

## Дослідження термометричного матеріалу $Ti_{1-x}Y_xNiSn$

© Ромака Володимир<sup>1</sup>, Стадник Юрій<sup>2</sup>, Корж Роман<sup>1</sup>,  
Ромака Любов<sup>2</sup>, Крайовський Володимир<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  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  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  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  є чутливими до зміни температури і він може бути основою для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів.*

*Исследованы энергетические, электрокинетические и магнитные характеристики термометрического материала  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  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  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  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  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  were investigated in the  $T = 80 \div 400$  K temperature range and at charge carriers concentration from  $N_A^Y \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,005$ )  $\div$   $1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,10$ ) and  $H \leq 10$  kGs. The material  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  is sensitive to the temperature change and could be used as the basis for the sensitive thermoelectric devices.*

**Аналіз досліджень.** У роботі [1] були досліджені властивості кристалічної та електронної структур, а також здійснене прогнозування електрокінетичних характеристик інтерметалічного напівпровідника  $n$ - $TiNiSn$ , сильнолегованого домішкою  $Y$ . Показано, що легування  $n$ - $TiNiSn$  супроводжується упорядкуванням його кристалічної структури, атоми домішки займають лише позиції атомів  $Ti$ , генеруючи у кристалі структурні дефекти акцепторної природи. Встановлені область існування твердого розчину  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$ , залежності між концентрацією домішки та напрямом і швидкістю дрейфу рівня Фермі, переходом провідності діелектрик-метал. Так, уведення акцепторної домішки  $Y$  у кристалічну структуру  $n$ - $TiNiSn$  супроводжується перерозподілом електронної густини, монотонним рухом рівня Фермі від краю зони провідності до валентної зони і її перетину при  $x \approx 0,14$ . Зроблено висновок, що для концентрацій домішки  $Y$ , при яких рівень Фермі розташовується нижче рівнів протікання зони провідності чи валентної зони ( $x < 0,14$ ), у  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  буде мати місце механізм стрибкової провідності.

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

### 1. Дослідження електрокінетичних та магнітних характеристик $Ti_{1-x}Y_xNiSn$ .

Температурні залежності питомого електроопору  $\ln \rho(1/T)$   $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  є характерними для напівпровідників (рис. 1а) з характерними високо- та низькотемпературними активаційними ділянками. Як і передбачали результати розрахунку електронної структури напівпровідникового твердого розчину  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  [1], уведення у  $n$ - $TiNiSn$  найменшої в експерименті концентрації атомів рідкісноземельного металу  $Y$  у напівпровідник електронного типу провідності

супроводжується значним збільшенням значень питомого електроопору в усьому температурному інтервалі (рис. 1а, 2а). Однак, при більших концентраціях, що відповідають складам  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x > 0,02$ , залежності  $\rho(x)$  практично симетрично спадають, виходячи на насичення при складах  $x \geq 0,06$ . Одержаний характер зміни значень питомого електроопору  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  нагадує такий для випадку легування  $n-ZrNiSn$  атомами рідкісноземельного металу Y [2].

