

ДОСЛІДЖЕННЯ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

Володимир Пашкевич, канд. техн. наук, доцент, Петро Гаранюк, канд. техн. наук, доцент, Наталія Лужецька, асистентка, 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;

Ель-Кібір Хліль, доктор фізики, професор, Національний центр наукових досліджень (CNRS), Гренобль, Франція

<https://doi.org/10.23939/istcmtm2025.01>

Анотація

Представлено результати моделювання та експериментальні дослідження структурних, магнітних, електрокінетичних та енергетичних властивостей термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, а також функцій перетворення чутливих елементів термоелектричного термометра на його основі за температур 4.2–1000 К. Для випадку упорядкованого варіанту кристалічної структури термометричного матеріалу встановлено одночасне генерування донорних та акцепторних станів у забороненій зоні ε_g напівпровідника. Виявлено залежність між просторовим розташуванням атомів у вузлах елементарної комірки $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ та механізмами електропровідності, що дозволяє визначити умови синтезу матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Показано, що за концентрацій $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $0-0.02$, переважно має місце заміщенням у позиції $4a$ атомів Hf ($5d^26s^2$) на атоми Nb ($4d^45s^1$), що генерує донорні стани. У районі концентрацій $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0.02-0.05$, переважно відбувається заміщення атомів Ni ($3d^84s^2$) у позиції $4a$ на атоми Nb, що генерує акцепторні стани, а за концентрацій $0.05 < x$ заміщенням атомів Hf на атоми Ni генерує додаткові донорні стани. Досліджений термометричний матеріал $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є перспективним для виготовлення чутливих елементів термоелектричних термометрів. Проведено моделювання функцій перетворення термоелектричної пари $\text{Hf}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}$ -ІІР 13, термоелектроди якої виготовлено з дослідженого термометричного матеріалу та платиноїду (ІІР13) (додатна вітка).

Термометричні матеріали $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0.01-0.10$, для виготовлення чутливих елементів перетворювачів температури отримано сплавленням шихти компонентів в електродуговій печі з вольфрамовим електродом (катод) в атмосфері очищеного аргону під тиском 0,1 кПа на мідному охолоджуваному поді (анод). Як гетер використовували попередньо сплавлений губчатий титан. Термічне оброблення сплавів $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ полягало у гомогенізуючому відпалюванні за температури 1073 К. Відпал зразків проводили на протязі 720 год. у вакуумованих кварцевих ампулах (до 1,0 Па) у муфельних електропечах з регулюванням температури з точністю ± 10 °С. Масиви дифракційних даних отримано на порошковому рентгенівському дифрактометрі STOE STADI-P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). За допомогою пакета програм Fullprof розраховано структурні характеристики зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали за допомогою металографічного аналізу (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU).

Для оптимізації параметрів кристалічної та електронної структур, енергетичних та кінетичних властивостей термометричних матеріалів $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ проведено розрахунки у межах теорії функціоналу густини (Density Functional Theory, далі DFT) за допомогою пакета програм Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4 з потенціалами типу PAW. 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). Моделювання функцій перетворення термоелектричного термометра за температур 4.2–1000 К проведено методом FLAPW, пакет програм Elk, а реперними токами слугували результати експериментальних вимірювань.

Рентгеноструктурні дослідження кристалічної структури зразків термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0-0.10$, встановили, що дифрактограми індексуються у структурному типі MgAgAs і на них відсутні відбиття інших фаз. На основі отриманих дифракційних картин було розраховано зміну періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0-0.10$. Очікували, що період комірки $a(x)$ буде зменшуватися при збільшенні концентрації атомів Nb ($r_{\text{Nb}}=0.146$ нм), оскільки його атомний радіус є меншим, ніж атома Hf ($r_{\text{Hf}}=0.158$ нм). Однак, зміна періоду комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0-0.10$, є далекою від очікуваної і носить складний характер. Так, за концентрацій атомів Nb, $x=0-0.02$, значення періоду комірки $a(x)$, як і прогнозували, стрімко зменшуються. Однак за концентрацій $x=0.02-0.05$ спостерігаємо такий самий стрімкий ріст залежності $a(x)$, яка в районі концентрації $x \approx 0.05$ проходить через максимум і потім знову спадає. Отримані результати зміни періоду комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0-0.10$, вказують на складні структурні перетворення, які є наслідком одночасних змін у кількох кристалографічних позиціях напівпровідникового термометричного матеріалу, що зумовить перерозподіл густини електронних станів.

Моделювання розподілу густини електронних станів (DOS) для упорядкованого варіанту кристалічної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0-0.10$, показує положення рівня Фермі ε_F та ширину забороненої зони ε_g . Так, якщо в $n\text{-HfNiSn}$ рівень Фермі ε_F знаходиться у забороненій зоні ε_g біля краю зони провідності ε_C , то вже за найменшої концентрації атомів Nb, $x=0.005$, рівень Фермі ε_F перетне край зони провідності ε_C : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал.

