

ПРОГНОЗУВАННЯ ТА РЕАЛІЗАЦІЯ МАГНЕТОНЕЧУТЛИВИХ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$

© Крайовський Роман¹, Ромака Володимир^{1,2}, 2011

¹Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна,

²Інститут прикладних проблем механіки і математики імені Я.С. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3б, 7960, Львів, Україна

Досліджено температурні та концентраційні залежності питомого опору, коефіцієнта термо-ЕРС, а також енергетичні характеристики магнетонечутливого $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ у діапазоні $T = 80 \div 400$ К.

Исследованы температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления, коэффициента термо-ЭДС, а также энергетические характеристики нечувствительного к магнитному полю $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ в диапазоне $T = 80 \div 400$ К.

The temperature and concentration dependencies of resistivity, thermopower and also power descriptions of $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ semiconductor in range, $T = 80 \div 400$ K, were investigated.

Вступ. Наші попередні дослідження показали, що на основі інтерметалічного напівпровідника n - $ZrNiSn$ можна реалізувати високочутливі термоелементи засобів вимірювання температури у температурному діапазоні $1,7 \div 1000$ К [1]. Висока чутливість термоелементів та їх температурна стабільність досягалася завдяки легуванню вихідного напівпровідникового матеріалу n - $ZrNiSn$ атомами рідкісноземельних металів [2]. Однак дослідження також виявили особливість таких термоелементів, яка істотно звужувала сферу їхнього застосування. Річ у тому, що атоми рідкісноземельних металів мають внутрішню $4f$ -оболонку, на якій розташовані неспарені $4f$ -електрони, що є причиною появи у них локального магнітного моменту. За наявності зовнішнього магнітного поля змінюються його термометричні характеристики. Водночас лише у двох атомів рідкісноземельних металів, La та Lu, відсутні неспарені електрони і вони не володіють локальним магнітним моментом, оскільки у La відсутні $4f$ -електрони ($4f^0 5d^1 6s^2$), а у Lu $4f$ -оболонка повністю забудована ($4f^{15} 5d^1 6s^2$). Така особливість електронної будови атомів La та Lu робить нечутливими їх характеристики до зовнішнього магнітного поля. Саме цей ефект ми реалізували у термометричних елементах, в яких термочутливим матеріалом слугує інтерметалічний напівпровідник n - $ZrNiSn$, легований атомами рідкісноземельного металу Lu. Нижче, за результатами досліджень, покажемо, що $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ є перспективним термометричним матеріалом, а термочутливі елементи засобів вимірювання

температури, реалізовані на його основі, володіють високою чутливістю та відтворюваністю результатів у температурному діапазоні $80 \div 400$ К за наявності зовнішнього магнітного поля.

У запропонованій роботі ми здійснимо прогнозування термометричних характеристик термоелементів на основі $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, дослідимо температурні та концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, виконаємо порівняльний аналіз відповідності запропонованих модельних уявлень механізмів електропровідності з експериментальними результатами. На завершення реалізуємо термометричні елементи для електро-резистивної та термоелектричної термометрії та наведемо функції перетворення термометричних елементів на основі досліджуваного термометричного матеріалу.

1. Дослідження кристалічної структури $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. Результати структурних досліджень показано на рис. 1.

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи, а також результати дослідження мікроструктури поверхні за допомогою електронного мікроскопа JEOL-840A показали, що всі зразки $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ є однофазними. З результатів рис. 1 випливає, що в разі легування n - $ZrNiSn$ атомами Lu значення періодів монотонно зростають у концентраційному діапазоні $x=0 \div 0,50$. Уточнення кристалічної структури $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ показало, що атоми Lu упорядковують структуру, відзначається 100 % зайняття правильної

системи точок атомів Zr(Lu) та Ni, що нагадує процес “заліковування” структурних дефектів. Одержані результати дали змогу побудувати модель розташування атомів у вузлах елементарної комірки $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$.

