

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., Еремина 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 Ромака¹, Юрій Стадник², Роман Корж¹, Любов Ромака², Володимир Крайовський¹, 2014

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

²Львівський 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 (ρ), коефіцієнта термо-ЕРС (α) та магнітної сприйнятливості (χ). 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.

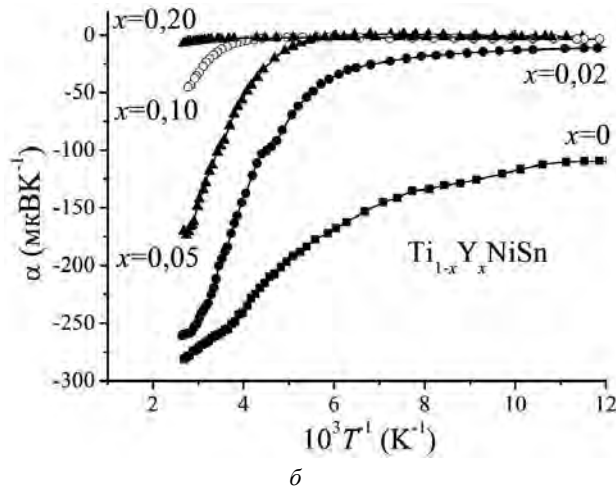
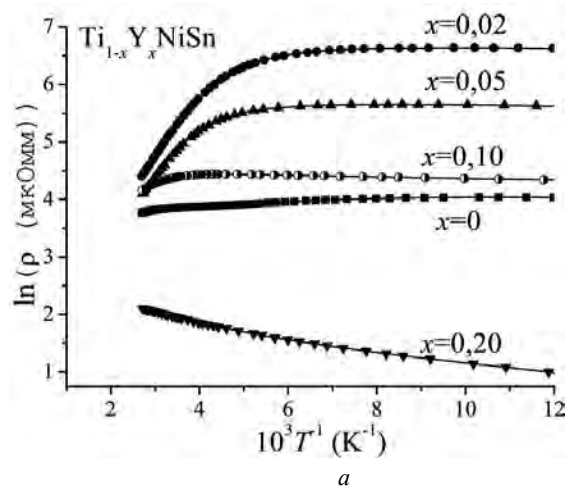


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору (а) та коефіцієнта термо-ЕРС (б) $Ti_{1-x}Y_xNiSn$

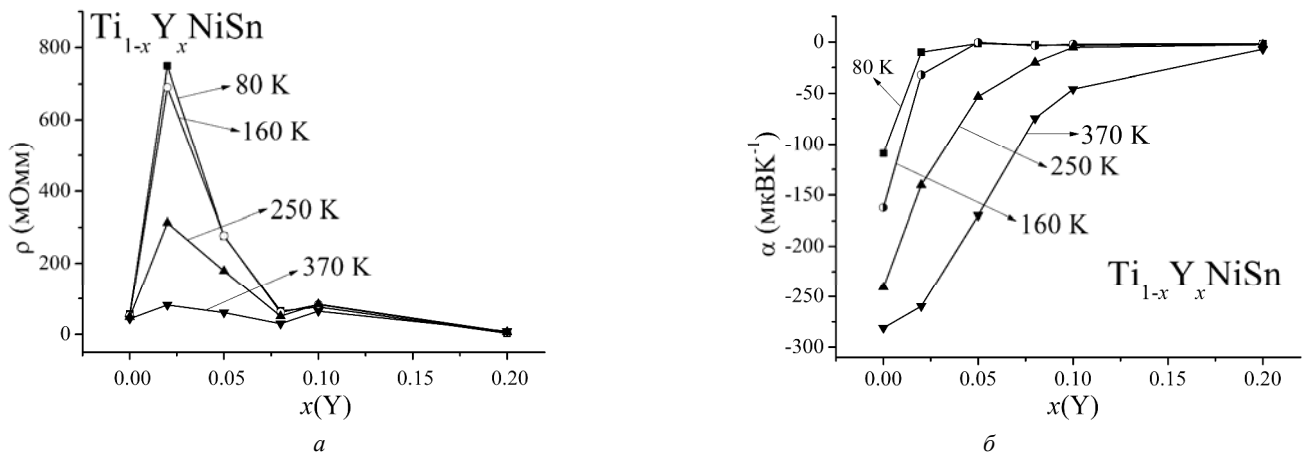


Рис. 2. Зміна значень питомого електроопору (а) та коефіцієнта термо-ЕРС (б) $Ti_{1-x}Y_xNiSn$

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 уведення 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.

