

**Висновки.** Отже, отриманий та досліджений термометричний матеріал  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  володіє як додатними, так і від'ємними значеннями коефіцієнта термо-ЕРС, що дає змогу реалізувати термоелектричну пару чутливого елемента термоелектричного перетворювача, яка не містить коштовних металів. Обидві її вітки виготовлено з нових термометричних матеріалів, що може забезпечити підвищення чутливості температурних вимірювань у 3–5 разів порівняно з відомими термоелектричними перетворювачами.

*1. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та*

*застосування. – Л.: Вид-во Львівської політехніки, 2011. – 488 с. 2. Romaka V.V., Rogl P., Romaka L., Stadnyk Yu., Grytsiv A., Lakh O., Krayovsky V. Peculiarities of Structural disorder in Zr- and Hf-Containing Heusler and Half-Heusler Stanides // Intermetallics. – 2013. – Vol. 35. – P. 45–52. 3. Геращенко О.А., Гордов А.Н., Еремін А.К., Лях В.И., Луцук Я.Т., Пуцьло В.И., Стадник Б.И., Ярьшев Н.А. Температурные измерения. – К.: Наукова думка, 1989. – 704 с. 4. Schröter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52. – P. 188–209.*

УДК 537.311.322

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$

© Володимир Ромака<sup>1</sup>, Юрій Стадник<sup>2</sup>, Роман Корж<sup>1</sup>, Любов Ромака<sup>2</sup>, Володимир Крайовський<sup>1</sup>, 2014

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

<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна

**Досліджено енергетичні, електрокінетичні та магнітні характеристики термометричного матеріалу  $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  у діапазонах:  $T = 80 \div 400$  К,  $N_A^Y \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,005$ )  $\div 1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,10$ ) і напруженості магнітного поля  $H \leq 10$  кГс. Показано, що характеристики матеріалу  $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  чутливі до зміни температури і він може бути основою для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів.**

**Исследованы энергетические, электрокинетические и магнитные характеристики термометрического материала  $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  в диапазонах:  $T = 80 \div 400$  К,  $N_A^Y \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,005$ )  $\div 1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,10$ ) и напряженности магнитного поля  $H \leq 10$  кГс. Показано, что характеристики материала  $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  чувствительны к изменению температуры и он может быть основой для изготовления чувствительных элементов термопреобразователей.**

**The electron energy state, magnetic and transport characteristics of of thermometric materials  $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  were investigated in the  $T = 80 \div 400$  K temperature range and at charge carriers concentration from  $N_A^Y \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0,005$ )  $\div 1,9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0,10$ ) and  $H \leq 10$  kGs. The material  $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  is sensitive to the temperature change and could be used as the basis for the sensitive thermoelectric devices.**

**Аналіз досліджень.** У роботі [1] досліджено властивості кристалічної та електронної структур, а також здійснене прогнозування електрокінетичних характеристик інтерметалічного напівпровідника  $n\text{-TiNiSn}$ , сильнолегованого домішкою Y. Показано, що легування  $n\text{-TiNiSn}$  супроводжується упорядкуванням його кристалічної структури, атоми домішки займають лише позиції атомів Ti, генеруючи у кристали

структурні дефекти акцепторної природи. Встановлено область існування твердого розчину  $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ , залежності між концентрацією домішки та напрямом і швидкістю дрейфу рівня Фермі, переходом провідності діелектрик-метал. Так, уведення акцепторної домішки Y у кристалічну структуру  $n\text{-TiNiSn}$  супроводжується перерозподілом електронної густини, монотонним рухом рівня Фермі від краю зони провідності до ва-

лентної зони і її перетину, коли  $x \approx 0,14$ . Зроблено висновок, що для концентрацій домішки Y, за яких рівень Фермі розташовується нижче від рівнів протікання зони провідності чи валентної зони ( $x < 0,14$ ), у  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  існуватиме механізм стрибкової провідності.