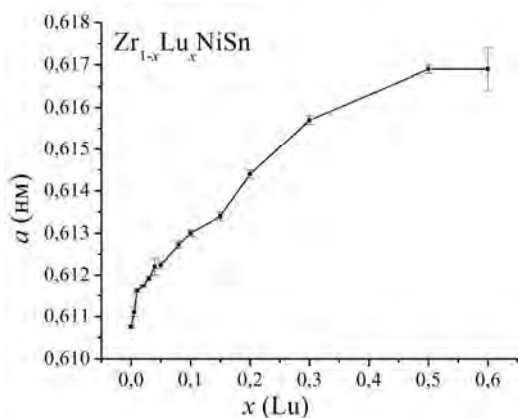


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$

Аналіз міжатомних відстаней $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ свідчить про зменшення відстаней між парами атомів Ni-Sn, Zr(Lu)-Sn та Zr(Lu)-Ni, що ми пов'язуємо з реалізацією ковалентного зв'язку [1, 2]. Наявність ковалентних зв'язків опосередковано говорить про напівпровідникові властивості $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. Результат апроксимації відносних скорочень між атомами у $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ показав, що існує їх перетин при $x = 0,5$. Виявилось, що точка перетину різноспрямованих деформацій вздовж напрямів Ni-Sn та Zr(Lu)-Sn збігається з концентрацією атомів Lu, починаючи з якої досліджені зразки стають багатофазними. Інакше кажучи, ця точка визначає межу існування твердого розчину $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, а заміщення атомів Zr на атоми Lu без зміни типу кристалічної ґратки відбуватиметься до значень $x \approx 0,50$. Той факт, що атоми рідкісноземельного металу, входячи у матрицю інтерметалічного напівпровідника, розташовуються не у міжвузлях, а саме у кристалографічних позиціях, є фактором, який дає змогу прогнозувати стабільні фізичні властивості такого легованого напівпровідника у широкому температурному діапазоні (до температури гомогенізувального відпау). Це, своєю чергою, дає змогу легувати напівпровідник та отримувати термо-стабільний напівпровідниковий матеріал $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ з наперед заданими характеристиками.

2. Розрахунок електронної структури $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. На рис. 2 наведено результати

дослідження розподілу густини станів у разі уведення в інтерметалічний напівпровідник n - $ZrNiSn$ акцепторної домішки з атомів Lu.

Перш ніж перейти до аналізу результатів розрахунку електронної структури $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, необхідно зазначити: структурні дослідження $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ показали, що атоми Lu займають тільки кристалографічну позицію атома Zr. Якщо концентрації домішкових атомів рідкісноземельного металу невеликі, незначні також зміни у структурі $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ – виникають різнонаправлені деформації ґратки, які, однак, не супроводжуються радикальними змінами елементарної комірки. З погляду фізики напівпровідників такі зміни відчутно впливають на електронну структуру $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, адже заміщення атома Zr на атом рідкісноземельного металу, зокрема, Lu, генерує появу дефекту акцепторної природи, який «вилучає» вільний електрон із участі у процесі перенесення струму. Так, з результатів рис. 2 видно, що у сполуці $ZrNiSn$ між станами зони провідності та валентної зони існує заборонена зона, вказуючи, що ця сполука є напівпровідником. Окрім того, розташування рівня Фермі біля дна зони провідності показує, що ми маємо справу з напівпровідником електронного типу провідності, що підтверджується численними експериментальними дослідженнями [1,3]. Уведення у напівпровідник електронного типу провідності n - $ZrNiSn$ найменш досяжних концентрацій акцепторної домішки Lu призводить до дрейфу рівня Фермі у напрямі валентної зони, а середину забороненої зони (стан напівпровідника, що нагадує електронний стан власного напівпровідника) у районі концентрацій $x=0,01$. У разі подальшого збільшення концентрації акцепторів, $0,02 < x$, рівень Фермі дрейфуватиме тепер вже у напрямку валентної зони, яку перетне при $x \approx 0,09 \div 0,12$.