Дослідження питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0-0.10$, показали, що базовий напівпровідник $n\text{-HfNiSn}$ є слабким діамagnetиком, на що вказують від'ємні значення питомої магнітної сприйнятливості χ за кімнатної температури. Легування $n\text{-HfNiSn}$ атомами Nb робить напівпровідник $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ парамагнетиком Паулі, в якого питома магнітна сприйнятливості визначається виключно електронним газом і є пропорційною густині станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)(x)$. Дослідження встановили, що на ділянці концентрацій $x=0-0.02$ відбувається стрімке збільшення значень $\chi(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, викликане генеруванням донорних станів та збільшенням концентрації вільних електронів при заміщенні атомів Hf на атоми Nb. За більших концентрацій атомів Nb швидкість зміни магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ зменшується через появу та збільшення концентрації акцепторних станів, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію. Отримані результати показують, що зовнішнє магнітне поле з напруженістю $H \leq 10$ кГс не впливає на термометричні характеристики термоперетворювачів з даного матеріалу.

Характер зміни значень питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ як зі зміною температури, так і концентрації атомів Nb узгоджується з висновками, зробленими на основі структурних досліджень та моделювання електронної структури. Оскільки електроопір $\rho(T,x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ практично лінійно збільшуються з ростом температури, що є результатом металізації електропровідності, даний матеріал є непридатним для отримання чутливих елементів термометрів опору.

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ показують, що основними носіями електричного струму термометричного матеріалу за всіх температур є вільні електрони. На це вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс α за всіх концентрацій та досліджених температур. Показано, що з ростом концентрації атомів Nb зменшується абсолютна зміна значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. Причиною цього є зменшення ширини забороненої зони ε_g термометричного матеріалу. За характером поведінки коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ можна встановити концентрацію атомів Nb, за якої зміна значень коефіцієнта термо-ерс α буде найбільшою. У даному випадку ця умова досягається за концентрації напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Hf}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}$, який став основою для формування електроду (від'ємної вітки) термоелектричного термометра.

Ключові слова

Електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі.

1. Вступ

Представлена робота продовжує програму створення нових чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками з досліджених напівпровідникових матеріалів, отриманих на основі фаз пів-Гейслера (пр. група $F\bar{4}3m$ [1]). Наведено результати розрахунків та експериментальних досліджень структурних, енергетичних, електрокінетичних та магнітних властивостей термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0-0.10$, отриманого легуванням базового напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$. Проведено моделювання функції перетворення термоелектричного перетворювача, електродами якого слугують провідники з дослідженого термометричного матеріалу (від'ємна вітка) та платинородію (додатна вітка).

Використання нових термометричних матеріалів для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів та сучасних методів моделювання їхніх властивостей дозволяє підвищити метрологічні характеристики у широкому температурному діапазоні. Адаптивність та відтворюваність кінетичних властивостей термоперетворювачів залежить від стабільності кристалічної та електронної структур матеріалів, з яких вони виготовлені. Усунення та мінімізація неконтрольованих змін термометричних характеристик є можливою при запровадженні нових напівпровідникових матеріалів та фізичних принципів оптимізації їхніх властивостей за допомогою сучасних методів моделювання цих властивостей.

Попередні дослідження електрокінетичних властивостей сполуки HfNiSn показали, що вона є напівпровідником електронного типу провідності [2, 3]. На це вказують результати вимірювань температурних залежностей питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α (рис. 1а). На температурних залежностях $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ $n\text{-HfNiSn}$ присутні високотемпературні активаційні ділянки, вказуючи, що досліджені зразки є легуваними та компенсованими напівпровідниками [4]. Наявність високотемпературної активації на залежності $\ln(\rho(1/T))$ $n\text{-HfNiSn}$ свідчить про розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g напівпровідника, а від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ уточнюють його положення, на відстані 81.3 меВ від краю зони провідності ε_C . У той же час розрахунок розподілу густини електронних станів DOS методом KKR-CPA-LDA для упорядкованого варіанту структури сполуки HfNiSn показав, що вона є напівпровідником n -типу провідності, однак рівень Фермі ε_F знаходиться у зоні провідності ε_C . Отримані результати моделювання DOS (рис. 1б) не узгоджується з результатами кінетичних досліджень (рис. 1а), згідно яких рівень Фермі ε_F лежить у забороненій зоні ε_g

напівпровідника. Така неузгодженість показує, що кристалічна структура базового напівпровідника не є упорядкованою [4].