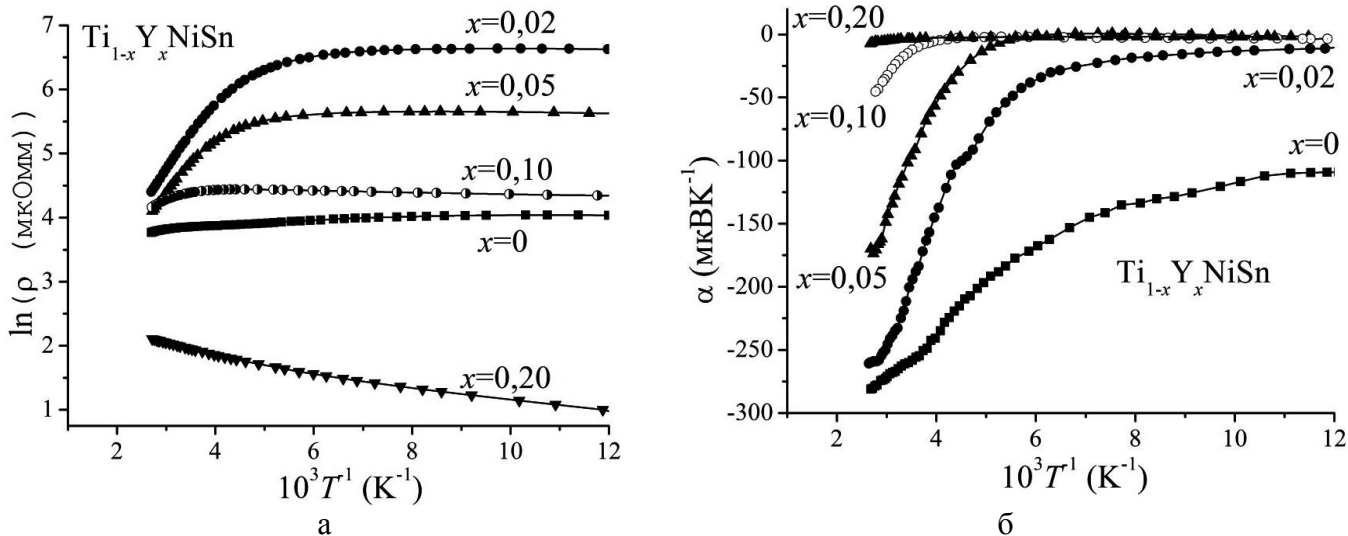


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору (а) та коефіцієнта термо-ерс (б)  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$

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

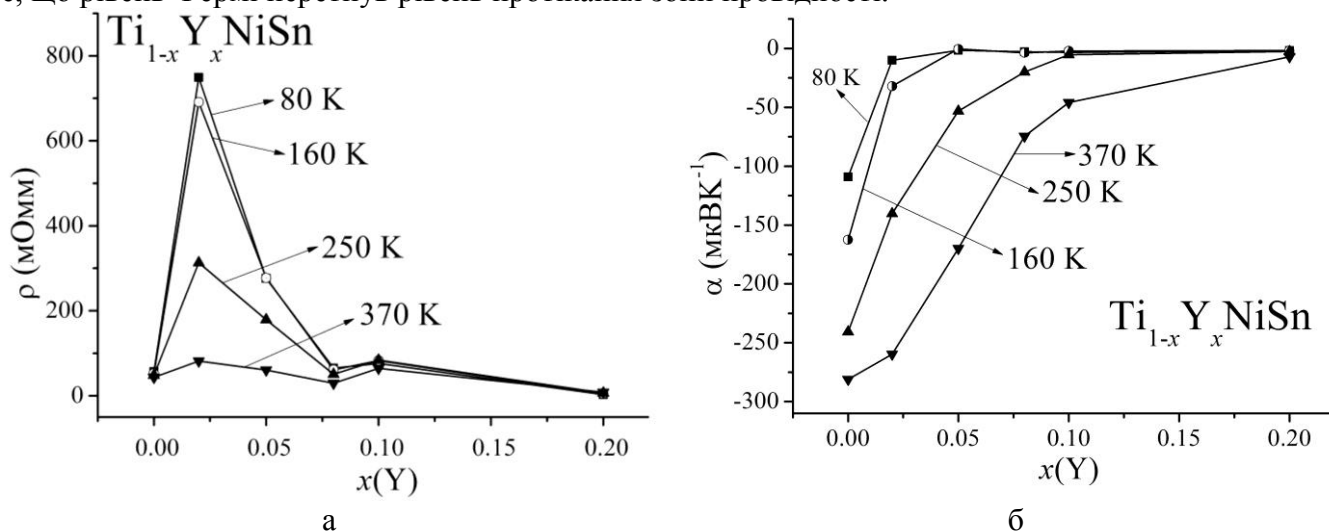


Рис. 2. Зміна значень питомого електроопору (а) та коефіцієнта термо-ерс (б)  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$

Зміна значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$   $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  (рис. 2б) хоч і нагадує за формою такі ж залежності для випадку  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  [2], однак між ними є і принципова відмінність, суть якої у незмінності знаку 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, при концентраціях  $x = 0 \div 0,02$ , до дірок, при  $x > 0,02$ . 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 даному зв'язку необхідно зазначити, що із характеру зміни значень  $\rho(x)$  та  $\ln \rho(1/T)$   $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  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  $\alpha(x)$  та  $\alpha(1/T)$  (рис. 1, 2б) вказує на це однозначно – рівень Фермі перетне рівень протікання зони провідності, оскільки електрони залишаються основними носіями електричного струму.