Наведені міркування мають однозначне експериментальне підтвердження, на чому детальніше зупинимося нижче. Тут лише окреслимо результати таких експериментальних досліджень. Так, у $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, $x \approx 0,01$, відбувається зміна знака коефіцієнта термо-ЕРС з від'ємного на додатний, а значення питомого електроопору є максимальними; напівпровідник є близьким до стану повної компенсації – концентрація уведених акцепторів є достатньою, щоб захопити практично всі вільні електрони. У цьому контексті надзвичайно показовими є результати досліджень польових, температурних та концентраційних залежностей магнітної сприйнятливості (χ) $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. Інтерметалічний напівпро-

відник n -ZrNiSn є слабким парамагнетиком, а у разі уведення найменш досяжної в експерименті концентрації домішки Lu стає парамагнетиком Паулі. У цьому разі магнітна сприйнятливість $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ визначатиметься магнітною сприйнятливістю основних носіїв струму, зокрема, їх концентрацією n (для парамагнетика Паулі значення $c \sim n$). На рис. 3, а наведено хід залежності $c(x)$, побудованої за результатами експериментальних досліджень $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ при $T = 300$ К та напруженості магнітного поля $H = 0,5$ Тл, та теоретично розрахована зміна значень густини d -станів Sn на рівні Фермі.

Можемо переконатися, що ці залежності є подібними. Цей та інші експериментальні результати підтвердили, що запропонована нами модель зміни кристалічної структури твердого розчину $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ та результати розрахунку розподілу електронної густини адекватно відображають фізичні процеси у речовині. Той факт, що $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ є парамагнетиком Паулі, робить його практично нечутливим до зовнішнього магнітного поля, а отже, і термометричні характеристики термоелементів, виготовлених на основі $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, також будуть нечутливими до зовнішнього магнітного поля.