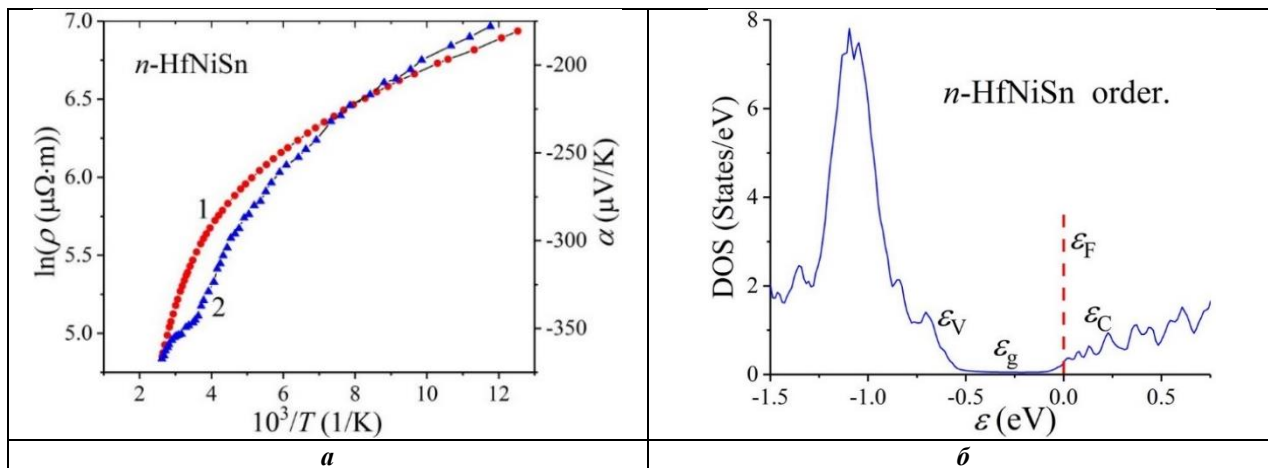


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (1) і коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) (а) та розподіл густини електронних станів (DOS) (б) $n\text{-HfNiSn}$ для упорядкованого варіанту структури [3]

У даному контексті цікавими є дослідження нового термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0\text{--}0.10$, отриманого легуванням базового напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$ атомами Nb ($4d^45s^1$), уведеними у кристалічну структуру шляхом заміщення у позиції 4a атомів Hf ($5d^26s^2$). Виходячи з того, що атом Nb має більше d -електронів, ніж атом Hf, планували появу у напівпровіднику $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ структурних дефектів донорної природи та донорних станів ϵ_D у забороненій зоні ϵ_g . У свою чергу, зміна концентрації атомів Nb дозволяє плавно змінювати співвідношення донорів та акцепторів $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ (ступінь компенсації) та впливати на механізми електропровідності. Саме такий підхід використовують при оптимізації кінетичних властивостей термоелектричного матеріалу для отримання чутливих елементів перетворювачів температури з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

2. Недоліки

Дослідження чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі базового напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$ [2] встановили їхню високу чутливість до режимів термічної обробки (температура та тривалість гомогенізуючого відпалювання).

3. Мета роботи

Розвинути фізичні засади створення нових чутливих елементів перетворювачів температури на основі дослідженого термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками, встановлення основних закономірностей функцій перетворення чутливих елементів термоперетворювачів.

4. Методики та алгоритми досліджень

Термометричні матеріали $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0.01\text{--}0.10$, для виготовлення чутливих елементів перетворювачів температури отримано сплавленням шихти компонентів в електродуговій печі з вольфрамовим електродом (катод) в атмосфері очищеного аргону під тиском 0,1 кПа на мідному охолоджуваному поді (анод). Як гетер використовували попередньо сплавлений губчатий титан. Термічне оброблення сплавів $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ полягало у гомогенізуючому відпалюванні за температури 1073 К. Відпал зразків проводили на протязі 720 год. у вакуумованих кварцевих ампулах (до 1,0 Па) у муфельних електропечах з регулюванням температури з точністю ± 10 °С. Масиви дифракційних даних отримано на порошковому рентгенівському дифрактометрі STOE STADI-P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). За допомогою пакета програм Fullprof [5] розраховано структурні характеристики зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали за допомогою металографічного аналізу (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU).

