної природи, оскільки атоми Lu та Sc розташовані в одній групі Періодичної системи елементів. При зайнятті атомами Sc вакансій у позиції $4a$ одночасно ліквідує структурний дефект акцепторної природи та відповідний акцепторний рівень ε_A^1 у забороненій зоні ε_g напівпровідника $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ та утворюється структурний дефект донорної природи з появою у забороненій зоні ε_g відповідного донорного рівня ε_D^1 .

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

Експериментальні дослідження питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за $T=273$ К показали, що зразки за всіх концентрацій є парамагнетиками Паулі (рис. 1, вставка), а значення магнітної сприйнятливості

визначається виключно електронним газом. У такому разі значення магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ пропорційні густині електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$. Можемо бачити, що на ділянці концентрацій $x=0-0.02$ значення магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ зазнають незначних змін. Це вказує на незначні зміни концентрації носіїв струму у цьому діапазоні. І лише за концентрації $x>0.02$ відбувається стрімкий ріст густини електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$, вказуючи на ріст концентрації вільних носіїв струму. Результати магнітних досліджень $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ узгоджуються з висновками структурних досліджень. Наведені нижче результати дослідження кінетичних та енергетичних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, дозволять ідентифікувати механізми електропровідності та умови отримання чутливих елементів з високою чутливістю та стабільністю у температурному діапазоні до 1000 К.

6. Дослідження кінетичних та енергетичних властивостей чутливих елементів на основі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ наведені на рис. 2, 3. Як видно з рис. 2а, для усіх досліджених випадків температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ є характерними для напівпровідників [8] та описується співвідношенням (1):

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

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму ε_1^ρ з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по домішкових донорних станах ε_3^ρ з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F . У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (рис. 2б) 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 [9]. З високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації ε_1^α , які, як показано в [10], 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 [8].

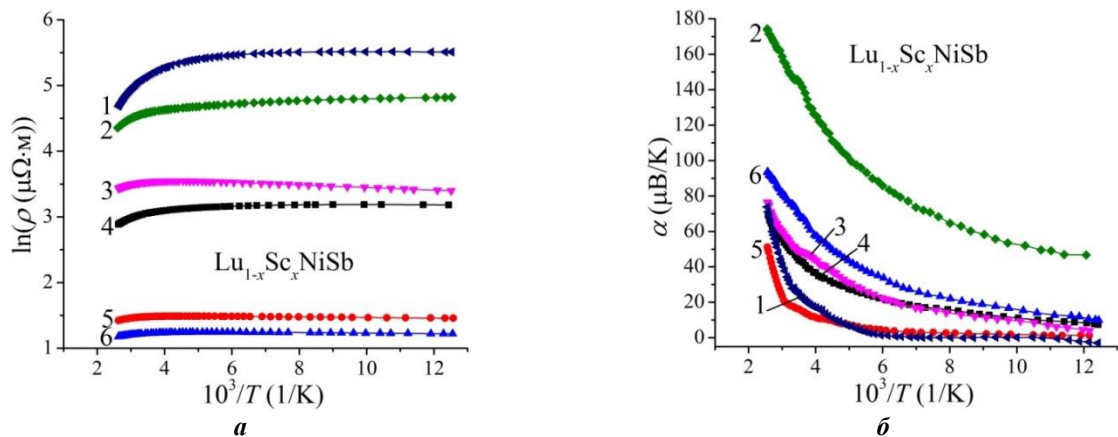


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (б) чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$: 1 – $x=0.10$; 2 – $x=0.07$; 3 – $x=0.03$; 4 – $x=0$; 5 – $x=0.01$; 6 – $x=0.02$

Наявність високотемпературних активаційних ділянок на температурних залежностях питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ для усіх зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ свідчить про розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g напівпровідника, а додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ за цих температур уточнюють його положення – поблизу валентної зони ε_v . При цьому основними носіями електричного струму є дірки.