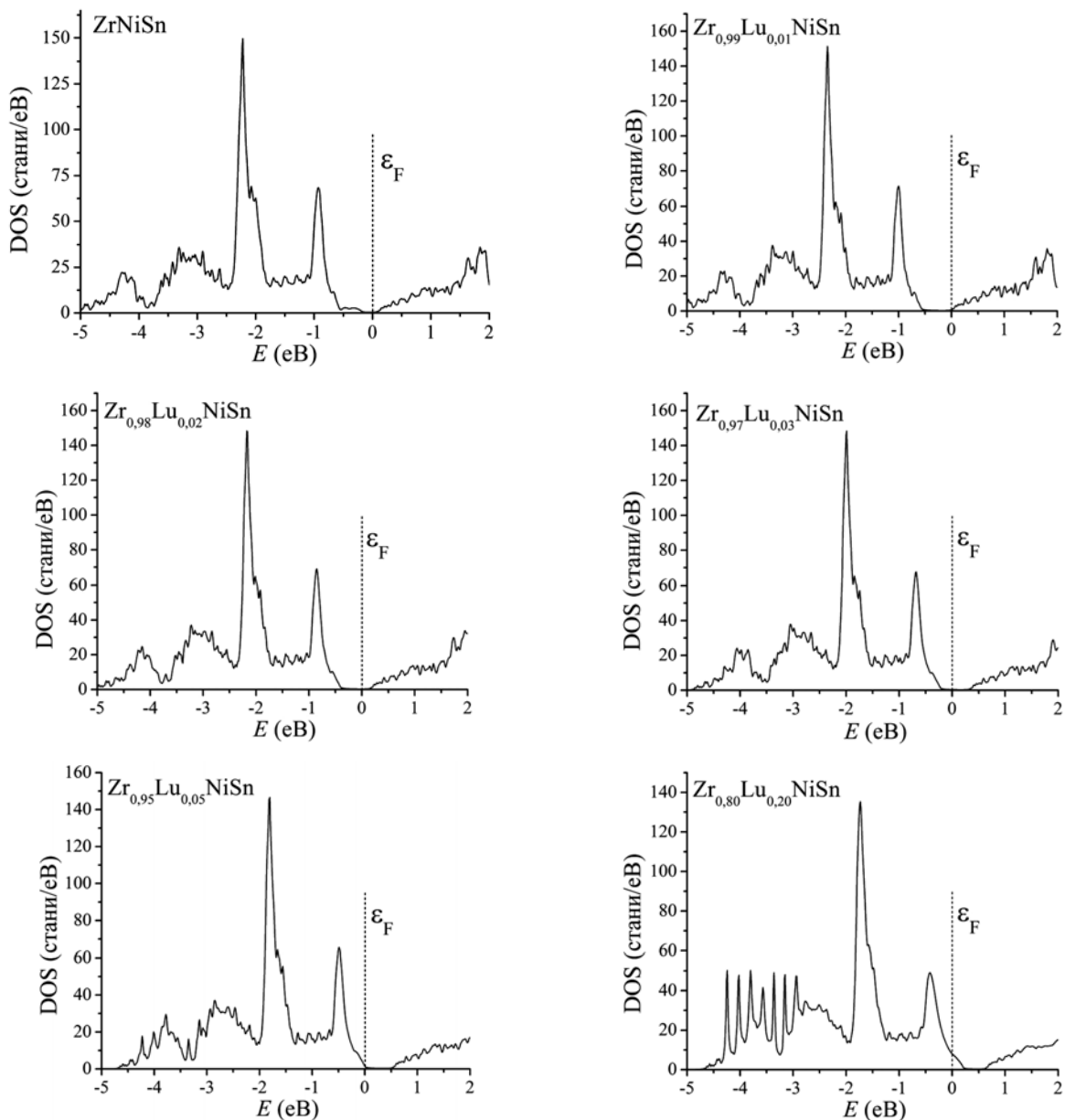


Рис. 2. Розподіл електронної густини (DOS) $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$

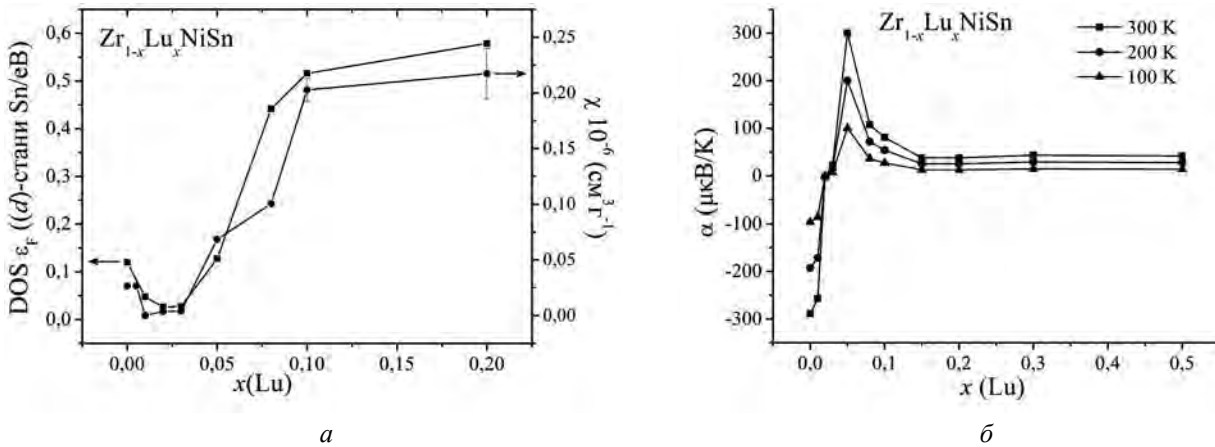


Рис. 3. Зміна значень магнітної сприйнятливості (с) (експеримент) та густини d-станів Sn на рівні Фермі $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ (а) та розрахована зміна значень коефіцієнта термо-ЕРС $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ (б)

Отримавши результати розрахунків електронної структури напівпровідника, можемо розрахувати його кінетичні характеристики. Надалі, під час експериментальних досліджень електрофізичних властивостей інтерметалічних напівпровідників, можемо встановити ступінь відповідності таких розрахунків результатам експерименту. І, якщо спостерігатиметься не просто відповідність, а близькість результатів експерименту та розрахунків, можемо робити висновки про адекватність розрахованої моделі. Оскільки ключовим моментом розрахунків є модель кристалічної структури напівпровідника, то відповідність результатів досліджень електрокінетичних характеристик результатам моделі засвідчуватиме правильність або хибність моделі кристалічної структури напівпровідникового твердого розчину. Так, для розрахунку коефіцієнта термо-ЕРС a як робочу формулу використовували співвідношення

$$a = \frac{2p^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{d}{de} \ln n(e_F) \right) \quad (1)$$

де $n(e_F)$ – густина станів на рівні Фермі. На рис. 3, б, як приклад, подано результати розрахунку коефіцієнта термо-ЕРС $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ за різних температур. У наступному параграфі можемо встановити ступінь відповідності експерименту та розрахунків щодо зміни значень коефіцієнта термо-ЕРС $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$.

