Попри проблему збирання, у таких випадках виникає проблема боротьби з тертям у місцях дотику, що зменшує ефективність їхньої взаємодії. Для приладів МЕМС у зв'язку із способом виготовлення, а це, здебільшого, пошарове нарощування матеріалів, через недосконалість технологічних процесів та через надзвичайно малі розміри та сили, що характерні для такого типу приладів, навіть невелика для звичайного приладобудування шорсткість дотичних поверхонь надзвичайно сильно впливає на значення сили тертя та на ступінь зношення. Використання звичайних приладних олив є неприйнятним через їхню велику в'язкість та порівняно великі сили поверхневого натягу, що пов'язано з розміром їхніх молекул. Для рідкого змащення у таких випадках використовується етиловий спирт як рідина з оптимальним розміром молекул та з низькими показниками поверхневого натягу.

Висновки. Попри достатню кількість проблем, що вирішуються під час створення приладів МЕМС, вони є надзвичайно привабливими для замовників через велику кількість переваг над традиційними приладами мехатроніки. Значну роль тут відіграють низька маса конструкції, її малі розміри та енергоспоживання, що робить їх привабливими у тих напрямках, де значення сил, що формуються приладами, не відіграє ніякого значення, а лише необхідне для функціонування внутрішніх систем. Інколи прилади МЕМС використовуються лише через можливість виготовлення об'ємних мікроструктур – наприклад, для високочастотних гребеневих фільтрів, мікроіндуктивностей та мікроємностей (через малі розміри) тощо. Враховуючи вищенаведене та надзвичайно швидкий рівень росту технологій, можна з впевненістю сказати, що сама галузь МЕМС має значні перспективи розвитку та розширення на тривалий період.

1. Status of the MEMS industry 2007 Edition. Sample of the analysis - © 2007, Yole Dévelopment SARL. 2. Шурыгина В. Долгожданные МЭМС. Технология малых форм. // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 4/2002. – C.8–13. 3. Going beyond silicon MEMS with EFAB technology // White paper – ©2004. Microfabrica. Inc. 4. Microelectromechanical Systems: Advanced Materials and Fabrication Methods Committee on Advanced Materials and Fabrication Methods for Microelectromechanical Systems, Commission on Engineering and Technical Systems, National Research Council ISBN: 0-309-59151-1, 76 pages, 8.5x11, (1997). 5. Implications of Emerging Micro and Nanotechnology Committee on Implications of Emerging Micro- and Nanotechnologies, National Research Council ISBN: 0-309-50521-6, 266 pages, 6x9, (2002). 6. Yu-Chuan Su, Liwei Lin, Albert P. Pisano A. Water-Powered Osmotic Microactuator // JOURNAL OF MICROELECTROMEC-HANICAL SYSTEMS, VOL. 11, NO. 6, DECEMBER 2002.

УДК 621.315.592

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn

© Ромака Володимир<sup>1,2</sup>, Стадник Юрій<sup>3</sup>, Горинь Андрій<sup>3</sup>, Лагун Андрій<sup>1</sup>, 2008

<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна <sup>2</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАНУ, вул. Наукова, 3, 79060, Львів, Україна

<sup>3</sup>Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Університетська, 1, 79000, Львів, Україна

Досліджені температурні та концентраційні залежності питомого опору, коефіцієнта термо-ЕРС, магнетної сприйнятливості, а також енергетичні характеристики ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn y dianasonax,  $T = 80 \div 380$  K, x = 0, 0,12. Встановлено температурні залежності термо-ЕРС термоелектричної пари мідь-ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn.

Исследованы температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления, коэффициента термо-ЭДС, магнитной восприимчивости, а также энергетические характеристики ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn в диапазонах, T = 80 ÷ 380 K, x = 0 , 0,20. Определены температурные зависимости термо-ЭДС термоэлекрической пары медь-ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn.

## The temperature and concentration dependencies of resistivity, thermopower, magnetic susceptibility and also power descriptions of $ZrNi_{1-x}Fe_xSn$ semiconductor in ranges, T = 80, 380 K and x = 0, 0,20, respectively were investigated. Dependence between the thermopower $Cu-ZrNi_{1-x}Fe_xSn$ was experimentally ascertained.