Характер поведінки питомого опору $\rho(x,T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за всіх температур (рис. 3) також відповідає результатам моделювання кінетичних характеристик за умови вакансій у позиціях атомів Lu та Ni [1]. Якщо напівпровідник одночасно містить носії електричного струму обох типів (електрони та дірки), то на залежності питомого опору $\rho(x,T)$ з'явиться максимум, який показує, що концентрації акцепторів та донорів однакові. Той факт, що в інтервалі концентрацій $x=0-0.04$ значення питомого електроопору $\rho(x,T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за усіх температур незначно змінюються, вказує на значну перевагу концентрації дірок над електронами. На це вказують додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$. І лише за концентрацій $x \geq 0.04$ значення питомого

електроопору починають стрімко наростати. Ми пов'язуємо такий ріст значень $\rho(x,T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ з появою донорів, які частково компенсують акцептори, що зменшує концентрацію вільних дірок і, як результат, маємо збільшення значень електроопору.

Адекватною є поведінка коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (рис. 3). Поява та збільшення концентрації електронів супроводжується ростом коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$. За концентрації $x \approx 0.07$ залежність коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ містить екстремум, а далі значення коефіцієнта термо-ерс стрімко зменшують і за температури $T=80$ К та концентрації за $x \approx 0.1$ вже електрони є основними носіями струму. На це вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (рис. 3).

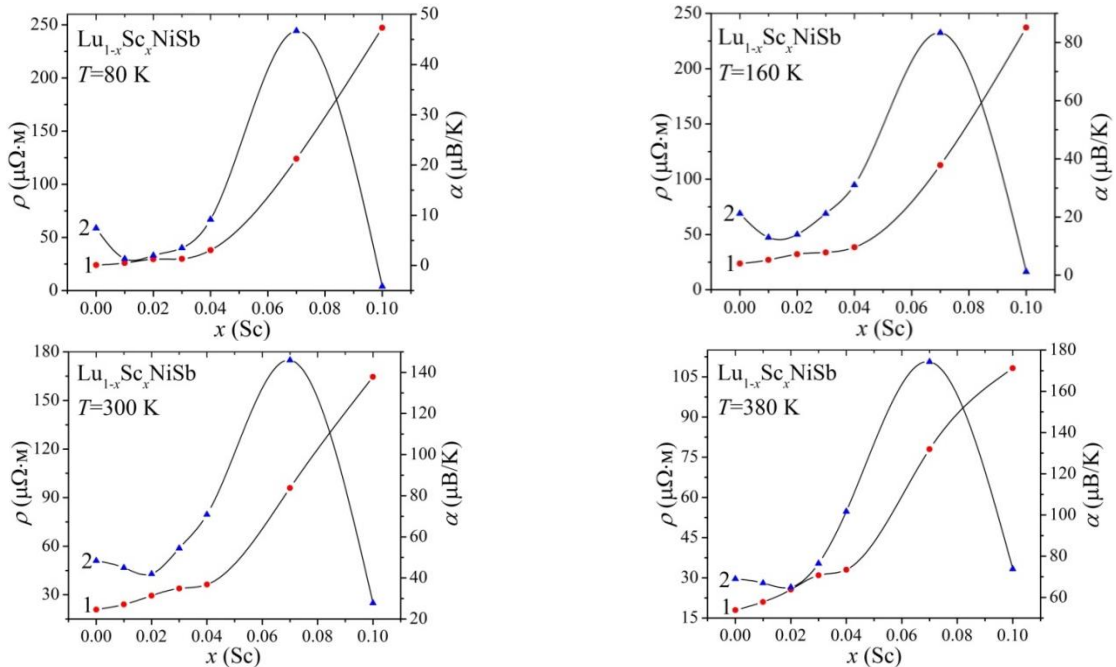


Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (2) $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ за різних температур

Можемо констатувати, що при заміщенні атомів Lu на атоми Sc у $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ генеруються структурні дефекти нейтральної природи, а при зайнятті атомами Sc вакансій одночасно ліквідується структурний дефект акцепторної природи та відповідна акцепторна зона ϵ_A^1 і утворюється структурний дефект донорної природи з появою у забороненій зоні відповідної донорної зони ϵ_D^1 .