Дослідження кристалічної та електронної структур $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ показали, що ми отримали механізм стабілізації структури, який дасть змогу використовувати напівпровідниковий твердий розчин $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ для виготовлення термелементів зі стабільними та магнітонечувливими характеристиками, зробіть його привабливим для практичної реалізації. Отже,

легування n - $ZrNiSn$ домішкою Lu дає змогу прогнозувати отримання термоелектричних та термометричних матеріалів з наперед заданими властивостями, керувати їх характеристиками.

3. Дослідження термометричних характеристик $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. На рис. 4 подано температурні залежності питомого електроопору $\ln r(1/T)$ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ (б) $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. Як впливає із наведених залежностей, зразки $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, $x=0 \div 0,15$ виявляють напівпровідникові властивості – питомий опір зменшується зі збільшенням температури, а на залежностях $\ln r(1/T)$ та $a(1/T)$ є високо- та низькотемпературні активаційні ділянки. Для зразків, у яких концентрація домішки Lu становить $x \geq 0,20$, провідність має металічний характер – електроопір зростає із підвищенням температури. Залежності $\ln r(1/T)$ з високою точністю можна апроксимувати за допомогою співвідношення (1)

$$r^{-1}(T) = r_1^{-1} \exp\left(-\frac{e_1^r}{k_B T}\right) + r_3^{-1} \left(-\frac{e_3^r}{k_B T}\right), \quad (2)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму із рівня Фермі на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по локалізованих станах.

Своєю чергою, температурні залежності коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ можна апроксимувати за допомогою залежності

$$a = \frac{k_B}{e} \left(\frac{e_i^a}{k_B T} - g + 1 \right), \quad (3)$$

де γ – параметр, що залежить від природи розсіювання, і у випадку n - $ZrNiSn$ становить 1,04.

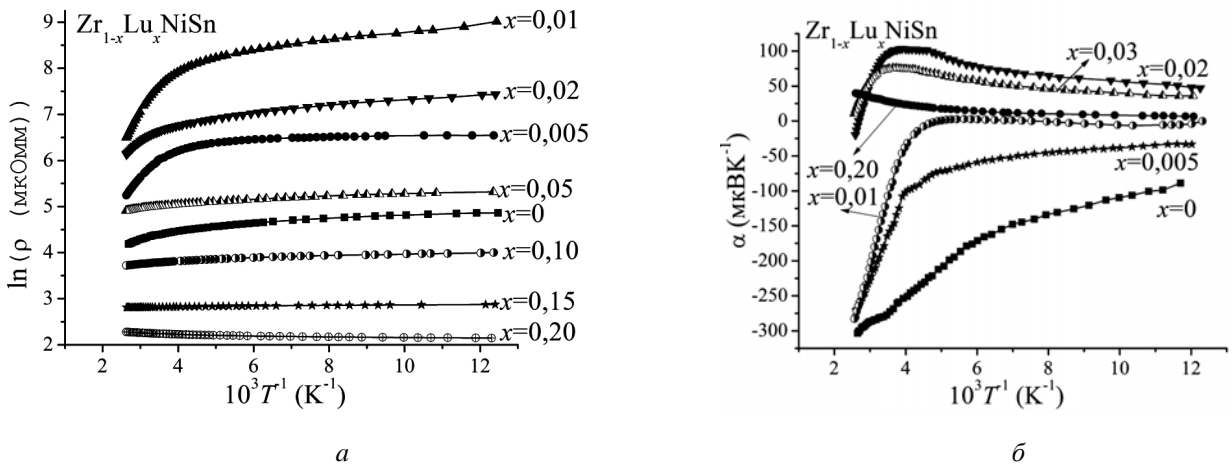


Рис. 4. Температурні залежності питомого електроопору ρ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС α (б) $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$