З високотемпературних ділянок залежностей  $\ln \rho(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$   $Ti_{1-x}Y_xNiSn$  обчислені значення енергії активації із рівня Фермі на рівень протікання зони провідності  $\varepsilon_1^p$  та енергії активації  $\varepsilon_1^\alpha$  (рис. 4), які відображають глибину потенціальної ями великомасштабної флуктуації сильно легованого напівпровідника [3]. Те, що при уведенні найменшої в експерименті концентрації акцепторної домішки Y в  $n$ -TiNiSn має місце збільшення значення енергії активації  $\varepsilon_1^p$  показує, що рівень Фермі відійшов від рівня протікання зони провідності у глибину забороненої зони на відстань  $\varepsilon_F(x=0,02) = 101,2$  меВ, а уведена домішка має акцепторну природу. Подальше збільшення концентрації домішки Y супроводжується зменшенням значень енергії активації  $\varepsilon_1^p$ . У випадку  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  характер зміни значень енергії активації  $\varepsilon_1^p(x)$  був подібним [2], однак зменшення значень  $\varepsilon_1^p(x)$  при  $x > 0,02$  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  $\varepsilon_1^p(x)$  при  $x > 0,02$  ми пов'язуємо із реверсом рівня Фермі і рухом у напрямі зони провідності, рівень протікання якої він перетне при  $x \geq 0,20$ .

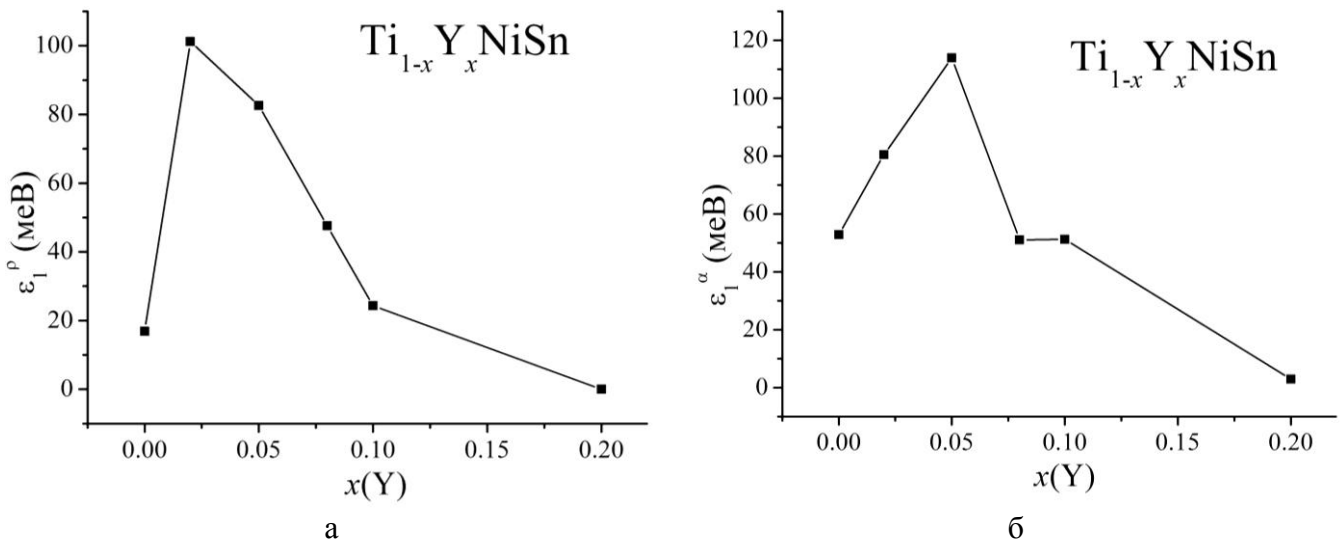


Рис. 3. Зміна значень енергії активації  $\varepsilon_1^p$  (а) та  $\varepsilon_1^\alpha$  (б)  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$

