

1. Антонюк А. А. Задача оптимального выбора функционального профиля защищенности / А. А. Антонюк, Д. С. Берестов, С. Н. Пустовит, В. П. Шилин // *Захист інформації*. – 2005. – Спец. вип. – С. 11–14. 2. Петренко С. А. Обоснование инвестиций в безопасность / С. А. Петренко, Е. М. Терехова // *Научно-технический журнал "Защита информации. INSIDE"*. – 2005. – № 1. – С.49–53. 3. Степанов А.В. Характерные особенности задачи построения комплексной системы защиты информации распределенных корпоративных ресурсов / А.В. Степанов // *Захист інформації*. – 2007. – Спец. вип. – С. 131–134. 4. Егоров Ф. И. Задачи защиты информации / Ф. И. Егоров, Е. О. Тискина, В. А. Хорошко // *Захист інформації*. – 2009. – № 1. – С. 5–12. 5. Дудикевич Я. В. Економічна ефективність та оптимізація систем захисту інформації з урахуванням вартості ризику втрати інформації / Я. В. Дудикевич, І. А. Прокопишин // *Інформаційна безпека / Матеріали науково-практичної конференції, Київ, 26–27 березня 2009 р.* – Київ, ДУІКТ, 2009. – С. 80–84. 6. Венцель Е. С. Теория вероятностей и ее инженерные приложения / Е. С. Венцель, Л. А. Овчаров. – М.: Высш. шк., 2000. – 480 с. 7. Энциклопедия финансового риск-менеджмента / под ред. А.А.Лобанова и А.В.Чугунова. – 3-е изд. – М.: Альпина Бизнес Букс, 2007. – 878 с. 8. Дудикевич Я. В. Вартісні міри ризику та їх застосування до оптимізації інвестицій у системи захисту / Я. В. Дудикевич, І. А. Прокопишин // *Системи обробки інформації*. – 2010. – Вип. 3(84). – С.24–27. 9. Дудикевич В. Б. Оцінка вартості ризику для систем захисту інформації / В. Б. Дудикевич, Ю. В. Лах, І. А. Прокопишин // *Інформаційна безпека*. – 2011, № 1(5). – С. 44–49. 10. Четыркин Е.М. Финансовая математика / Е. М. Четыркин. – М.: Дело, 2004. – 400 с.

УДК 538.91;537.32.622;536.51

В.Я. Крайовський, В.А. Ромака

Національний університет “Львівська політехніка”

ПРОГНОЗУВАННЯ ТА РЕАЛІЗАЦІЯ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ ЕЛЕКТРОРЕЗИСТИВНИХ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ТЕРМОМЕТРІВ НА ОСНОВІ n -HfNiSn

© Крайовський В.Я., Ромака В.А., 2012

Встановлено закономірності функцій перетворення електрорезистивних та термоелектричних термоелементів на основі термометричного матеріалу n -HfNiSn зі стабільними та відтворюваними характеристиками у температурному діапазоні $4,2 \div 1600$ К.

Ключові слова: температура, електроопір, термо-ЕРС.

Established patterns of transformation functions of electrical resistance and thermoelectric thermoelements based on thermometric material n -HfNiSn with stable and reproducible characteristics in the temperature range $4,2 \div 1600$ K.

Key words: temperature, electric resistivity, thermopower.

Вступ

Цією роботою ми розпочинаємо дослідження нового класу термометричних матеріалів на основі інтерметалічного напівпровідника n -HfNiSn. Напівпровідник n -HfNiSn, поряд з дослідженими нами раніше n -ZrNiSn та n -TiNiSn [1], розглядається як основа для виготовлення термоелементів електрорезистивних та термоелектричних термометрів. Попередні дослідження процесів легування n -ZrNiSn та n -TiNiSn атомами рідкісноземельних металів, перехідних $3d$ - та $4d$ -металів, а також p -елементів, дали змогу встановити у кожному конкретному випадку механізм генерування структурних дефектів донорної, акцепторної або нейтральної природи. Адже концентрація та тип дефектів, у кінцевому результаті, визначають властивості напівпровідника [2]. Виявилось, що

найвпливовішими факторами є природа домішкових атомів та їх концентрація, що є зрозумілим, а також особливості кристалічної структури напівпровідника, пов'язані з її дефектністю. Так, встановлено, що кристалічна структура сполук ZrNiSn та TiNiSn є неупорядкованою (дефектною), кристалографічна позиція атомів Zr та Ti на ~1ат.% зайнята атомами Ni, що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи. Оскільки сполуки ZrNiSn та TiNiSn є вузькозонними напівпровідниками, то наявність структурних дефектів донорної природи пояснює як природу “апріорного легування” їх донорними домішками, так і визначає механізм входження домішкових атомів у структуру напівпровідника. Так встановлено механізм оптимізації параметрів термометричних матеріалів [1].

