

МОДЕЛЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ОСНОВІ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$

Володимир Крайовський, д-р техн. наук, професор, Петро Гаранюк, канд. техн. наук, доцент, Андрій Горпенюк, канд. техн. наук, доцент, Володимир Ромака, д-р техн. наук, професор, Національний університет “Львівська політехніка”, Україна;

e-mail: volodymyr.romaka@gmail.com

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; e-mail: stadnykuu@gmail.com
Ель-кебір Хліль, доктор фізики, професор, Національний центр наукових досліджень (CNRS), Гренобль, Франція; e-mail: el-kebir.hlil@grenoble.cnrs.fr

<https://doi.org/10.23939/istcmtm2024.04.030>

Анотація

Представлено результати моделювання термодинамічних, структурних та кінетичних властивостей термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, $x=0-0.10$, а також функцій перетворення чутливих елементів термоелектричного перетворювача на його основі у температурному діапазоні 4.2–1000 К. Наведені результати продовжують дослідження чутливих елементів перетворювачів температури на основі базового напівпровідникового термометричного матеріалу TiCoSb . Попередні дослідження структурних, енергетичних та кінетичних властивостей TiCoSb показало, що його кристалічна структура є неупорядкованою, а в кристалографічних позиціях 4с атомів Со та 4а атомів Ті присутні вакансії. У напівпровіднику TiCoSb рівень Фермі ε_F розташовується у забороненій зоні ε_g , ширина якої становить $\varepsilon_g \approx 257$ меВ.

Чутливі елементи перетворювачів температури виготовлені з термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, отриманого легуванням базового напівпровідника TiCoSb атомами Cr ($3d^5 4s^1$), уведеними до структури шляхом заміщення у кристалографічній позиції 4с атомів Со ($3d^7 4s^2$). Оскільки атом Cr має менше 3d-електронів, ніж Со, то таке легування повинно було генерувати у забороненій зоні ε_g домішкові акцепторні стани. У такий спосіб планується змінювати ступінь компенсації $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ та механізми електропровідності. У свою чергу, володіючи механізмом зміни концентрації енергетичних станів можемо прогнозувати здійснювати оптимізацію кінетичних властивостей термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. Це дозволить підвищити чутливість та точність чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів.

Термометричні матеріали $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, $x=0.01-0.10$, 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). В якості гетеру використовували титан. Термічна обробка сплавів полягала у гомогенізуючому відпалюванні за температури 1073 К на протязі 720 год. у вакуумованих кварцевих ампулах (до 1,0 Па) 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 $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. 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. Використовувався обмінно-кореляційний функціонал Perdew-Burke-Enzerhoff в узагальненому градієнтному у наближенні (GGA) Monkhorst-Pack для k -сітки $11 \times 11 \times 11$. У всіх розрахунках відсікання плоскої хвилі було встановлено на 400 еВ. Для кристалічних структур зі змішаним розміщенням використовувався підхід суперкомірки. У цьому випадку була зменшена симетрія решіток і всі унікальні розподіли атомів були генеровані за допомогою комбінаторного підходу. Параметри решітки для таких структур були оптимізовані змінним об'ємом решітки, який потім підбирався універсальним рівнянням стану. Розрахунок електронних кінетичних коефіцієнтів проводили з використанням коду Exciting (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) 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. Моделювання термометричних характеристик чутливих елементів електроорезистивного та термоелектричного термометрів у температурному діапазоні 4.2–1000 К проведено повнопотенціальним методом лінеаризованих плоских хвиль (метод FLAPW, пакет програм Elk).