Для оптимізації параметрів кристалічної та електронної структур, енергетичних та кінетичних властивостей термометричних матеріалів $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ проведено розрахунки у межах теорії функціоналу густини (Density Functional Theory, далі DFT) за допомогою пакета програм Vienna Ab initio Simulation Package VASP v. 5.4.4 з потенціалами типу PAW [6]. Використовувався обмінно-кореляційний функціонал Perdew-Burke-Ernzerhoff в узагальненому градієнтному у наближенні (GGA) Monkhorst-Pack для k -сітки $11\times 11\times 11$ [7]. При розрахунках відсікання плоскої хвилі було проведено на 400 еВ. Для кристалічних структур зі змішаним розміщенням атомів використано підхід суперкомірки. У цьому випадку була зменшена симетрія решіток і всі унікальні розподіли атомів були генеровані за допомогою комбінаторного підходу [8]. 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 [9] (метод FLAPW – Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) шляхом розв'язання лінеаризованого рівняння Больцмана у наближенні сталого часу релаксації [10, 11]. Моделювання розподілу густини електронних станів (DOS) проводили методом Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) (пакет програм AkaiKKR [12]) 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) [13]. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 6$ меВ. Моделювання функцій перетворення термоелектричного термометра за температур 4.2–1000 K проведено методом FLAPW, пакет програм Elk [10, 11]). Реперними токами при моделюванні властивостей слугували результати експериментальних вимірювань.

5. Дослідження структурних та енергетичних властивостей термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

Рентгеноструктурні дослідження кристалічної структури зразків термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0-0.10$, встановили, що дифрактограми індексуються у структурному типі MgAgAs [1] і на них відсутні відбиття інших фаз. На основі отриманих дифракційних картин було розраховано зміну періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0-0.10$, (рис. 2а). Очікували, що період комірки $a(x)$ буде зменшуватися при збільшенні концентрації атомів Nb ($r_{\text{Nb}}=0.146$ нм), оскільки його атомний радіус є меншим, ніж атома Hf ($r_{\text{Hf}}=0.158$ нм). Однак, як видно з рис. 2а, зміна періоду комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0-0.10$, є далекою від очікуваної і носить складний характер. Так, за концентрацій атомів Nb, $x=0-0.02$, значення періоду комірки $a(x)$, як і прогнозували, стрімко зменшуються. Однак за концентрацій $x=0.02-0.05$ спостерігаємо такий самий стрімкий ріст залежності $a(x)$, яка в районі концентрації $x \approx 0.05$ проходить через максимум і потім знову спадає.

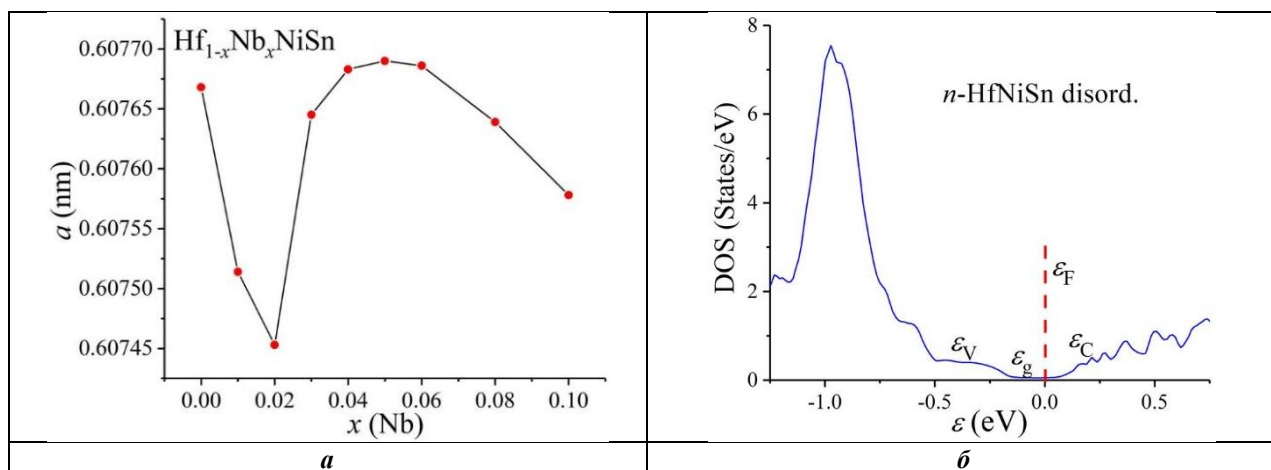


Рис. 2. Зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ (а) та розподіл густини електронних станів (DOS) для неупорядкованого варіанту структури (б) базового термометричного матеріалу $n\text{-HfNiSn}$

Отримані результати зміни періоду комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0-0.10$, вказують на складні структурні перетворення, які є наслідком одночасних змін у кількох кристалографічних позиціях напівпровідникового термометричного матеріалу, що зумовить перерозподіл густини електронних станів. Так, зменшення періоду $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за концентрацій $x=0-0.02$ ми пов'язуємо із заміщенням у позиції 4а атомів Hf на менші атоми Nb, що генеруватиме у забороненій зоні ε_g напівпровідника домішкові донорні стани (атом Nb ($4d^45s^1$) має більше d -електронів, ніж атом Hf ($5d^26s^2$)).