I. Вступ. У роботі [1] при дослідженні особливостей структурних властивостей інтерметалічного напівпровідника p-TiCoSb, сильнолегованого донорною домішкою V, встановлений факт різного ступеня зайнятості кристалографічних позицій атомів залежно від концентрації домішки. Незайняті позиції атомів являють собою вакансії і є дефектами акцепторної природи. Отримані результати були підтверджені в експериментах при вимірюванні температурних залежностей питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС. Легування p-TiCoSb найменш досяжними в експерименті концентраціями донорної домішки V призводило до перекомпенсації напівпровідника та реалізації переходу провідності діелектрик-метал. При збільшенні концентрації донорної домішки у напівпровіднику, тепер електронного типу провідності, спостерігається зрив металічної провідності, що пояснюється механізмом синхронної генерації у кристалі Ті<sub>1-х</sub>V<sub>x</sub>CoSb компенсуючої акцепторної домішки, забезпечуючи напівпровідниковий характер температурних залежностей питомого опору. Водночас, при легуванні p-TiCoSb донорними домішками Ni та Cu отримано інший результат: у TiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Sn та TiCo<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn усі кристалографічні позиції атомів зайняті, а легування призводить до перекомпенсації напівпровідника і реалізації переходу провідності діелектрик-метал. Зриву металічної провідності не відбувалося [2, 3].

Пояснити причини генерації вакансій у p-TiCoSb під час легування V сьогодні неможливо, однак проаналізувати фактори, які цьому сприяють, є одним із завдань цієї роботи. Можемо припустити, що "розмірний фактор", істотно більший атомний радіус V щодо атомів Ni та Cu, є важливим при входженні атомів у елементарну комірку ТіСоSb. Пошук відповіді на це питання є актуальним і з практичного погляду, оскільки інтерметалічні напівпровідники є одними із перспективних термоелектричних матеріалів [4]. Встановлення механізмів та умов генерації дефектів в інтерметалічних напівпровідниках дасть змогу глибше зрозуміти умови отримання максимальних значень термо-ЕРС і розробити принципи побудови термоелектричних елементів з покращаними метрологічними характеристиками на базі встановлених фізичних закономірностей функцій перетворення

термоелектричних матеріалів для термоелектричної термометрії.

Для вирішення поставленого завдання досліджувалися температурні залежності питомого опору, (*r*), коефіцієнта термо-ЕРС (а), магнетної сприйнятливості (д), структурні характеристики, а також здійснено розрахунок розподілу електронної густини сильнолегованого та компенсованого інтерметалічного напівпровідника n-ZrNiSn, що має таку саму, як і p-TiCoSb, кристалічну структуру. Легування n-ZrNiSn здійснювалося атомами, що володіють локальним магнітним моментом і незабудованими зовнішньою 3dі внутрішньою 4f- оболонками: легування акцепторною домішкою заміщенням атомів Ni  $(3d^84s^2)$  атомами Fe  $(3d^{6}4s^{2}, r_{\text{Fe}} = 1,27 \text{ Å}, \mu_{\text{eb},/\text{Fe}} = 5,92 \mu_{\text{b}})$  та заміщення атомів Zr ( $4d^25s^2$ ,  $r_{Zr} = 1,60$  Å) атомами Dy ( $4f^{10}5d^06s^2$ ,  $r_{\rm Dy} = 1,77$  Å,  $\mu_{\rm eb/Dy} = 10,65 \ \mu_{\rm b}$ ). У першому випадку співвідношення атомних радіусів –  $r_{\rm Ni}/r_{\rm Fe} = 0,978$ , а у другому –  $r_{Zr}/r_{Dy} = 0,904$ . У запропонованій роботі ми наведемо результати першої частини досліджень, що стосуються ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn. Концентрація акцепторної домішки змінювалася у діапазоні  $N_A^{\text{Fe}} \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  $(x = 0.005) \div 3.8 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> (x = 0.20). Методики вимірювання питомого опору, коефіцієнта термо-ЕРС стосовно міді, магнетної сприйнятливості (метод Фарадея) в інтервалі температур 80 ÷ 380 К наведено у [1-3].