Моделювання зміни періоду комірки $a(x)$ для упорядкованого варіанту структури $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, $x=0-0.1$, показало лінійне збільшення періоду комірки, оскільки атомний радіус Cr ($r_{Cr}=0.128$ нм) є більший за атомний радіус Со ($r_{Co}=0.125$ нм). Експериментальні дослідження структури зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, $x=0-0.1$, встановили,

що зміна періоду $a(x)$ не відповідає результатам моделювання. У діапазоні концентрацій $x=0-0.02$ значення періоду $a(x)$ наростають, що було очікуваним при заміщенні атомів Co ($3d^7 4s^2$) на атоми Cr ($3d^5 4s^1$), бо атомний радіус Cr більшим за атомний радіус Co. Такі зміни приведуть до перерозподілу електронної густини та появи дефектів акцепторної природи, оскільки атом Cr містить менше d -електронів, ніж атом Co. Зайняття атомами Cr вакансій у позиції $4a$ атомів Ti та $4c$ атомів Co, які присутні у TiCoSb, також може спричинити збільшення значень періоду комірки $a(x)$ TiCo_{1-x}Cr_xSb. Наявність вакансій породжує структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні ε_g з'являться акцепторні стани. У випадку заміщення у позиції $4a$ атомів Ti ($3d^2 4s^2$) на атоми Cr ($3d^5 4s^1$) або зайняття ними вакансій у TiCo_{1-x}Cr_xSb генеруватимуться структурні дефекти донорної природи (Cr має більше d -електронів, ніж Ti).

Для упорядкованого варіанту структури гіпотетичного термометричного матеріалу TiCo_{1-x}Cr_xSb, $x=0-1.0$, проведено розрахунок термодинамічних характеристик у наближенні гармонійних коливань атомів у рамках теорії функціоналу густини DFT. Результати розрахунку зміни значень термодинамічного потенціалу Гіббса $\Delta G_{mix}(x)$ термометричного матеріалу TiCo_{1-x}Cr_xSb показують незначну розчинність атомів Cr.

Розрахунок електронної структури напівпровідникового термометричного матеріалу TiCo_{1-x}Cr_xSb, $x=0-0.10$, для упорядкованого варіанту кристалічної структури показав, що в базовому термометричному матеріалі TiCoSb рівень Фермі ε_F лежить у забороненій зоні ε_g біля її середини. Легування TiCoSb найменшою концентрацією атомів Cr ($x=0.005$) приводить до появи дефектів акцепторної природи (Cr має менше d -електронів, ніж Co). Як наслідок, у забороненій зоні ε_g з'являються відповідні акцепторні стани ε_A , які розташовані поблизу валентної зони ε_V . Рівень Фермі ε_F у TiCo_{0.995}Cr_{0.005}Sb відійде від середини забороненої зони ε_g до валентної зони ε_V . В експерименті отримаємо термометричний матеріал з додатними значеннями коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$, що буде слугувати однією віткою термоелектричного перетворювача температури.

При збільшенні концентрації домішки Cr, наприклад у TiCo_{0.98}Cr_{0.02}Sb, зросте концентрація акцепторних станів, що змусить рівень Фермі ε_F перетнути край валентної зони ε_V та розташуватися у зоні неперервних енергій. Знаходження рівня Фермі ε_F у валентній зоні ε_V змінить тип електропровідності термометричного матеріалу TiCo_{1-x}Cr_xSb з активаційної на металічну.

Розрахувавши електронну структуру TiCo_{1-x}Cr_xSb, отримаємо інструмент для моделювання поведінку питомого опору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ при появі у забороненій зоні ε_g акцепторних станів. За найменшої концентрації акцепторної домішки Cr, $x=0.002$, електропровідність носить металічний характер, а значення $\rho(x, T)$ є найвищими. Збільшення значень питомого опору $\rho(T, x)$ TiCo_{1-x}Cr_xSb з ростом температури обумовлене механізмами розсіювання носіїв струму. Високі значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ за температур $T=40-800$ К показують, що термометричний матеріал TiCo_{1-x}Cr_xSb залишається сильно легованим напівпровідником, у якого рівень Фермі ε_F лежить у валентній зоні ε_V . На це вказують додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$. Збільшення концентрації акцепторної домішки Cr супроводжується ростом концентрації дірок, а це приводить до зменшення значень питомого опору $\rho(x, T)$, а дірки і надалі залишаються основними носіями струму термометричного матеріалу TiCo_{1-x}Cr_xSb. Моделювання показало, що введення атомів Cr до структури TiCoSb змінює його електронну структуру та перерозподіляє густину електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$.