Оскільки кристалічна структура базового напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$ є неупорядкованою через часткове, до 1%, зайняття атомами Ni позиції 4а атомів Hf [2], то розрахунок розподілу густини електронних станів DOS було проведено саме для такого варіанту структури (рис. 2б). З рис. 2б видно, що у цьому випадку рівень Фермі ε_F лежить у забороненій зоні ε_g напівпровідника біля краю зони провідності ε_c $n\text{-HfNiSn}$. Таке розташування рівня Фермі ε_F зумовить появу на температурних залежностях питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ активаційних ділянок як результат термічного закиду електронів із донорного рівня у зону провідності ε_c . А це узгоджується з результатами електрокінетичних досліджень $n\text{-HfNiSn}$ (рис. 1а).

У такому випадку заміщення у позиції 4а атомів Ni ($r_{\text{Ni}}=0.125$ нм) на більші атоми Nb приведе до росту періоду комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за концентрацій $x=0.02-0.05$. При цьому кристалічна структура $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ упорядковується. Тепер таке заміщення буде супроводжуватися генеруванням акцепторних станів, бо атом Nb ($4d^45s^1$) має менше d -електронів, ніж атом Ni ($3d^84s^2$). Зменшення періоду комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за концентрацій $0.05 < x$ зумовлене заміщенням атомів Hf на атоми Ni, що приведе до генеруванням додаткових донорних станів у забороненій зоні ε_g напівпровідника.

Моделювання розподілу густини електронних станів (DOS) для упорядкованого варіанту кристалічної структури термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0-0.10$, показує положення рівня Фермі ε_F (рис. 3) та ширину забороненої зони ε_g напівпровідника (рис. 4, крива 1).