S. Ögut та K.M. Rabe [3] методом псевдопотенціалу першими здійснили розрахунок зонної структури сполуки HfNiSn і показали, що вона є напівпровідником. Автори ідентифікували зони неперервних енергій, встановили положення рівня Фермі (у забороненій зоні поблизу стелі валентної зони), а також отримали значення ширини забороненої зони (e_g) як у центрі зони Бриллюена $e_g = 0,48$ еВ, так і у напрямі $X - e_g = 1,16$ еВ. Авторів [3] чомусь не здивувала невідповідність між результатами експерименту [4], які вказували на електронний тип провідності HfNiSn, і розрахованим положенням рівня Фермі поблизу валентної зони, що вказує на дірковий тип його провідності. У цьому контексті виникає логічне запитання: а якою є природа донорних дефектів HfNiSn, оскільки знаки коефіцієнтів Холла та термо-ЕРС [4] вказують на електрони, як основні носії струму у діапазоні $T = 1,6 \div 260$ К? Розуміння природи таких дефектів дасть змогу прогнозувати механізм входження домішкових атомів у структуру напівпровідника при оптимізації його параметрів.

Дослідження кристалічної структури сполуки HfNiSn

Головною ідеєю цієї частини досліджень було максимально точно визначити кристалічну структуру сполуки HfNiSn, що враховує ступінь зайнятості кожної кристалографічної позиції певним сортом атомів або їх статистичною сумішшю. Для прецизійного уточнення періодів елементарної комірки та встановлення кристалографічних параметрів – координат атомів, теплових параметрів, зайнятості кристалографічних позицій використано масиви даних, отримані як методами порошку (дифрактометр HZG-4a, CuK_α -випромінювання) з покроковою реєстрацією інтенсивності відбиття, так і монокристала (дифрактометр Enraf-Nonius CAD-4, MoK_α -випромінювання). Всі розрахунки, пов'язані з розшифруванням та уточненням кристалічної структури, здійснені з використанням пакета програм CSD [5]. Фазовий та хімічний склад зразків контролювали за допомогою сканувальної електронної мікроскопії та мікрозондового аналізу (сканувальний електронний мікроскоп JEOL-840A).

Рентгенівський структурний аналіз зразків сполуки HfNiSn показав відсутність на дифрактограмах слідів сторонніх фаз. Однак з наявного масиву даних дифрактометричних досліджень не вдалося отримати підтвердження наявності неупорядкованості кристалічної структури сполуки HfNiSn. Можемо припустити, що очікуваний ступінь дефектності сполуки лежить за межею точності рентгеноструктурного методу. А це означає, що використання прямого методу дослідження структури сполуки HfNiSn не дозволило встановити природу дефектів донорної природи, які зумовлюють її електрофізичні властивості. Для встановлення такої природи ми застосували запропонований у [1] *метод оптимізації моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронного спектра та фізичних властивостей* напівпровідника.

Електрокінетичні дослідження *n*-HfNiSn

Дослідження температурних залежностей питомого електроопору $\ln r(1/T)$ та коефіцієнта термо-ЕРС $a(1/T)$ *n*-HfNiSn (рис. 1) показали наявність активаційних ділянок на залежностях, характерних для напівпровідників, викликаних різними механізмами провідності. Досліджувалися зразки, виготовлені з інтервалом у кілька років, для синтезу яких використано вихідні компоненти

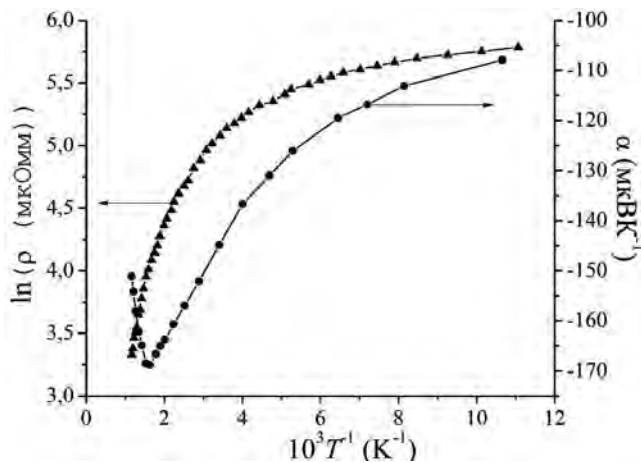


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору (r) та коефіцієнта термо-ЕРС (a) n -HfNiSn (зразок № 2)

різного походження. На рис. 1, як приклад, наведено результати для зразка за № 2. Дослідження показали, що нагрівання зразків n -HfNiSn до $T = 1620$ К та подальше охолодження до температури рідкого азоту не супроводжувалося появою гістерезисних ефектів, характерних для практично всіх напівпровідників, викликаних зміною їх електронного стану через генерування структурних дефектів. Такі унікальні властивості n -HfNiSn є запорукою його подальшого використання як основи для отримання термоелементів електрорезистивних та термоелектричних термометрів [1].