Цікавим виявився аналіз енергетичних характеристик $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Відомо, що у $p\text{-LuNiSb}$ рівень Фермі ϵ_F розташований на відстані 10.2 меВ від краю валентної зони ϵ_V , а амплітуда модуляції зон неперервних енергій складає $\epsilon_1^\alpha=35.3$ меВ (рис. 4). Високі значення енергії активації ϵ_1^α вказують на присутність у $p\text{-LuNiSb}$ значного числа неконтрольованих донорів, а положення рівня Фермі ϵ_F визначається співвідношенням концентрацій іонізованих акцепторів і донорів. І якщо природа акцепторів пов'язана з наявністю структурних дефектів $p\text{-LuNiSb}$ у вигляді вакансій у позиціях 4a та 4c, то походження донорів пов'язане з чистотою вихідних компонентів та технології отримання матеріалів.

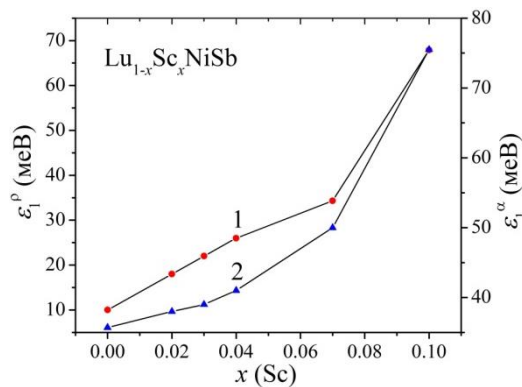


Рис. 4. Зміна значень енергій активації $\epsilon_1^p(x)$ (1) та $\epsilon_1^\alpha(x)$ (2) $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Аналіз поведінки $\epsilon_1^p(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ показує (рис. 4), що на ділянці концентрацій $x=0-0.07$ зміна значень енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ є практично лінійною, а швидкість руху рівня Фермі ϵ_F від валентної зони ϵ_V є постійною і

складає $\Delta\varepsilon_F/\Delta x=4.9$ меВ/%Sc. За концентрації $x \geq 0.07$ кут нахилу залежності $\varepsilon_1^p(x)$ зростає, що вказує на збільшення швидкості руху рівня Фермі ε_F від валентної зони ε_V до значень $\Delta\varepsilon_F/\Delta x=11.2$ меВ/%Sc. Наявність різниці у швидкостях руху рівня Фермі ε_F від валентної зони ε_V до середини забороненої зони $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ свідчить про різні швидкості генерування акцепторів та донорів. Так, що за концентрації $x \geq 0.07$ концентрація донорів зростає у ~ 2 рази швидше, ніж на ділянці $x=0-0.07$. І спричинено це різними змінами у кристалічній структурі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ у залежності від концентрації атомів Sc.

Отже, результати експериментальних досліджень чутливих елементів перетворювачів температури на основі матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ повністю співпадають з результатами моделювання їхніх кінетичних характеристик за умови наявності вакансій у кристалографічних позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni, відповідно [1]. Експериментальні дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ виявили за різних концентрацій різні швидкості генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, що пов'язано з різними механізмами входження атомів Sc у матрицю напівпровідника. 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.

7. Моделювання функцій перетворення чутливих елементів на основі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Моделювання функцій перетворення чутливих елементів термометра опору та термоелектричного перетворювача у температурному діапазоні 4.2–1000 К 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. 5, як приклад, наведено функції перетворення чутливого елемента термометра опору на основі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{NiSb}$ та термоелектричної пари $\text{Pt-Lu}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{NiSb}$. 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. Окрім того, температурний коефіцієнт опору (ТКО) отриманих термометрів опору є більшим від ТКО металів, однак поступається значенням ТКО чутливих елементів, виготовлених із традиційних напівпровідників. Водночас жодний із відомих термометрів опору на базі традиційних напівпровідників не забезпечує стабільні характеристики за температур 4.2÷1000 К.