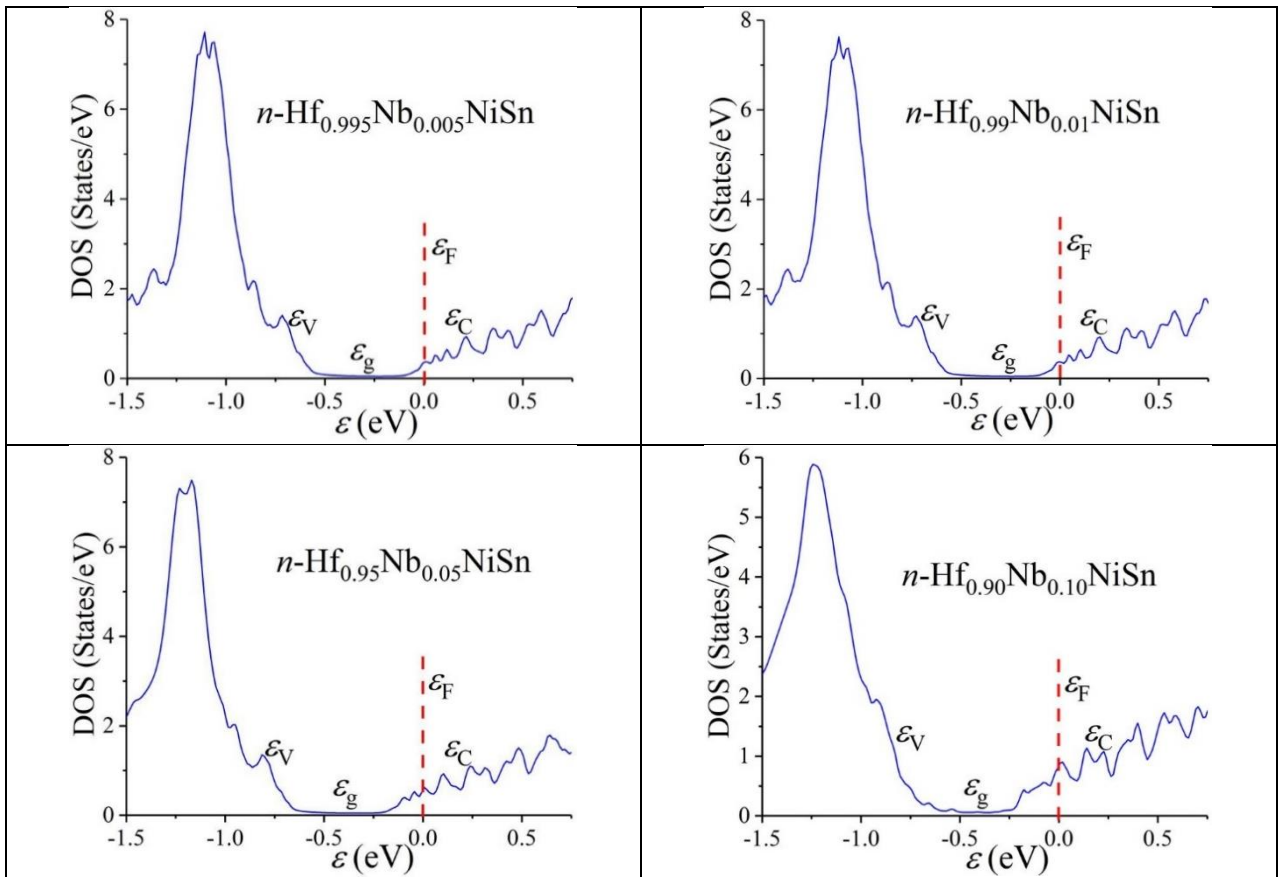


Рис. 3. Моделювання розподілу густини електронних станів (DOS) чутливих елементів термоперетворювачів на основі термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

Так, якщо в $n\text{-HfNiSn}$ рівень Фермі ε_F (пунктирна лінія) знаходиться у забороненій зоні ε_g біля краю зони провідності ε_C (рис. 2б), то вже за найменшої концентрації атомів Nb, $x=0.005$, рівень Фермі ε_F перетне край зони провідності ε_C : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал (рис. 3).

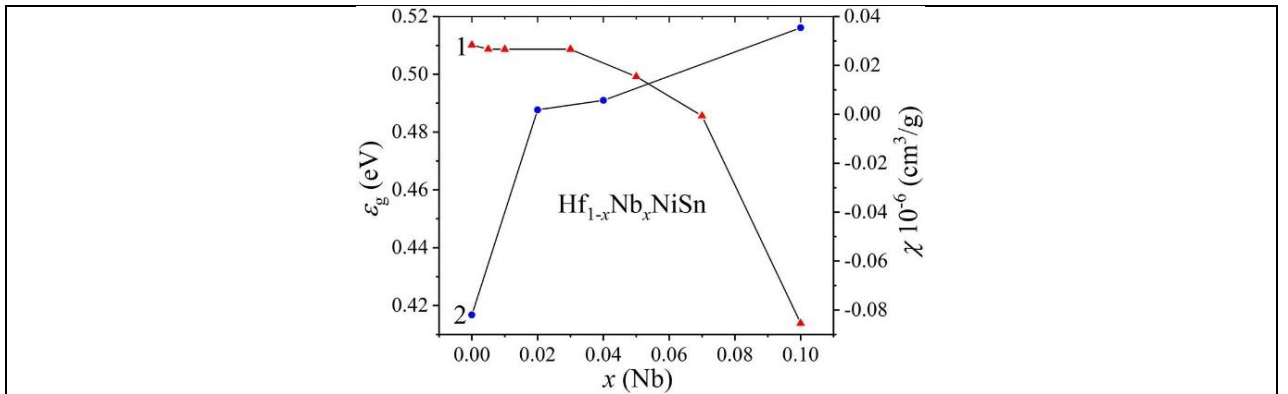


Рис. 4. Зміна ширини забороненої зони $\varepsilon_g(x)$ (1) і питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (2) за напруженості магнітного поля $H=10$ кГс термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

Заміщення атомів Hf на атоми Nb генерує домішкові донорні стани, що супроводжується стрімким збільшенням концентрації вільних електронів та розташуванням рівня Фермі ε_F у зоні неперервних енергій. В експериментальних дослідженнях електрокінетичних властивостей отримаємо металізацію електропровідності вже за найменшої концентрації домішкових атомів Nb. Зокрема, на температурних залежностях питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ $\text{Hf}_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{NiSn}$ зникнуть активаційні ділянки, а значення електроопору будуть зростати з температурою у силу дії механізмів розсіювання. При цьому у напівпровіднику $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ зберігається заборонена зона ε_g , а її ширина зменшується (рис. 4, крива 1). Зрозуміло, що такий термометричний матеріал є непридатним для отримання чутливих елементів термометрів опору через незначну зміну опору з температурою. Натомість збереження забороненої зони сприятиме високим значенням коефіцієнта термо-ерс та використанню термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ для формування одного з електродів (від'ємна вітка) термоелектричного перетворювача.

Отже, за результатами структурних досліджень та моделювання електронної структури напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ встановлено наявність у забороненій зоні ε_g донорних та акцепторних станів, а їхнє співвідношення визначатиме основних носіїв струму та тип електропровідності (напівпровідниковий чи металічний).