Наведено функції перетворення термоелектричної пари Pt-TiCo_{0.99}Cr_{0.01}Sb. 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 TiCo_{1-x}Cr_xSb, $x>0.005$, 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 моделювання термодинамічних, структурних та кінетичних властивостей термометричного матеріалу TiCo_{1-x}Cr_xSb, $x=0.01-0.10$, а також функцій перетворення чутливих елементів термометра опору та термоелектричного перетворювача у температурному діапазоні 4.2–1000 К. Наведені результати продовжують дослідження чутливих елементів перетворювачів температури на основі базового напівпровідникового матеріалу TiCoSb. Попередні дослідження структурних, енергетичних та кінетичних властивостей базового матеріалу TiCoSb показало, що його кристалічна структура є неупорядкованою, а в кристалографічних позиціях $4c$ атомів Co та $4a$ атомів Ti присутні вакансії [1]. У напівпровіднику TiCoSb рівень Фермі ε_F розташовується у забороненій зоні ε_g , ширина якої становить $\varepsilon_g \approx 257$ meV.

Чутливі елементи перетворювачів температури виготовлені з термометричного матеріалу TiCo_{1-x}Cr_xSb, отриманого легуванням базового напівпровідника TiCoSb атомами Cr ($3d^5 4s^1$), уведеними до структури шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4c$ атомів Co ($3d^7 4s^2$). Оскільки атом Cr має менше $3d$ -електронів, ніж Co, то таке легування повинно було генерувати у забороненій зоні ε_g напівпровідника домішкові акцепторні стани. У такий спосіб планується змінювати ступінь компенсації термометричного матеріалу TiCo_{1-x}Cr_xSb та механізми електропровідності. У свою чергу, володіючи механізмом зміни концентрації домішкових станів термометричного матеріалу можемо прогнозовано здійснювати оптимізацію кінетичних властивостей TiCo_{1-x}Cr_xSb. Це дозволить підвищити чутливість та точність чутливих елементів термометрів опору та

термоелектричних перетворювачів [2]. Представлені нижче результати теоретичних досліджень структурних, термодинамічних, кінетичних та енергетичних властивостей $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ дозволять ідентифікувати структурні зміни, які спричиняють трансформацію електронної структури та механізми електропровідності, знання яких є умовою успішної оптимізації властивостей термометричних матеріалів та чутливих елементів термоперетворювачів на їхній основі.

2. Недоліки

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

3. Мета роботи

Визначити область існування термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ для визначення граничної концентрації домішки Cr при оптимізації кінетичних властивостей, що дозволить підвищити чутливість та точність чутливих елементів електрорезистивних та термоелектричних термометрів. Встановлення механізмів електропровідності чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ дозволить визначити умови отримання чутливих елементів з високою чутливістю та стабільністю у температурному діапазоні до 1000 K.

4. Методики та алгоритми досліджень

Термометричні матеріали $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, $x=0.01-0.10$, для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів 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). В якості гетеру використовували попередньо сплавлений губчатий титан. Термічна обробка сплавів полягала у гомогенізуючому відпалюванні за температури 1073 K. Відпал зразків проводили на протязі 720 год. у вакуумованих ампулах (до 1,0 Па) з кварцового скла у муфельних електропечах з регулюванням температури з точністю ± 10 K. Масиви дифракційних даних отримано на порошковому дифрактометрі STOE STADI-P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання), а за допомогою програми Fullprof [3] розраховано структурні характеристики $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. Хімічний та фазовий склад 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 [4]. Використовувався обмінно-кореляційний функціонал Perdew-Burke-Enzerhoff в узагальненому градієнтному у наближенні (GGA) Monkhorst-Pack для k -сітки $11 \times 11 \times 11$ [5]. У всіх розрахунках відсікання плоскої хвилі було встановлено на 400 eV. Для кристалічних структур зі змішаним розміщенням використовувався підхід суперкомірки. У цьому випадку була зменшена симетрія решіток і всі унікальні розподіли атомів були генеровані за допомогою комбінаторного підходу [6]. Параметри решітки для таких структур були оптимізовані змінним об'ємом решітки, який потім підбирався універсальним рівнянням стану. Розрахунок електронних кінетичних коефіцієнтів проводили з використанням коду Exciting [7] (метод FLAPW – Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) шляхом розв'язання лінеаризованого рівняння Больцмана у наближенні сталого часу релаксації [8]. 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) [10]. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 6$ meV. Моделювання термометричних характеристик чутливих елементів електрорезистивного та термоелектричного термометрів у температурному діапазоні 4.2–1000 K проведено повнопотенціальним методом лінеаризованих плоских хвиль (метод FLAPW, пакет програм Elk [7, 8]). Реперними токами при моделюванні характеристик слугували результати експериментальних вимірювань.