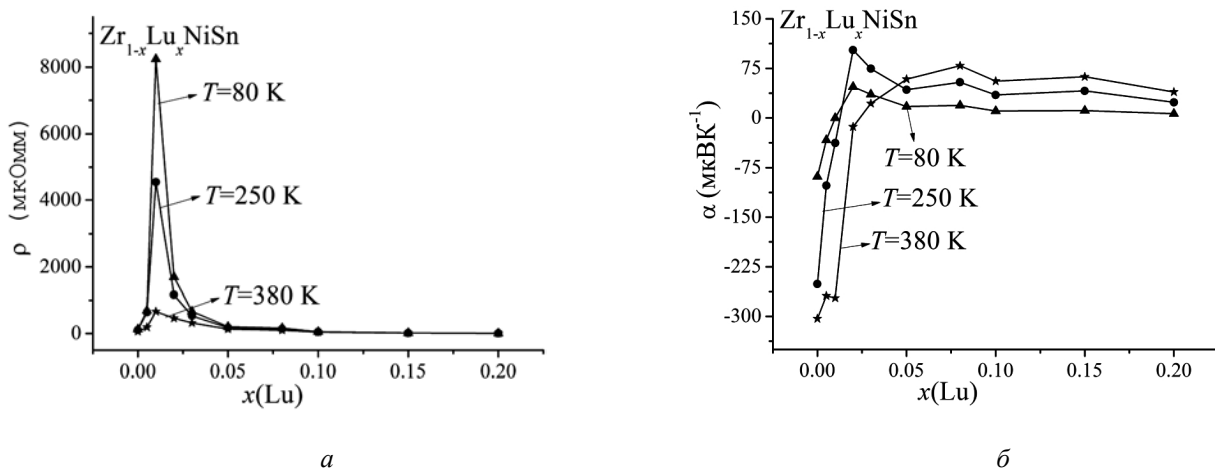


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору (а) та коефіцієнта термо-ЕРС (б) $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$

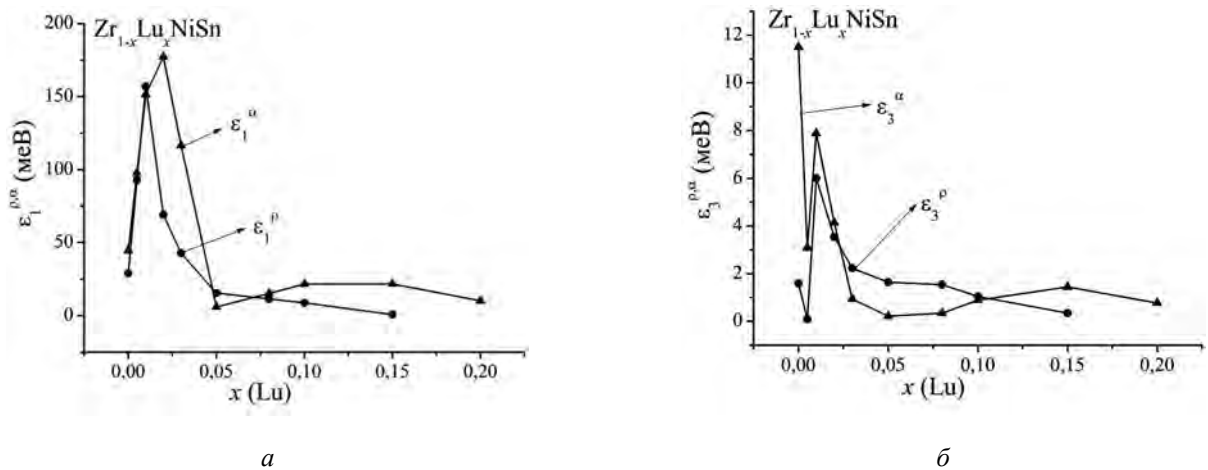


Рис. 6. Зміна значень енергій активації e_1^r та e_1^a (а) і e_3^r та e_3^a (б) $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$