6. Експериментальні дослідження магнітних та електрокінетичних властивостей термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

Дослідження питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0-0.10$, дозволяє виявити вплив зовнішнього магнітного поля на термометричні характеристики термоперетворювачів з даного матеріалу. Дослідження показали, що базовий напівпровідник $n\text{-HfNiSn}$ є слабким діамгнетиком, на що вказують від'ємні значення питомої магнітної сприйнятливості χ за кімнатної температури (рис. 4, крива 2). Легування $n\text{-HfNiSn}$ атомами Nb робить напівпровідник $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ парамагнетиком Паулі, в якого питома магнітна сприйнятливості визначається виключно електронним газом і є пропорційною густині станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)(x)$. З результатів рис. 4, крива 2, видно, що на ділянці концентрацій $x=0-0.02$ відбувається стрімке збільшення значень питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, викликане генеруванням донорних станів та збільшенням концентрації вільних електронів при заміщенні атомів Hf на атоми Nb. За більших концентрацій атомів Nb швидкість зміни магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ зменшується через появу та збільшення концентрації акцепторних станів, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію. Отримані результати показують, що зовнішнє магнітне поле з напруженістю $H \leq 10$ кГс практично не буде впливати на термометричні характеристики термоперетворювачів з даного матеріалу.

Характер зміни значень питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α (рис. 5) $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ як зі зміною температури, так і концентрації атомів Nb узгоджується з висновками, зробленими на основі структурних досліджень напівпровідника та моделювання його електронної структури. Оскільки електроопір $\rho(T, x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ практично лінійно збільшуються з ростом температури, що є результатом металізації електропровідності, даний матеріал є непридатним для отримання чутливих елементів термометрів опору через незначну зміну опору з температурою. А тому зосередимось на аналізі температурних та концентраційних залежностей коефіцієнта термо-ерс α $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ (рис. 5).

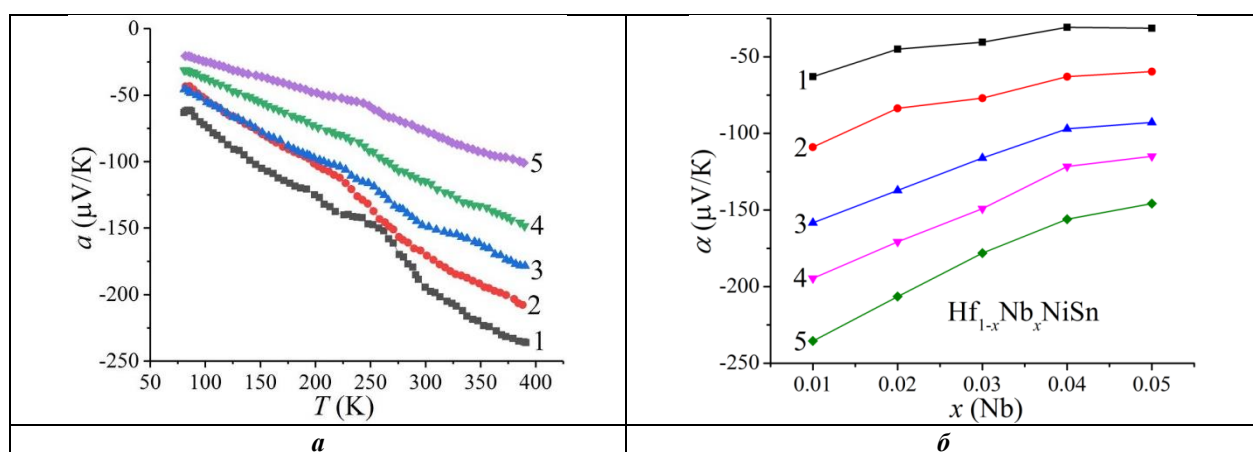


Рис. 5. Зміна коефіцієнта термо-ерс α $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ з температурою (а) та концентрацією (б)

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ (рис. 5а) показують, що основними носіями електричного струму термометричного матеріалу за всіх температур є вільні електрони. На це вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс α за всіх концентрацій та досліджених температур. З результатів рис. 5а також випливає, що з ростом концентрації атомів Nb зменшується абсолютна зміна значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, що є причиною зменшення ширини забороненої зони ε_g термометричного матеріалу (рис. 4, крива 1). За характером поведінки концентраційної залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ можна встановити концентрацію атомів Nb, за якої зміна значень коефіцієнта термо-ерс α буде найбільшою. У даному випадку ця умова досягається за концентрації напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{Hf}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}$, який став основою для формування електроду (від'ємної вітки) термоелектричного перетворювача температури.

7. Моделювання функцій перетворення термоелектричного перетворювача на основі термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

На рис. 6, як приклад, наведено результати моделювання функції перетворення термоелектричної пари $\text{Hf}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}$ -ПП 13, термоелектроди якої виготовлено з дослідженого термометричного матеріалу та платиноріду (ПП13) (додатна вітка). Моделювання функцій перетворення у температурному діапазоні 4.2–1000 К проведено за допомогою методу FLAPW, пакет програм Elk [10, 11].