5. Моделювання структурних та термодинамічних властивостей термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$

A priori ми розуміли, що у термометричному матеріалі $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ буде мати невелику протяжність через обмежену розчинність атомів Cr у матриці базового напівпровідника TiCoSb . Адже згідно кристалохімічної концепції Цинтля (Zintl E.) [2] утворення хімічної сполуки зі структурою MgAgAs є можливим за умови наявності у ній 18 валентних електронів. Розуміючи, всю обмеженість даної концепції, яка не враховує немонотонної зміни величин атомних радіусів, електронегативностей, потенціалів іонізації атомів в межах однієї групи тощо, вона дозволяє на якісному рівні прогнозувати утворення твердих розчинів зі структурою MgAgAs , а також можливу область їхнього існування.

Базовий термометричний матеріал TiCoSb володіє 18 валентними електронами, а введення до його структури атомів Cr з 6 валентними електронами замість атомів Co з 9 валентними електронами може обмежити область існування термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. Однак враховуючи невпорядкованість кристалічної структури TiCoSb та наявність вакансій у позиціях 4a та 4c нам видається, що реальна область існування

термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ буде більшою, ніж можна передбачити розрахунками для упорядкованого варіанту структури.

Моделювання зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ для упорядкованого варіанту структури термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, $x=0-0.1$, показало лінійне збільшення періоду комірки, що є зрозумілим, оскільки атомний радіус Cr ($r_{\text{Cr}}=0.128$ нм) є більший за атомний радіус Co ($r_{\text{Co}}=0.125$ нм) (рис. 1а).

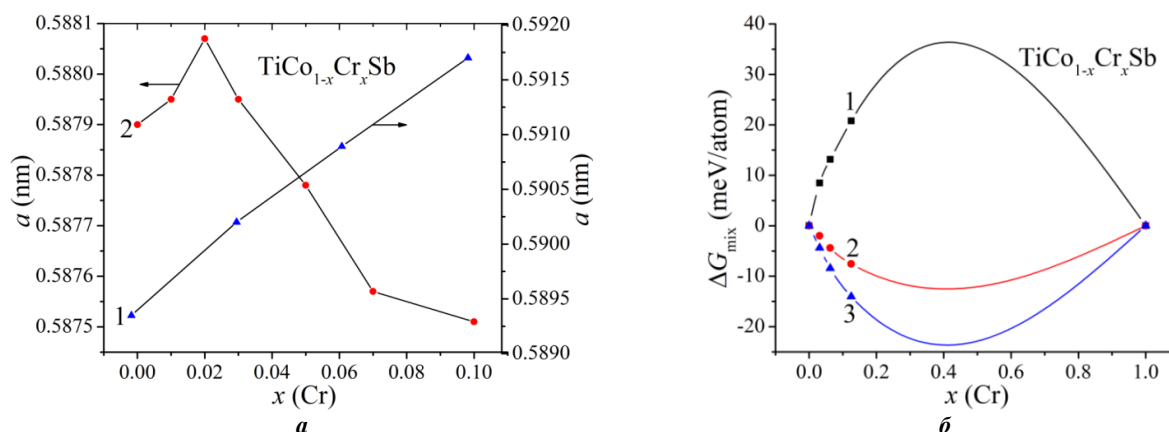


Рис. 1. Моделювання (1) та експериментальні значення (2) зміни періоду комірки $a(x)$ (а) та результати розрахунку термодинамічного потенціалу Гіббса ΔG_{mix} (б) $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ для упорядкованого варіанту структури: 1 – ΔH_{mix} , 2 – $T=873$ K, 3 – $T=1073$ K