2. Структурні дослідження  $ZrNi_{1-x}Fe_xSn$ . Метою структурних досліджень було знайти варіант розташування атомів (або їхню відсутність) в елементарній комірці ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn, при якому брегівський фактор відповідності між модельним уявленням кристалічної структури і експериментальними результатами дифракції рентгенівського випромінювання буде найменшим. Структурні дослідження ZrNiSn показали різний ступінь зайнятості позицій атомів Zr та Ni, однак зайнятість позицій атомів Ni переважає таку для атомів Zr – відзначається "надлишок" Ni над Zr, що є дефектом донорної природи і пояснює природу "апріорного легування" ZrNiSn донорною домішкою. Крім того, було встановлено, що атоми Fe одночасно займають позиції атомів Zr та Ni, причому ступінь зайнятості позицій змінюється із зміною концентрації атомів. Можливість одночасного заміщення атомами Fe кристалографічних позицій атомів Zr та Ni пояснюється тим, що не всі позиції атомів Zr та Ni є зайнятими у кристалічній структурі *n*-ZrNiSn. Зауважимо також, що атоми Fe мають донорну природу щодо атомів Zr і акцепторну – щодо атомів Ni.

Отже, рентгеноструктурні дослідження показують, що контрольоване уведення у *n*-ZrNiSn атомів Fe супроводжується практично 100 % заповненням позицій атомів у вузлах елементарної комірки, атоми Fe одночасно займають у різних пропорціях кристалографічні позиції атомів Zr та Ni, що також означає одночасне уведення у напівпровідник дефектів донорної та акцепторної природи, співвідношення між якими буде змінюватися у міру зміни концентрації уведених атомів Fe.

3. Дослідження електрокінетичних характеристик ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn. Температурні залежності питомого електроопору  $\ln r(1/T)$  наведені на рис. 1. Як випливає із наведених залежностей, всі зразки ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn виявляють напівпровідникові властивості – питомий електроопір зменшується із збільшенням температури, а на залежностях  $\ln r(1/T)$  спостерігаються високо- та низькотемпературні активаційні ділянки. Всі залежності  $\ln r(1/T)$  з високою точністю можуть бути апроксимовані за допомогою співвідношення (1)

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

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму із рівня Фермі на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, — стрибкову провідність напівпровідника. Винятком є зразок ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn, x = 0,2, у якого відсутня низькотемпературна активаційна ділянка.



Puc. 1. Температурна залежність питомого опору  $ZrNi_{1-x}Fe_xSn$ 

Уведення найменших концентрацій домішки Fe супроводжується зменшенням значень електропровідності (рис. 2), наприклад, при T = 80 К від  $\sigma_{x=0} = 7,7\cdot10^{-3}$  (мкОм·м)<sup>-1</sup> до  $\sigma_{x=0,005} = 4,9\cdot10^{-4}$  (мкОм·м)<sup>-1</sup> та  $\sigma_{x=0,01} = 3,7\cdot10^{-4}$  (мкОм·м)<sup>-1</sup>. Така поведінка  $\sigma(x)$  є зрозумілою і пов'язана із зменшенням густини станів на рівні Фермі при зміні компенсації напівпровідника електронного типу провідності уведенням акцепторної домішки.

Збільшення значень електропровідності при  $x \ge 0,05$  можна пов'язати із збільшенням концентрації вільних електронів шляхом їхнього термічного закиду із рівня Фермі у зону провідності ( $\sigma(\varepsilon) \sim n(\varepsilon)$ ). Рівень Фермі повинен дрейфувати у напрямку валентної зони. Зважаючи на поведінку  $\sigma(x)$ , можемо припустити, що, наприклад, при T = 80 К атоми Fe одночасно частково заміщають як атоми Ni, так і атоми Zr, однак у концентраційному діапазоні  $x = 0 \div 0,01$  атоми Fe більшою мірою заміщають атоми Ni, ніж атоми Zr.

Цей висновок підтверджують результати рис. 3, які відображають зміну значень енергії активації  $\varepsilon_1$  із рівня Фермі на рівень протікання зони провідності при зміні концентрації домішки Fe у *n*-ZrNiSn. Уведення найменшої концентрації домішки Fe віддаляє рівень Фермі від рівня протікання зони провідності від  $\varepsilon_1$ (*x*=0) = 28,9 меВ до  $\varepsilon_1(x=0,005) = 56,8$  меВ та  $\varepsilon_1(x=0,03) =$ = 70,8 меВ. У цьому контексті нелогічним видається збільшення значень електропровідності, наприклад, при *T* = 80 К для складів ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn, *x* > 0,01.