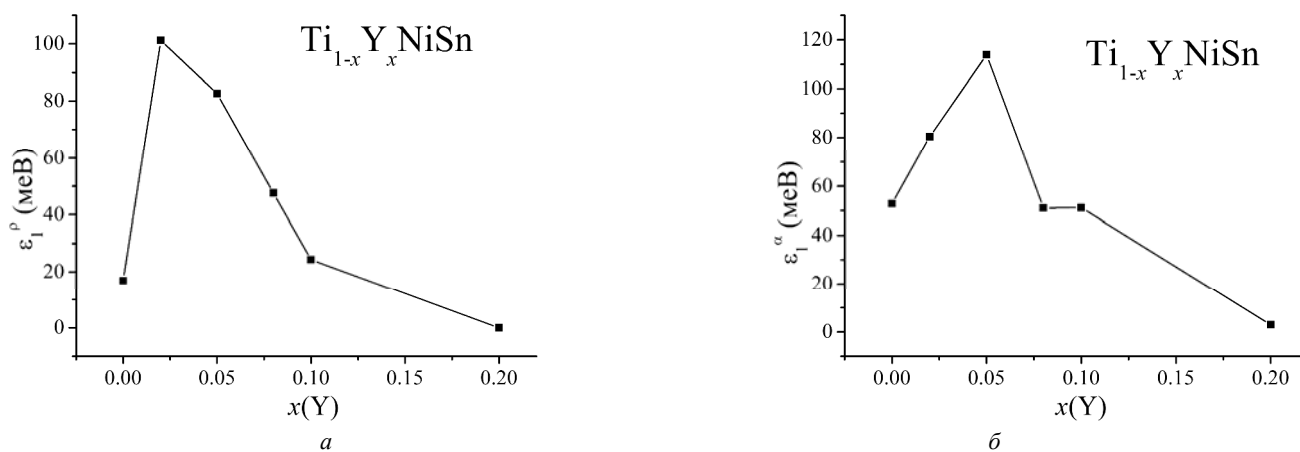


Рис. 3. Зміна значень енергії активації e_1^{ρ} (а) та e_1^{α} (б) $Ti_{1-x}Y_xNiSn$

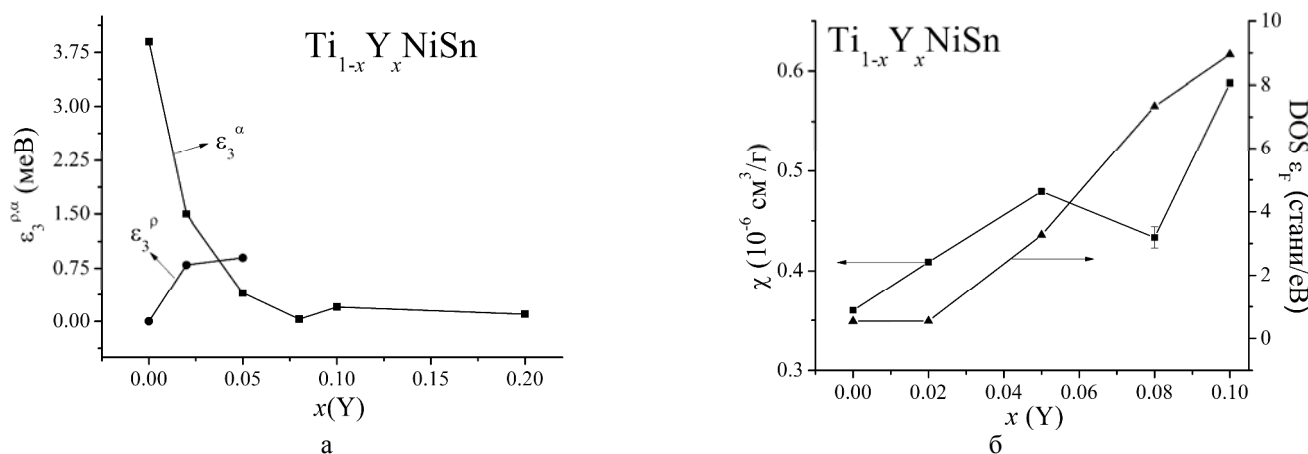


Рис. 4. Зміна значень енергій активації e_3^{ρ} та e_3^{α} (а) та магнітної сприйнятливості (с) (експеримент) та густини станів на рівні Фермі (б) $Ti_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0 \div 0,10$

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.