У свою чергу, експериментальні дослідження структури зразків термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, $x=0-0.1$, встановили, що дифрактограми індексуються у структурному типі MgAgAs [1], однак зміна періоду комірки $a(x)$ не узгоджується з результатами моделювання і носить складний характер (рис. 1). У діапазоні концентрацій $x=0-0.02$ значення періоду комірки $a(x)$ прогнозовано наростають, що було очікуваним при заміщенні у кристалографічній позиції 4с атомів Co ($3d^74s^2$) на атоми Cr ($3d^54s^1$), бо атомний радіус Cr більшим за атомний радіус Co. Такі зміни у структурі приведуть до перерозподілу електронної густини та появи у позиції 4с структурних дефектів акцепторної природи, оскільки атом Cr містить менше d -електронів, ніж атом Co.

З іншого боку, зайняття атомами Cr вакансій у позиції 4а атомів Ti та 4с атомів Co, які присутні у TiCoSb [1], також може спричинити збільшення значень періоду комірки $a(x)$ термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. Наявність вакансій у структурі TiCoSb породжує структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні ε_g з'являться відповідні акцепторні стани. У випадку заміщення у позиції 4а атомів Ti ($3d^24s^2$) на атоми Cr ($3d^54s^1$) або зайняття ними вакансій у $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ генеруватимуться структурні дефекти донорної природи (Cr має більше d -електронів, ніж Ti).

За концентрації $x \approx 0.02$ на залежності $a(x)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ присутній максимум, а за більших концентрацій значення періоду комірки зменшуються. Таке за умов існування твердого розчину заміщення може виникнути лише при частковому заміщенні у позиції 4а атомів Ti ($r_{\text{Ti}}=0.146$ нм) на атоми меншого розміру Cr ($r_{\text{Cr}}=0.128$ нм). У випадку заміщення у позиції 4а атомів Ti ($3d^24s^2$) на атоми Cr ($3d^54s^1$), як і у випадку зайняття ними вакансій, у $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ генеруватимуться дефекти донорної природи (Cr містить більше d -електронів, ніж Ti). У підсумку, у забороненій зоні ε_g термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ одночасно з'являються акцепторні та донорні стани, а напівпровідниковий матеріал буде сильно легованим та компенсованим [11].

Важливо зрозуміти, в яких межах енергетично доцільним є існування термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. Для цього для упорядкованого варіанту кристалічної структури гіпотетичного термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, $x=0-1.0$, коли лише у позиції 4с відбувається заміщення атомів Co на атоми Cr, проведено розрахунок термодинамічних характеристик у наближенні гармонійних коливань атомів у рамках теорії функціоналу густини DFT. Результати розрахунку зміни значень термодинамічного потенціалу Гіббса $\Delta G_{\text{mix}}(x)$ (рис. 1б) термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ показують незначну розчинність атомів Cr.

6. Моделювання енергетичних та кінетичних властивостей чутливих елементів на основі термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$

Розрахунок електронної структури напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, $x=0-0.10$, для упорядкованого варіанту кристалічної структури проводили для моделювання поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних властивостей. З рис. 2 можемо бачити, що в базовому термометричному матеріалі TiCoSb рівень Фермі ε_F лежить у забороненій зоні ε_g біля її середини. Легування напівпровідникового матеріалу TiCoSb найменшою концентрацією атомів Cr ($x=0.005$) приводить до появи структурних дефектів акцепторної природи (Cr має менше d -електронів, ніж Co). Як наслідок, у забороненій зоні ε_g з'являються відповідні акцепторні стани ε_A , які розташовані поблизу валентної зони ε_V . Рівень Фермі ε_F у $\text{TiCo}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{Sb}$ відійде від середини забороненої зони ε_g до валентної зони ε_V . В експерименті отримаємо термометричний матеріал з додатними значеннями коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$, що буде слугувати однією віткою термоелектричного перетворювача температури.