Уведення найменших концентрацій домішки Lu супроводжується стрімким збільшенням значень питомого електроопору $r(x)$ (рис. 5, а), наприклад, за $T = 80$ К від $\rho_{x=0} \approx 1,3 \cdot 10^2$ мкОм·м до $\rho_{x=0,001} \approx 8,2 \cdot 10^3$ мкОм·м. Така поведінка $r(x)$ є зрозумілою і пов'язана зі зменшенням густини станів на рівні Фермі при зміні ступеня компенсації напівпровідника електронного типу провідності під час уведення акцепторної домішки. Максимум на залежності $r(x)$ відповідає стану, близькому до стану повної компенсації напівпровідника, – концентрації дефектів донорної та акцепторної природи урівноважені, а в електропровідності одночасно беруть участь вільні електрони та дірки, а також стрибки носіїв по локалізованих станах. Зменшення значень $r(x)$ при $x \geq 0,001$ ми пов'язуємо із перетином рівнем Фермі середини забороненої зони та збільшенням концентрації вільних дірок унаслідок їх термічного закиду із домішкової акцепторної зони на рівень протікання валентної зони.

Характер зміни значень коефіцієнта термо-ЕРС $a(x)$ $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ узгоджується із наведеними вище аргументами стосовно участі в електропровідності одночасно кількох типів носіїв струму, концентрація яких одночасно змінюється залежно як від кількості уведених атомів Lu, так і від температури через зміну кількості іонізованих акцепторів. Збільшення значень $r(x)$ на ділянці $x=0 \div 0,001$ ми пов'язали зі зменшенням внеску вільних електронів напівпровідника через їх захоплення акцепторами. На цій самій концентраційній ділянці значення $a(x)$ є від'ємними, засвідчують електронний тип провідності, а зменшення значень $a(x)$ показує зменшення внеску електронів у провідність $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. Максимуму на залежностях $r(x)$, коли концентрації електронів і дірок практично збігаються, відповідає зміна типу провідності, а значення $a(x)$ близькі до нуля. За концентрацій $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, $x > 0,01$ вільні дірки визначають провідність напівпровідника, про що свідчить додатний знак коефіцієнта термо-ЕРС. Практична незмінність значень $a(x)$ у $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, $x \geq 0,10$, вказує на перетин рівнем Фермі рівня протікання валентної зони – реалізується перехід електропровідності діелектрик-метал (перехід Андерсона) [5]. Звертаємо увагу на практичну ідентичність розрахованих (рис. 3,

б) та експериментально отриманих (рис. 5, б) залежностей $a(x)$ $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. Така подібність засвідчує правильність одержаної моделі електронної структури напівпровідника на основі запропонованої нами моделі його кристалічної структури.

Із високо- та низькотемпературних ділянок залежностей $\ln r(1/T)$ та $a(1/T)$ $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ на основі співвідношень (2) та (3) розраховано значення енергій активації (рис. 6). Так, із високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln r(1/T)$ обчислено значення енергій активації з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності (e_1^r), а з низькотемпературних активаційних ділянок – значення енергій активації стрибкової провідності по локалізованих станах (e_3^r). Своєю чергою, із високотемпературних активаційних ділянок залежностей $a(1/T)$ розраховано значення енергій e_1^a , а з низькотемпературних – значення енергій e_3^a .

Отримані результати, з одного боку, підтверджують зроблені вище висновки стосовно ролі різних типів носіїв та механізмів провідності $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, а з іншого, дають числові значення стосовно швидкості дрейфу рівня Фермі по забороненій зоні у напрямку валентної зони, а також визначають параметри амплітуди модуляції зон неперервних енергій та її “тонкої структури” [5]. Значення $e_1^r(x=0) = 28,9$ меВ показує віддаленість рівня Фермі від краю рухливості зони провідності. Те, що саме зони провідності, свідчить від'ємний знак коефіцієнта термо-ЕРС. Уведення найменшої концентрації домішки Lu віддаляє рівень Фермі від рівня протікання зони провідності. Значення $e_1^r(x=0,01) = 157,02$ меВ відображає розташування рівня Фермі практично повністю компенсованого напівпровідника – близько середини забороненої зони. Однак у цьому зразку спостерігається незначна недокомпенсація, про що свідчать від'ємні значення коефіцієнта термо-ЕРС. У такому разі значення $e_1^r(x=0,02) = 69,03$ меВ показують віддаленість рівня Фермі від рівня протікання валентної зони. Той факт, що значення $e_1^r(x)$ при $x > 0,10$ дорівнюють нулю, говорить про перетин рівнів Фермі та протікання валентної зони. Поведінка $e_1^a(x)$ повністю узгоджується із нашою моделлю енерге-