Якщо атоми Fe заміщають у кристалічній структурі атоми Ni, тоді таке заміщення є адекватним уведенню у кристал акцепторної домішки. Ми ж отримуємо зворотний ефект – залежність  $\sigma(x)$  зростає. Враховуючи той факт, що кристалічна структура *n*-ZrNiSn є неупорядкованою, а атоми атоми Fe можуть

одночасно заміщати різні кристалографічні позиції і виступати акцепторною домішкою, коли заміщають атоми Ni та донорною, коли заміщають атоми Zr, то одержаний результат вказує саме на таке заміщення..

Температурні залежності коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha(1/T)$  ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn також виявляють напівпровідникові властивості наявністю високо- та низькотемпературних активаційних ділянок, які з високою точністю можуть бути апроксимовані за допомогою такої залежності

$$a = \frac{k}{e} \left( \frac{e}{kT} - g + 1 \right), \tag{2}$$

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

Зміна значень коефіцієнта термо-ЕРС ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn підтверджує зроблені нами припущення про різний характер входження атомів Fe у кристалічну структуру інтерметалічного напівпровідника. По-перше, значення коефіцієнта термо-ЕРС залишаються від'ємними для усіх концентрацій уведеної домішки атомів Fe. Це означає, що основними носіями електричного струму у ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn є електрони, концентрація яких незначно зменшується у діапазоні  $x = 0 \div 0,03$ , а зроблене вище припущення, що залежність  $\varepsilon_1(x)$  відображає характер зміни положення рівня Фермі, щодо рівня протікання зони провідності є справедливим: в інтервалі домішок Fe,  $x = 0 \div 0.03$ , рівень Фермі віддаляється від рівня протікання зони провідності, а при x > 0,03, - наближається, від значень  $\varepsilon_1(x=0,03) = 70,8$  меВ до  $\varepsilon_1(x=0,2) = 13,8$  меВ. З урахуванням лінійного характеру залежності  $\varepsilon_1(x)$  на ділянці  $x = 0.05 \div 0.2$ (рис. 3) можемо визначити швидкість дрейфу рівня Фермі від точки найвищої компенсації напівпровідника (  $x \approx 0.03$ ) у напрямку рівня протікання зони провідності ( $x \approx 0,2$ ):  $\Delta \varepsilon_F / \Delta x = 2,57$  меВ/ат.%.

У напівпровіднику така поведінка  $\varepsilon_1(x)$  можлива лише за умови одночасного уведення акцепторних та донорних домішок, причому, на ділянці концентрацій,  $x = 0 \div 0,03$  концентрація акцепторів перевищує концентрацію донорів, а на ділянці x > 0,03 уже концентрація донорів перевищує концентрацію акцепторів. Переклавши наведене твердження на мову структурних параметрів кристала, можемо стверджувати, що на ділянці концентрацій,  $x = 0 \div 0,03$ , атоми Fe більшою мірою заміщають атоми Ni, а при x > 0,03 - атоми Zr.



Рис. 2. Зміна значень питомої електропровідності ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn (1) – T = 370 K, (2) – T = 80 K та коефіцієнта термо-ЕРС (3) – T = 80 K, (4) – T = 370 K

Характер зміни значень  $\alpha(x)$  узгоджується із наведеними вище аргументами стосовно участі в електропровідності ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn одночасно двох типів носіїв струму: електронів та дірок, концентрація яких одночасно змінюється залежно як від кількості уведених атомів Fe, так і температури через зміну кількості іонізованих донорів (політропія домішок).