При збільшенні концентрації домішки Cr, наприклад у $\text{TiCo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{Sb}$, зростає концентрація акцепторних станів, що змусить рівень Фермі ε_F перетнути край валентної зони ε_V та розташуватися у зоні неперервних енергій. Відбудеться перехід електропровідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [11]. Знаходження рівня Фермі ε_F у валентній зоні ε_V змінить тип електропровідності термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ з активаційної на металічну [11]. В експериментальних дослідженнях значення електроопору будуть зростати у силу дії механізмів розсіювання і на температурних залежностях $\ln(\rho(1/T))$ зникнуть активаційні ділянки. Однак у термометричному матеріалі $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ і надалі існує заборонена зона ε_g .

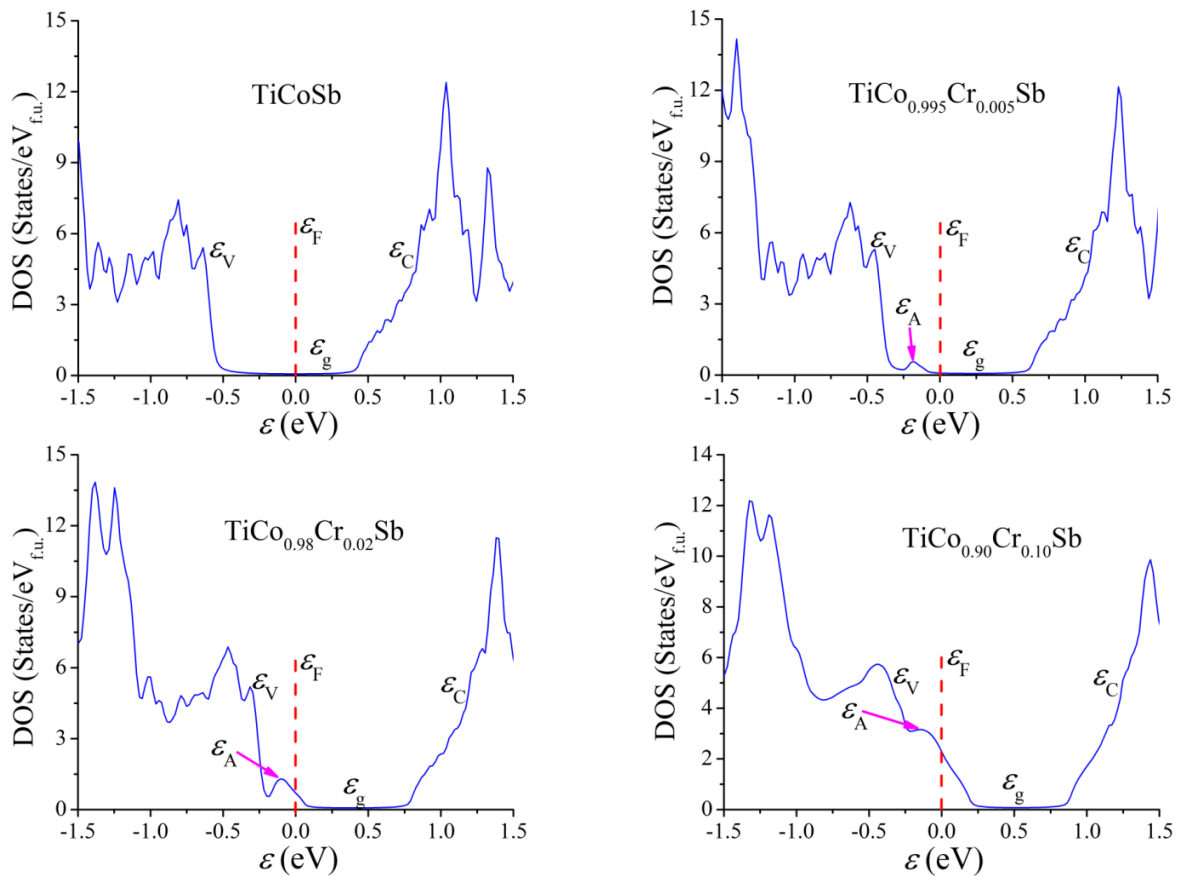


Рис. 2. Розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ для упорядкованого варіанту його структури