тичного стану сильнолегованого та сильнокомпенсованого напівпровідника [1, 5]. Як видно із рис. 6, а, максимальні значення $e_1^a(x)$ відзначаються при концентраціях $x=0,02$ ($e_1^a=177,16$ меВ), а вже при $x=0,03$ $e_1^a=116,63$ меВ. Із рис. 6 випливає, що існує кореляція поведінки залежностей $e_1^r(x)$ та $e_1^a(x)$ $e_3^p(x)$ та $e_3^a(x)$ $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$.

Отже, результати електрокінетичних досліджень легування інтерметалічного напівпровідника n - $ZrNiSn$ акцепторною домішкою Lu узгоджуються із результатами розрахунку електронної структури та висновком щодо керування положенням рівня Фермі

термометричного матеріалу за допомогою його легування.

4. Реалізація термоелементів на основі $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. Із наведеного вище випливає, що досліджені інтерметалічні напівпровідники можна використати як чутливі елементи електрорезистивних та термоелектричних термометрів, а на рис. 7 наведено функції перетворення таких термоелементів у діапазоні 80–400 К. Наявність зовнішнього магнітного поля напруженістю 5 кЕрс ніяк не вплинула на хід термометричних характеристик термоелементів на основі $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$.

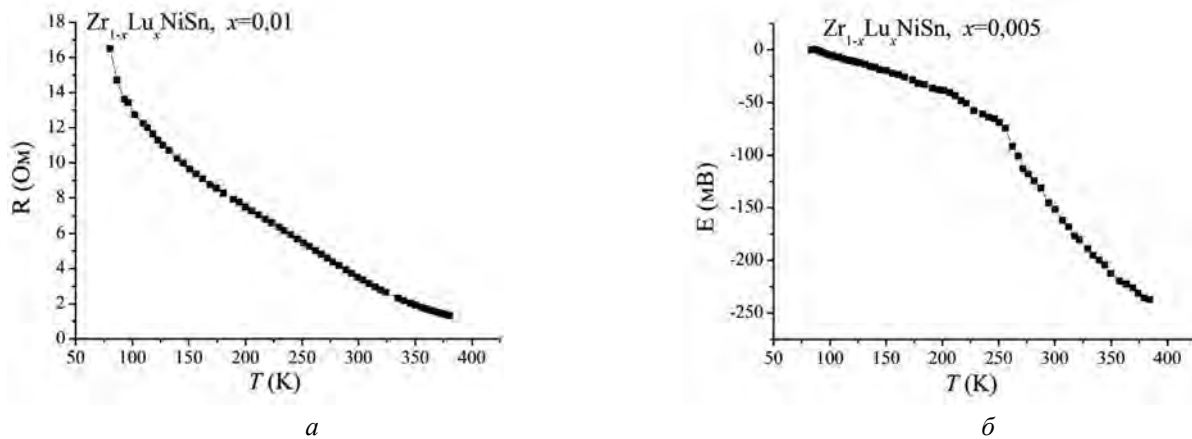


Рис. 7. Зміна значень опору (а) та ЕРС (б) електрорезистивного та термоелектричного термоелементів, відповідно

Робота виконана відповідно до гранту Міністерства освіти і науки України, № 0109U001151.

1. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. *Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування*. – Львів, 2011. – 490 с. 2. Ромака В.А., Fruchart D., Ромака В.В., Hlil E.K., Стадник Ю.В., Гореленко Ю.К., Аксельруд Л.Г. *Особенности структурных, электро-*

кинетических и магнитных свойств сильно легированного полупроводника $ZrNiSn$. Акцепторная примесь Dy // Физ. и техн. полупр. – 2009. – Т.43, вып. 1. – С.11–17. 3. Uher C., Yang J., Hu S., Morelli D.T., Meisner G.P. *Transport Properties of pure and doped $MNiSn$ ($M = Zr, Hf$) / Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59, № 13. – P. 8615–8621. 4. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. *Электронные свойства легированных полупроводников*. – М.: Наука, 1979.