Подібним до випадку  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  [2] є характер зміни значень глибини великомасштабної флуктуації потенціального рельєфу сильно легованого напівпровідника  $Ti_{1-x}Y_xNiSn$ . Однак, якщо у випадку  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  максимальні значення  $\varepsilon_1^p(x)$  та  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  досягалися при  $x \approx 0,02$  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  $\varepsilon_1^p(x)$  та  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  ми не спостерігаємо.

У свою чергу, з низькотемпературних активаційних ділянок залежностей  $\ln \rho(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$   $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  обчислені значення енергії активації стрибкової провідності  $\varepsilon_3^p$  та енергії активації  $\varepsilon_3^\alpha$ , яка відображає глибину потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації сильно легovanого напівпровідника (рис. 4а). З рис. 4а можемо заключити, що характер зміни значень  $\varepsilon_3^\alpha(x)$  вказує на зменшення ступеню компенсації напівпровідникового матеріалу  $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  при усіх концентраціях уведених домішок.

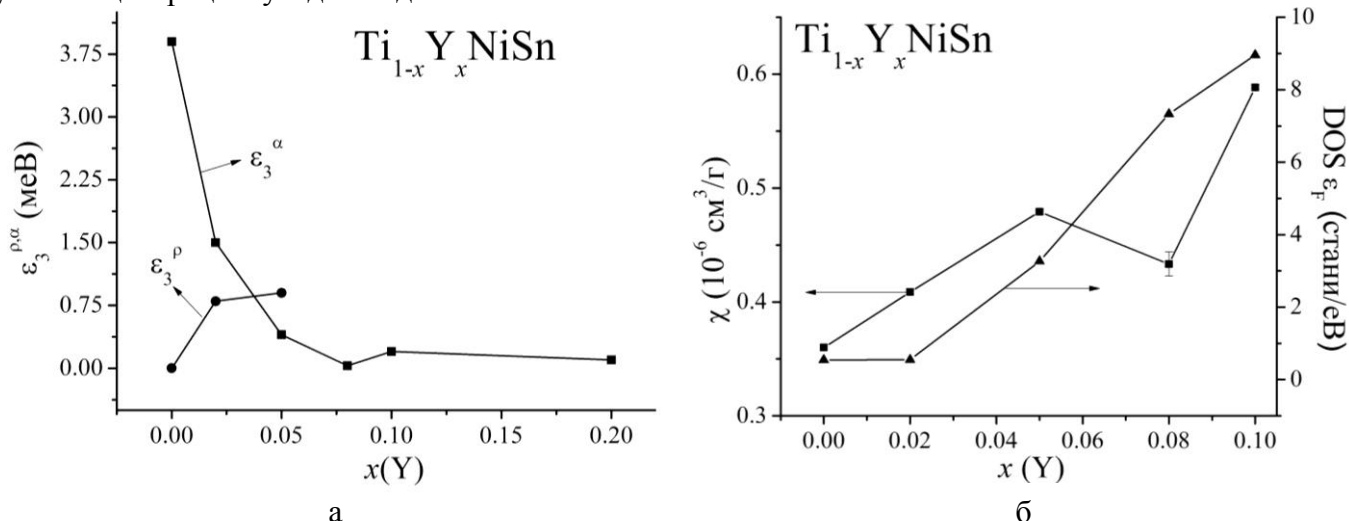


Рис. 4. Зміна значень енергій активації  $\varepsilon_3^p$  та  $\varepsilon_3^\alpha$  (а) та магнітної сприйнятливості ( $\chi$ ) (експеримент) та густини станів на рівні Фермі (б)  $\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0 \div 0,10$

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

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

1. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. *Интерметаллические полупроводники: свойства и применения* (Л., Львівська політехніка, 2011, 488 с.). 2. V. A. Romaka, E.K. Hlil, Ya.V. Skolozdra, P. Rogl, Yu. V. Stadnyk, L.P. Romaka and A. M. Horyn. *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.).