Розрахувавши електронну структуру термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ для упорядкованого варіанту кристалічної структури (рис. 2) отримаємо інструмент для моделювання поведінку питомого електроопору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 3). При аналізі можливих змін у кристалічній структурі термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ зроблено висновок, що у забороненій зоні ε_g напівпровідника одночасно можуть генеруватися акцепторні та донорні стани. Однак у випадку упорядкованої структури $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, коли відбувається заміщення атомів Co на атоми Cr, у термометричному матеріалі генеруються акцепторні стани. А тому при моделюванні електрокінетичних властивостей термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ спершу доцільно дослідити випадок появи у забороненій зоні ε_g акцепторних станів.

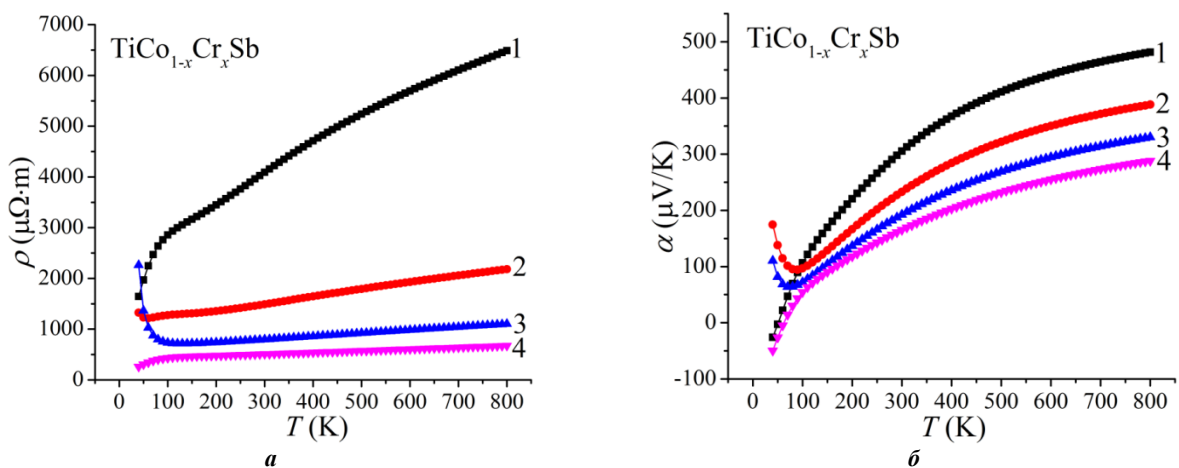


Рис. 3. Моделювання температурних залежностей питомого опору $\rho(T,x)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ (б) чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$

З рис. 3 можемо бачити, що за найменшої в концентрації акцепторної домішки Cr, $x=0.002$, електропровідність носить металічний характер, а значення питомого електроопору $\rho(x,T)$ є найвищими. Ціком зрозумілим є збільшення значень питомого опору $\rho(T,x)$ термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ з ростом температури, що обумовлене наявними механізмами розсіювання носіїв струму. Високі значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ за температур $T=40\text{--}800$ К показують, що термометричний матеріал $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ залишається сильно легованим напівпровідником, у якого рівень Фермі ε_F лежить у валентній зоні ε_V . На це вказують додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$. Збільшення концентрації акцепторної домішки Cr супроводжується ростом концентрації дірок, а це приводить до зменшення значень питомого опору $\rho(x,T)$, а дірки і надалі залишаються основними носіями струму термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$.

Отже, введення атомів Cr до кристалічної структури базового термометричного матеріалу TiCoSb змінює його електронну структуру та перерозподіляє густину електронних станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Наведені нижче результати дослідження функцій перетворення чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ покажуть перспективність його використання при виготовленні чутливих елементів з високою чутливістю та стабільністю у температурному діапазоні до 1000 К.