**Метою роботи** є продовження досліджень [1], в яких наведено результати дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  з метою з'ясування придатності цього матеріалу для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів електрорезистивних та термоелектричних термометрів. Виміряно температурні залежності питомого електроопору ( $\rho$ ), коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$ ) та магнітної сприйнятливості ( $\chi$ ). Концентрація уведених у напівпровідник  $n-TiNiSn$  домішок змінювалася у діапазоні:  $N_A^Y \approx 3,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,02$ ) ÷  $4,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,25$ ). Методики вимірювання питомого електроопору, коефіцієнта термо-ЕРС щодо міді та магнітної сприйнятливості методом Фарадея у температурному діапазоні 80 ÷ 380 К наведено у [2].

**1. Дослідження електрокінетичних та магнітних характеристик  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$ .** Температурні залежності питомого електроопору  $\ln r(1/T)$   $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  характерні для напівпровідників (рис. 1, а) з характерними високо- та низькотемпературними активаційними ділянками. Як і передбачали, результати розрахунку електронної структури напівпровідникового твердого розчину  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  [1], введення у

$n-TiNiSn$  найменшої в експерименті концентрації атомів рідкісноземельного металу Y у напівпровідник електронного типу провідності супроводжується істотним збільшенням значень питомого електроопору в усьому температурному інтервалі (рис. 1, а; 2, а). Однак за більших концентрацій, що відповідають складам  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x > 0,02$ , залежності  $r(x)$  практично симетрично спадають, виходячи на насичення, коли склади  $x \geq 0,06$ . Одержаний характер зміни значень питомого електроопору  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  нагадує такий для випадку легування  $n-ZrNiSn$  атомами рідкісноземельного металу Y [2].

Відсутність низькотемпературної активаційної ділянки на залежності  $\ln r(1/T)$  для складу  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x = 0,10$ , ми пов'язуємо із залиттям електронами дрібномасштабного рельєфу зони провідності: рівень Фермі розташований у зоні провідності вище від горбів дрібномасштабних флуктуацій [3]. Наявність високотемпературної активації у цьому зразку засвідчує той факт, що рівень Фермі розташовується нижче від рівня протікання зони провідності напівпровідника, а наявна активація відображає термічний закид електронів з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності. Водночас, для зразка зі складом  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x = 0,20$ , активаційних ділянок на залежності  $\ln r(1/T)$  (рис. 1, а) немає, зміна значень питомого електроопору є характерною для металів – значення питомого електроопору збільшуються зі зростанням температури, вказуючи на те, що рівень Фермі перетнув рівень протікання зони провідності.

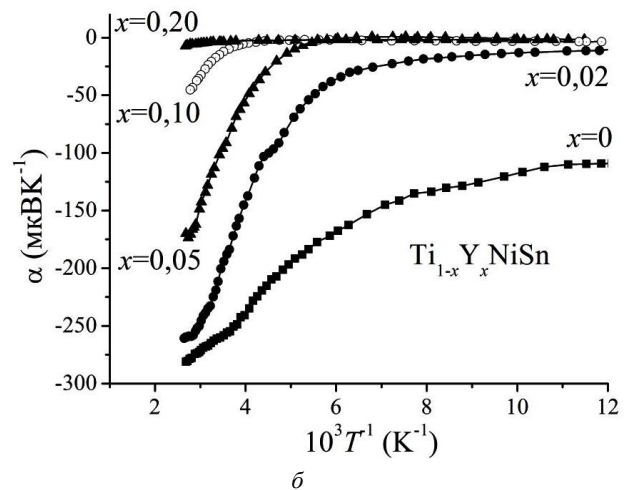
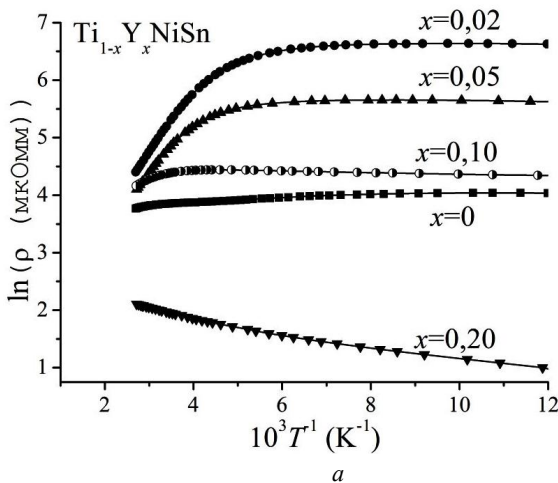


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору (а) та коефіцієнта термо-ЕРС (б)  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$