Реверс рівня Фермі при концентраціях домішки Fe, що відповідає складам ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn, x > 0.03, є свідченням зменшення ступеня компенсації напівпровідника, оскільки у такому разі атоми Fe більшою мірою виступають як донори, заміщуючи у кристалографічних позиціях атоми Zr. У такому разі зменшується амплітуда великомасштабної флуктуації. При значних концентраціях домішки Fe (x > 0,1), яка тепер має донорну природу, амплітуда флуктуації є невеликою. Із рис. З випливає, що у ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn відзначається також кореляція між значеннями глибини потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації та ступенем заповнення цієї потенціальної ями, яка пропорційна до значень енергії стрибкової провідності ε<sub>3</sub> сильнолегованого та компенсованого напівпровідника. Як тільки глибина потенціальної ями стає меншою за 3,5 меВ, енергія активації стрибкової провідності є відсутньою – електрони "заливають" дрібномасштабний рельєф і відзначається лише активація електронів із рівня Фермі на рівень протікання

зони провідності. Свідченням цього є відсутність низькотемпературної ( $\varepsilon_3 = 0$ ) та наявність високотемпературної активаційних ділянок на залежності  $\ln\rho(1/T)$  для ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn, x = 0,2.

Як зазначалося вище, атоми Fe мають незабудовану 3*d*-оболонку i, як результат, є носіями магнетизму. Уведення магнетних атомів Fe у парамагнетик Паулі, яким є *n*-ZrNiSn, супроводжується істотною зміною магнетного стану твердого розчину заміщення ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn. Вимірювання температурної залежності питомої намагнеченості сильнолегованих сплавів ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn встановили наявність у них магнетного упорядкування за низьких температур.

З метою встановлення наявності можливої феромагнетної домішки, яка могла мати інше, ніж атоми Fe, походження, концентрація якої могла бути незначною і не виявлена під час структурних досліджень, порошок зразку складу ZrNi<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>Sn було орієнтовано у магнетному полі із значенням напруженості ~ 4кЕ. Далі були зняті рентгенівські дифрактограми для сплаву ZrNi<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>Sn, орієнтованого в магнетному полі і неорієнтованого. Розташування піків рентгенівських відбить не зазнало змін, однак відбувся перерозподіл інтенсивностей відбить (*OOI*), що свідчить про існування осі легкого намагнечення.

Крім того, на дифрактограмі орієнтованого зразка відсутні відбиття інших фаз, що вказує на відсутність магнетних домішок у сплаві, а отримані магнетні



характеристики притаманні основній фазі. Для зразка складу ZrNi<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>Sn досліджено залежність намагнеченості від температури у магнітному полі із значенням напруженості 1 Т. Знайдено температуру переходу у парамагнетний стан, яка становить 956 К. Для сплавів складу ZrNi<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>Sn та ZrNi<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>Sn визначити температури магнетного переходу було неможливим, внаслідок апаратних обмежень. Розрахунок ефективного магнетного моменту у ZrNi1-xFexSn на атом Fe дає такі результати:  $\mu_{e\phi/Fe} = 3,82 \ \mu_{\rm E}$  для x = $= 0,005; \ \mu_{e\phi./Fe} = 4,57 \ \mu_{\rm E}$ для  $x = 0,01; \ \mu_{e\phi./Fe} = 5,33 \ \mu_{\rm E}$ для x = 0,03. 3 наведеної залежності випливає, що уведення у кристалічну структуру домішки магнетних атомів Fe супроводжується збільшенням значень моменту на атомах Fe. Одночасно зменшуються значення парамагнетної температури Кюрі *Θ*<sub>р</sub> 447 К, 429 К та

За більших концентрацій домішки Fe (x > 0,03) досліджувані зразки стають сильномагнетними – відбувається магнетне упорядкування атомів Fe, про яке згадано вище. Треба зауважити, що як і для ZrNi<sub>1-</sub> "Mn<sub>x</sub>Sn [5], залежність  $\chi(H)$  у ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn є різною за різних температур, що також є свідченням "замороженості" магнетних атомів у матриці *n*-ZrNiSn, що притаманно спіновим стеклам. Отже, атоми Fe хаотично (неупорядковано) розташовуються у кристалічній структурі інтерметалічного напівпровідника, що підтверджує наші попередні висновки про наявність локальної аморфізації кристалічної структури.

402 К для *x* = 0,005, *x* = 0,01 та *x* = 0,03, відповідно.