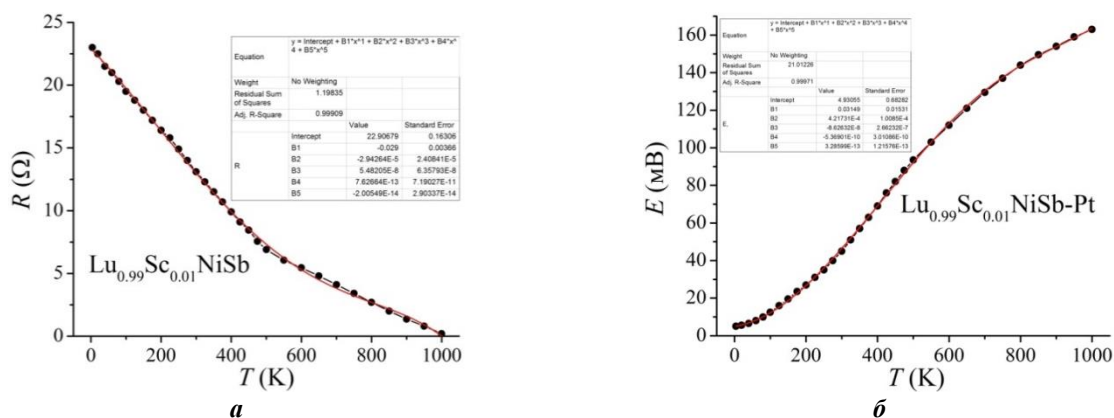


Рис. 5. Термометричні характеристики електрорезистивного (а) та термоелектричного (б) термометрів на основі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{NiSb}$

8. Висновки

На основі результатів дослідження структурних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, встановлено, що отримані результати відповідають результатам моделювання кінетичних характеристик [1]. Виявлено залежність між просторовим розташуванням атомів у вузлах елементарної комірки (кристалічною структурою) та механізмами електропровідності термометричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$. Це дозволяє визначити умови синтезу термометричних матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Встановлено закономірності функцій перетворення чутливого елемента термометра опору на основі термометричного матеріалу $\text{Lu}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{NiSb}$ та термоелектричної пари $\text{Pt-Lu}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{NiSb}$.

9. Подяка

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

10. Конфлікт інтересів

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

Література

- [1] V. Pashkevych, V. Krayovskyy, A. Horpenuk, V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Horyn, V.V. Romaka. *Measuring Equipment and Metrology*, vol.83, no.2, p.21–25, 2022.
- [2] M. Schrueter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy. *Phys. Rev. B*, vol.52, p.188–209, 1995.
- [3] All-electron full-potential linearised augmented-plane wave (FP-LAPW) code – <http://elk.sourceforge.net>.
- [4] K. Wolanska, K. Synoradzki, K. Ciesielski, K. Zaleski, P. Skokowski, D. Kaczorowski. *Mater. Chem. Phys.*, vol.227, p.29–36, 2019. (<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.056>).
- [5] K. Synoradzki, K. Ciesielski, I. Veremchuk, H. Borrmann, P. Skokowski, D. Szymanski, Y. Grin, D. Kaczorowski. *Materials*, vol.12, p.1723–1730, 2019. (<https://doi:10.3390/ma12101723>).
- [6] B. Karla, J. Pierre, R. Skolozdra. *J. Alloys Compd.*, vol.265, p.42–50, 1998. ([https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2)).
- [7] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns analysis, *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7, vol.378–381, p.118–123, 2001. (<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>).
- [8] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. NY, Springer-Verlag, 1984. (<http://doi10.1007/978-3-662-02403-4>).
- [9] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford, Clarendon Press, 1979.
- [10] 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. ISBN 978-966-941-478-6. [in Ukrainian].