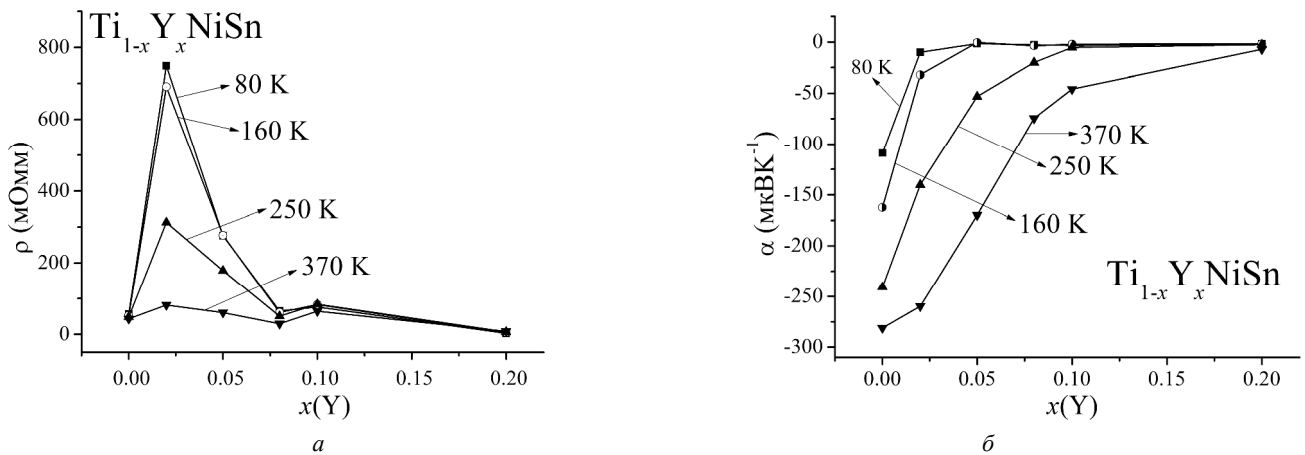


Рис. 2. Зміна значень питомого електроопору (а) та коефіцієнта термо-ЕРС (б)  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$

Зміна значень коефіцієнта термо-ЕРС  $a(x)$   $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  (рис. 2, б), хоч і нагадує за формою такі самі залежності для випадку  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  [2], однак між ними є і принципова відмінність, суть якої у незмінності знака коефіцієнта термо-ЕРС  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  в усьому температурному діапазоні. Річ у тім, що у випадку введення акцепторної домішки Y в  $n$ - $ZrNiSn$  ми спостерігали зміну типу основних носіїв струму – від електронів, за концентрацій  $x = 0 \div 0,02$ , до дірок, якщо  $x > 0,02$ . Зміна типу основних носіїв струму у випадку  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  була передбачуваною і логічною, оскільки рівень Фермі у міру збільшення концентрації атомів Y монотонно дрейфував від краю зони провідності до рівня протікання валентної зони, який перетинав при  $x > 0,12$ .

У зв'язку з цим необхідно зазначити, що із характеру зміни значень  $r(x)$  та  $\ln r(1/T)$   $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  ми не можемо точно стверджувати, рівень протікання якої зони перетне рівень Фермі  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x \geq 0,20$ . І лише характер зміни значень залежностей  $a(x)$  та  $a(1/T)$  (рис. 1, 2, б) вказує на це однозначно – рівень Фермі перетне рівень протікання зони провідності, оскільки електрони залишаються основними носіями електричного струму.

З високотемпературних ділянок залежностей  $\ln r(1/T)$  та  $a(1/T)$   $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  обчислені значення енергії активації із рівня Фермі на рівень протікання зони провідності  $e_1^r$  та енергії активації  $e_1^a$  (рис. 4), які відображають глибину потенціальної ями великомасштабної флуктуації сильнолегованого напівпровідника [3]. Те, що у разі введення найменшої в експерименті концентрації акцепторної домішки Y в  $n$ - $TiNiSn$  збільшується значення енергії активації  $e_1^r$ , показує, що рівень Фермі перемістився від рівня протікання зони провідності у глибину забороненої зони на відстань  $e_F(x=0,02) = 101,2$  меВ, а уведена