На основі результатів, наведених на рис. 4, можемо стверджувати, що отриманий напівровідниковий твердий розчин ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn є перспективним термоелектричним матеріалом і за своїми характеристиками, зокрема, амплітудою зміни значень питомого опору та термо-ЕРС на ділянці температур 80 ÷ 380 К переважає нелегований напівпровідник *n*-ZrNiSn. Перспективність також полягає у тому, що уводиться домішка, яка спричиняє доволі плавний дрейф рівня Фермі ( $\Delta \varepsilon_F/\Delta x = 2,57$  меВ/ат.% на ділянці  $x = 0,05 \div 0,2$ ) у напрямку рівня протікання зони провідності, а це дасть змогу технологічно вибрати найоптимальніші значення концентрації домішки.

Puc. 3. Зміна значень енергій активації  $\varepsilon_1(x)$ ma  $\varepsilon_3(x)$  ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn



*Рис. 4. Температурні залежності питомого електроопору ZrNi1-xFexSn (a) та термо-EPC (E) пари мідь-ZrNi1-xFexSn (б): 1 – x = 0,2; 2 – 0,1; 3 – 0,05; 4 – 0,03; 5 – 0,01; 6 – 0,005.* 

Використання інтерметалічного напівпровідника як вітки термопари мідь-ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn показує перспективність цього матеріалу для термоелектричної термометрії, оскільки залежність E(T) у дослідженому діапазоні температур зазнає зміни значень ~ 100 мВ при температурі вільних кінців T = 80 К. Верхня межа роботи наведеної термоелектричної пари обмежується температурою ~ 380 К через використання міді. У разі використання, наприклад, платини, верхня межа роботи термоелектричної пари буде обмежуватися температурою T < 1000 К. Верхня межа робочої температури термоелектричного матеріалу ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn становить 1000 К і визначається температурою гомогенізувального відпалу (T = 1100 К).

Уведення атомів Fe у кристалічну структуру *n*-ZrNiSn супроводжується одночасним заміщенням атомів Ni та Zr, однак ступінь такого заміщення залежить від концентрації атомів Fe. Ми припускаємо, що механізм одночасного заміщення атомами одного сорту кількох різних позицій атомів у кристалічній структурі інтерметалічного напівпровідника € джерелом генерації одночасно двох типів домішок, концентрація та співвідношення яких також змінюється, що і проявляється на електрокінетичних характеристиках напіівпровідника. Положення рівня Фермі у ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn буде визначатися ступенем заміщення атомами Fe атомів Ni та Zr, а атоми Fe хаотично (неупорядковано) розташовуються у кристалічній структурі інтерметалічного напівпровідника ZrNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn, що є додатковим свідченням локальної аморфізації кристалічної структури.

Робота виконана за грантами Міністерства освіти і науки України (№ 0106U001299, № 0108U000333) та Національної академії наук України (№ 0106U000594).

1. Ромака В.А., Стадник Ю.В., Rogl P. та ін. Механізм генерації акцепторної домішки в при інтерметалічному напівпровіднику **TiCoSb** сильному легуванні донорною домішкою V. Ι. Дослідження структури та розподілу електронної густини // Укр. фіз. журн. – 2008. – Т. 53, № 2. – C.158–163. 2. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Shelyapina M.G. et al. Impurity band effect on  $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ conduction. Donor impurities // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 421. – Р.19–23. 3. Ромака В.А., Стадник Ю.В., Fruchart D. та ін. Особливості легування інтерметалічного напівпровідника p-TiCoSb донорною домішкою Си. І. Розрахунок електронної структури // Укр. фіз. журн. – 2007. – Т. 52. – № 5. – C.455-459. 4. Nolas G.S., Sharp J., Goldshmid H.J. Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Developments. - New York: Springer, 2001. - 293 p. 5. Ромака В.А., Шаляпіна М.Г., Fruchart D. Та ін. Особливості механізмів провідності інтерметалічного напівпровідника n-ZrNiSn, сильно легованого Mn. I. Розрахунок електронної структури // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8. – № 4. – С.688–693.

## МЕТРОЛОГІЯ ТА СЕРТИФІКАЦІЯ

УДК 331.101; 331.108

СЕРТИФІКАЦІЯ ПРОФЕСІЙНОЇ КОМПЕТЕНТНОСТІ ПЕРСОНАЛУ