7. Моделювання функцій перетворення чутливих елементів на основі термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$

Моделювання функцій перетворення чутливих елементів термометра опору та термоелектричного перетворювача на основі термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ у температурному діапазоні 4.2–1000 К проведено за допомогою методу FLAPW, пакет програм Elk [7, 8].

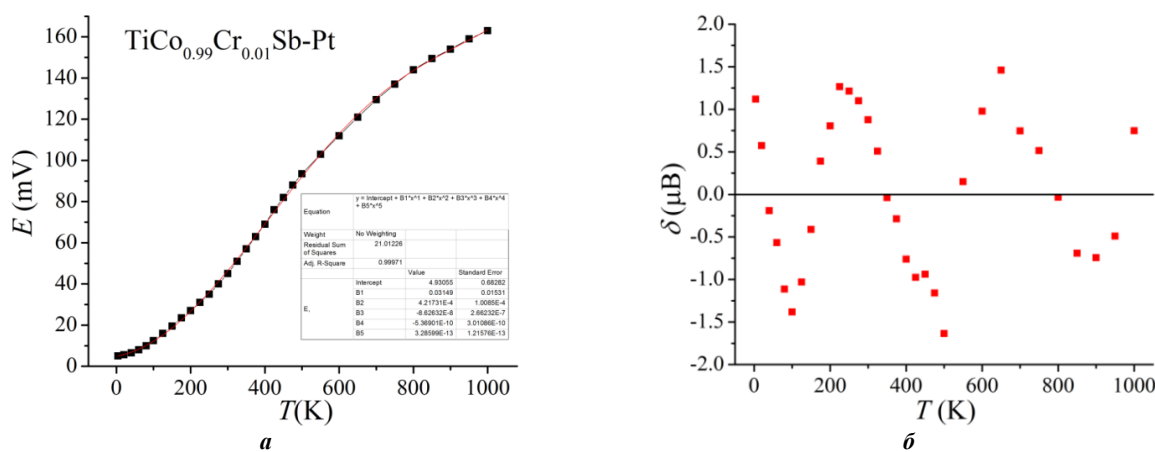


Рис. 4. Функції перетворення термоелектричного перетворювача $E(T)$ $\text{TiCo}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{Sb-Pt}$ (а) та регулярних відхилень δ (б)

На рис. 4, як приклад, наведено функції перетворення термоелектричної пари Pt-TiCo_{0.99}Cr_{0.01}Sb. 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 TiCo_{1-x}Cr_xSb, $x > 0.005$, температурний коефіцієнт опору (ТКО) отриманих термометрів опору є більшим від ТКО металів, однак поступається значенням ТКО чутливих елементів, виготовлених напівпровідникових матеріалів.

8. Висновки

Моделювання структурних, термодинамічних, енергетичних та кінетичних властивостей термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ для випадку упорядкованої кристалічної структури показало, що у напівпровіднику генеруються структурні дефекти акцепторної природи, концентрація яких росте при збільшенні вмісту атомів Cr. Досліджений термометричний матеріал $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ є перспективним для виготовлення чутливих елементів електрорезистивних та термоелектричних перетворювачів температури. Виявлено залежність між просторовим розташуванням атомів у вузлах елементарної комірки (кристалічною структурою) та механізмами електропровідності термометричного матеріалу, що дозволяє визначити умови синтезу матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Досліджено закономірності функцій перетворення термоелектричної пари $\text{Pt-TiCo}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{Sb}$.

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] Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, L. Romaka, L. Orovchik, A. Horyn. Synthesis, electrical transport, magnetic properties and electronic structure of $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ semiconducting solid solution. *J. of Alloys and Compounds*. Vol 805, p. 840-846. DOI: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>.
- [2] 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].
- [3] 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. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.
- [4] G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev.*, B Vol. 47, p. 558–561, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
- [5] 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>.
- [6] 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), 1–15, 2016. DOI: 10.1186/s13321-016-0129-3.
- [7] 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. Scheidmantel, 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] V.Moruzzi, J. Janak, A.Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals*. NY, Pergamon Press, 1978. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022705-4.50002-8>.
- [11] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer-Verlag, NY, 1984. DOI: <http://doi10.1007/978-3-662-02403-4>.