домішка має акцепторну природу. Подальше збільшення концентрації домішки Y супроводжується зменшенням значень енергії активації  $e_1^r$ . У випадку  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  характер зміни значень енергії активації  $e_1^r(x)$  був подібним [2], однак зменшення значень  $e_1^r(x)$  за  $x > 0,02$  ми пов'язали із перетином рівнем Фермі середини забороненої зони і дрейфом у напрямі валентної зони. Оскільки у випадку  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  знак коефіцієнта термо-ЕРС залишається постійним і від'ємним, то зменшення значень енергії активації  $e_1^r(x)$ , коли  $x > 0,02$ , ми пов'язуємо із реверсом рівня Фермі та рухом у напрямі зони провідності, рівень протікання якої він перетне, коли  $x \geq 0,20$ .

Подібним до випадку  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  [2] є характер зміни значень глибини великомасштабної флуктуації потенціального рельєфу сильнолегованого напівпровідника  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$ . Однак, якщо у випадку  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  максимальні значення  $e_1^r(x)$  та  $e_1^a(x)$  досягалися за  $x \approx 0,02$  і відповідали стану найвищої компенсації напівпровідника, коли концентрації іонізованих акцепторів та донорів були близькими, то у випадку  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  такої синхронності поведінки енергій активації  $e_1^r(x)$  та  $e_1^a(x)$  ми не спостерігаємо.

Своєю чергою, з низькотемпературних активаційних ділянок залежностей  $\ln r(1/T)$  та  $a(1/T)$   $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  обчислено значення енергії активації стрибкової провідності  $e_3^r$  та енергії активації  $e_3^a$ , яка відображає глибину потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації сильнолегованого напівпровідника (рис. 4, а). З рис. 4, а бачимо, що характер зміни значень  $e_3^a(x)$  вказує на зменшення ступеня компенсації напівпровідникового матеріалу  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  за усіх концентрацій уведених домішок.

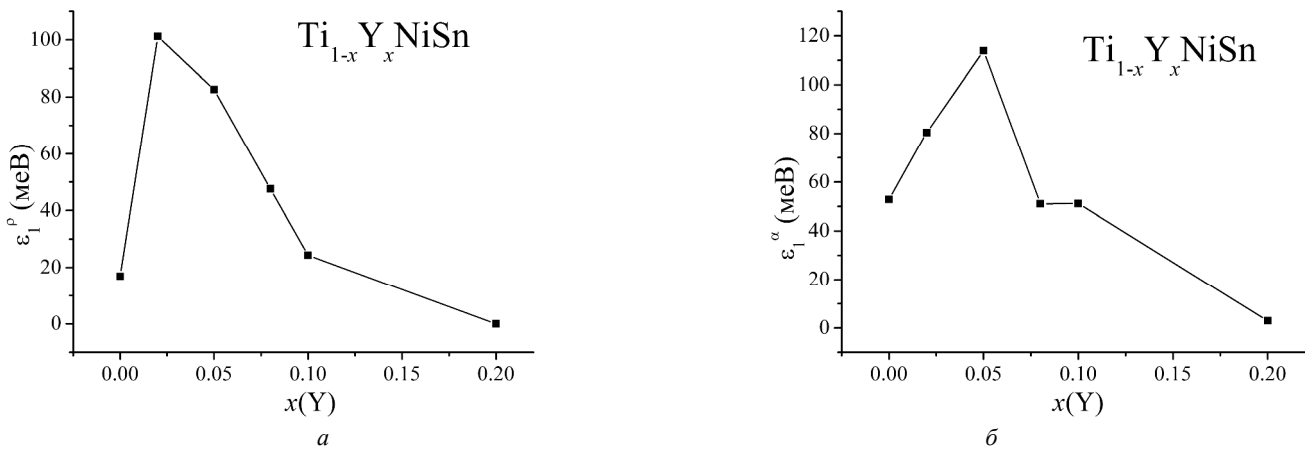


Рис. 3. Зміна значень енергії активації  $e_1^{\rho}$  (а) та  $e_1^{\alpha}$  (б)  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$