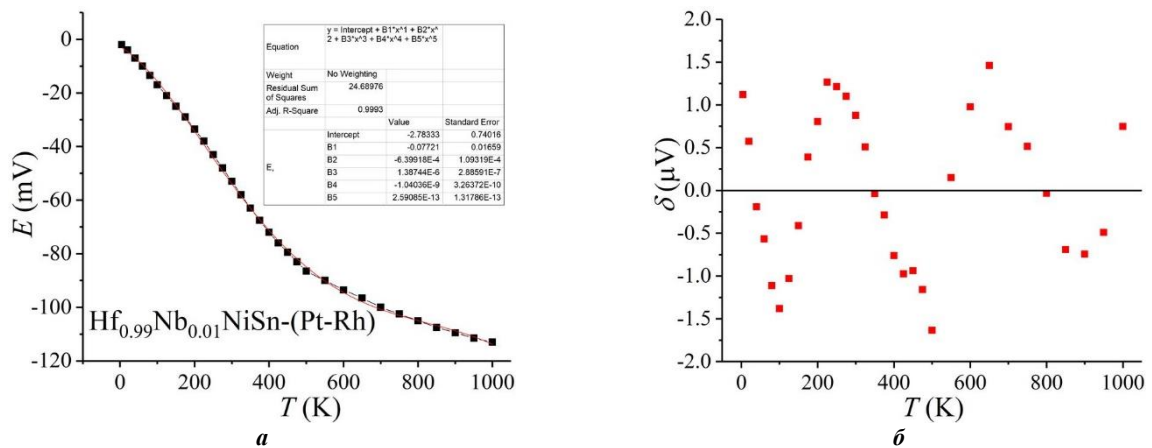


Рис. 6. Функції перетворення $E(T)$ термоелектричного перетворювача $\text{Hf}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}$ -ПП 13 (а) та регулярних відхилень $\delta(T)$ (б)

Як видно з представлених результатів температурна залежність зміни значень термо-ерс є гладкою кривою, що забезпечує однозначність вимірювань температури. Стабільність роботи отриманих чутливих елементів термоелектричних термометрів на основі термометричних матеріалів $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ забезпечується стабільністю їхньої кристалічної структури у широкому температурному діапазоні. Нижня межа температурних вимірювань чутливими елементами становить $T=4,2$ К, а верхня – 1300К.

8. Висновки

Моделювання та експериментальні дослідження структурних, магнітних, електрокінетичних та енергетичних властивостей термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ для випадку упорядкованого варіанту його кристалічної структури встановили одночасне генерування донорних та акцепторних станів у забороненій зоні ε_g напівпровідника. Виявлено залежність між просторовим розташуванням атомів у вузлах елементарної комірки (кристалічною структурою) термометричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ та механізмами електропровідності, що дозволяє визначити умови синтезу матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Встановлено, що за концентрацій $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, 0–0.02, переважно має місце заміщенням у позиції 4a атомів Hf ($5d^26s^2$) на атоми Nb ($4d^45s^1$), що генерує донорні стани. У районі концентрацій $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0.02$ –0.05, переважно відбувається заміщення атомів Ni ($3d^84s^2$) у позиції 4a на атоми Nb, що генерує акцепторні стани, а за концентрацій $0.05 < x$ заміщенням атомів Hf на атоми Ni генерує додаткові донорні стани. Показано, що досліджений термометричний матеріал $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є перспективним для виготовлення чутливих елементів термоелектричних термометрів. Досліджено закономірності функцій перетворення термоелектричної пари $\text{Hf}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{NiSn}$ -ПП 13, термоелектроди якої виготовлено з дослідженого термометричного матеріалу та платинової (ПП13) (додатна вітка).

Подяка

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

Конфлікт інтересів

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

Список використаної літератури

- [1] R. Marazza, R. Ferro, G. Rambaldi, Some phases in ternary alloys of titanium, zirconium, and hafnium, with a MgAgAs or AlCu_2Mn type structure. *J. Less-Common Met.* Vol. 39, p. 341–348, 1975. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90207-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90207-6).
- [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] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovskii, Peculiarities of structural disorder in Zr- and Hf-containing Heusler and half-Heusler stannides, *Intermetallics* 35, 45 (2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2012.11.022>
- [4] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer-Verlag, NY, 1984. DOI: <http://doi10.1007/978-3-662-02403-4>.
- [5] 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>.
- [6] 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>

- [7] 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>.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] T.J. Scheidemantel, 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>.
- [11] All-electron full-potential linearised augmented-plane wave (FP-LAPW) code – <http://elk.sourceforge.net>.
- [12] M. Schrueter, 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>
- [13] 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>.