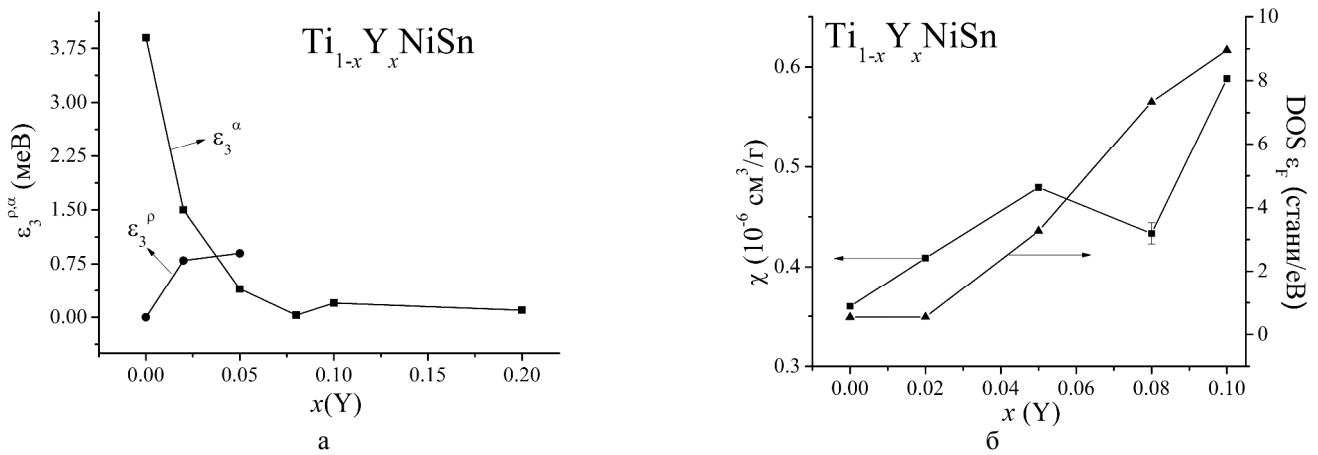


Рис. 4. Зміна значень енергій активації  $e_3^{\rho}$  та  $e_3^{\alpha}$  (а) та магнітної сприйнятливості (с) (експеримент) та густини станів на рівні Фермі (б)  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x = 0 \div 0,10$

У цьому контексті цікаві результати досліджень польових, температурних та концентраційних залежностей магнітної сприйнятливості ( $c$ )  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  (рис. 4, б).  $n$ - $TiNiSn$  є парамагнетиком Паулі ( $c = 0,36 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  за кімнатної температури). У такому разі магнітна сприйнятливість  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  визначатиметься магнітною сприйнятливістю основних носіїв струму, зокрема їх концентрацією. На рис. 4, б наведений хід залежності  $c(x)$ , побудованої на основі результатів експериментальних досліджень  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  за  $T = 300 \text{ K}$  і напруженості магнітного поля  $H = 0,5 \text{ Тл}$  та теоретично розрахована зміна значень густини станів на рівні Фермі  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $0 \leq x \leq 0,10$ . Оскільки отриманий термометричний матеріал  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$ , як і  $n$ - $TiNiSn$ , також є парамагнетиком Паулі, то можемо прогнозувати незначний вплив зовнішнього магнітного поля на характеристики отриманого термометричного матеріалу.

**Висновки.** Отже, на основі проведених досліджень кінетичних та магнітних характеристик  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  можемо стверджувати, що отриманий напівпровідниковий твердий розчин є перспективним термометричним матеріалом, зокрема, для виготовлення на його основі чутливих елементів термометрів опору та вітки термопари для роботи у широкому температурному діапазоні ( $1,7 \div 1100 \text{ K}$ ), що за умови упорядкованості кристалічної структури  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  забезпечує стабільність характеристик.

1. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. *Интерметаллические полупроводники: свойства та застосування*. – Л.: Вид-во Львівської політехніки, 2011. – 488 с. 2. Romaka V.A., Hlil E.K., Skolozdra Ya.V., Rogl P., Stadnyk Yu. V., Romaka L.P. and Horyn A.M. *Features of the mechanisms of generation and "healing" of structural defects in the heavily doped intermetallic semiconductor n-ZrNiSn // Semiconductors*. –2009. – V. 43, № 9. – P. 1115–1123. 3. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. *Электронные свойства легированных полупроводников*. – М., Наука, 1979. – 416 с.