Значення енергії активації e_1^r для двох різних зразків, обчислене із високотемпературних ділянок залежностей $\ln r(1/T)$, є

близькими: $e_1^r(1) = 145,9$ меВ і $e_1^r(2) = 148,6$ меВ, що, окрім іншого, говорить про те, що природа донорної зони у n -HfNiSn не пов'язана із енергетичним рівнем, створеним домішковими атомами, а є результатом власних структурних дефектів напівпровідника. У роботі [1] показано, що експериментально встановлене значення енергії активації e_1^r у сильнолегованих та компенсованих напівпровідниках (СЛКН) визначає енергетичний зазор між рівнем Фермі та рівнем протікання зони неперервних енергій, у нашому випадку – зони провідності. Водночас значення енергії активації e_1^a , визначене з високотемпературної активаційної ділянки $a(1/T)$ n -HfNiSn, є пропорційним до усередненої амплітуди модуляції зон неперервних енергій сильнолегованого та компенсованого напівпровідника.

Експериментальні дослідження показали, що у зразку № 1 енергія активації $e_1^a = 94,1$ меВ, а у зразку № 2 – $e_1^a = 49,7$ меВ. За отриманими результатами можна зробити ряд висновків. По-перше, той факт, що значення енергій активації для обох зразків n -HfNiSn є близькими, говорить про те, що механізм утворення донорного рівня (зони) у забороненій зоні напівпровідника залежить лише від особливостей генерування власних структурних дефектів сполуки HfNiSn. Враховуючи таку особливість, що значення коефіцієнта термо-ЕРС для обох зразків мають від'ємний знак, концентрація структурних дефектів донорної природи переважає можливі дефекти акцепторної природи. По-друге, оскільки значення енергій активації e_1^a для обох зразків є набагато меншими, ніж значення енергій активації e_1^r , можна зробити висновок, що у зразках амплітуда модуляції зон неперервних енергій є незначною, а отже, незначною є і концентрація компенсуючої акцепторної домішки. Третій висновок говорить про те, що у зразку № 1 концентрація акцепторних домішок приблизно у два рази перевищує їх концентрацію у зразку № 2. Це впливає із значень енергій активації e_1^a , що у зразку № 1 майже вдвічі перевищують такі у зразку № 2.

За низьких температур у n -HfNiSn механізм переносу заряду стрибковий. З низькотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln r(1/T)$ обчислено значення енергій активації стрибкової провідності: $e_3^r(1) = 5,2$ меВ і $e_3^r(2) = 2,9$ меВ, а з активаційних ділянок $a(1/T)$ значення енергій активації $e_3^a(1) = 4,9$ меВ, та $e_3^a(2) = 1,9$ меВ, які визначають глибину потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації сильнолегованого та компенсованого напівпровідника («тонку структуру» модуляції [2]). Оскільки значення енергії активації стрибкової провідності e_3^r визначається ступенем компенсації напівпровідника, то більші значення енергій

стрибкової провідності для зразка № 1 вказують на більший вміст у зразку компенсуючої акцепторної домішки, ніж у зразку № 2. Отже, аналіз електрокінетичних характеристик інтерметалічного напівпровідника n -HfNiSn дає змогу припустити, що наявний донорний рівень (зона), що залягає на глибині $\sim 146\div 148$ меВ від краю зони провідності, своєю природою завдячує власним структурним дефектам донорної природи. Водночас природа появи компенсуючих акцепторів залишається незрозумілою, має випадковий характер і, очевидно, пов'язана із неконтрольованими домішками.

Дослідження електронної структури n -HfNiSn

Дослідження розподілу густини станів (DOS) n -HfNiSn передбачає вичерпні знання про кристалічну структуру напівпровідника. Адже розрахунок розподілу електронної густини здійснюється у першій зоні Бріллюена, яка збігається з коміркою Вігнера–Зейтца, і яка, своєю чергою, є оберненою до елементарної комірки сполуки HfNiSn. Нижче, розглядаючи методу KKR-CPA-LDA[1], ми продемонструємо, наскільки суттєво впливають на результат розрахунку електронної структури напівпровідника найменші зміни ступеня зайнятості тієї чи іншої кристалографічної позиції певним сортом атомів. Розрахунок DOS здійснено як для упорядкованого варіанта, так і для різних варіантів неупорядкованої кристалічної структури сполуки HfNiSn,

Вище, саме з урахуванням результатів електрокінетичних досліджень n -HfNiSn, ми припустили, що у структурі напівпровідника існують власні структурні дефекти донорної природи, які, через незначну їх концентрацію, не вдалося ідентифікувати рентгеноструктурними методами дослідження. Продемонструємо дієвість запропонованого у [1] *методу оптимізації моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронного спектра та фізичних властивостей* інтерметалічного напівпровідника. На рис. 2, а показано результат розподілу густини станів для упорядкованого варіанта структури сполуки HfNiSn, який передбачає розташування атомів відповідно до структурного типу MgAgAs. Аналіз розподілу електронної густини для варіанта упорядкованої моделі HfNiSn показує, що досліджувана сполука є напівпровідником з шириною забороненої зони $e_g = 588$ меВ, а рівень Фермі (e_F) незначно заходить у зону неперервних енергій – зону провідності. Електронна густина вище від рівня Фермі визначається d -станами Hf, а валентна зона – d -станами Ni, які перекриваються з d -станами Hf та p -станами Sn.

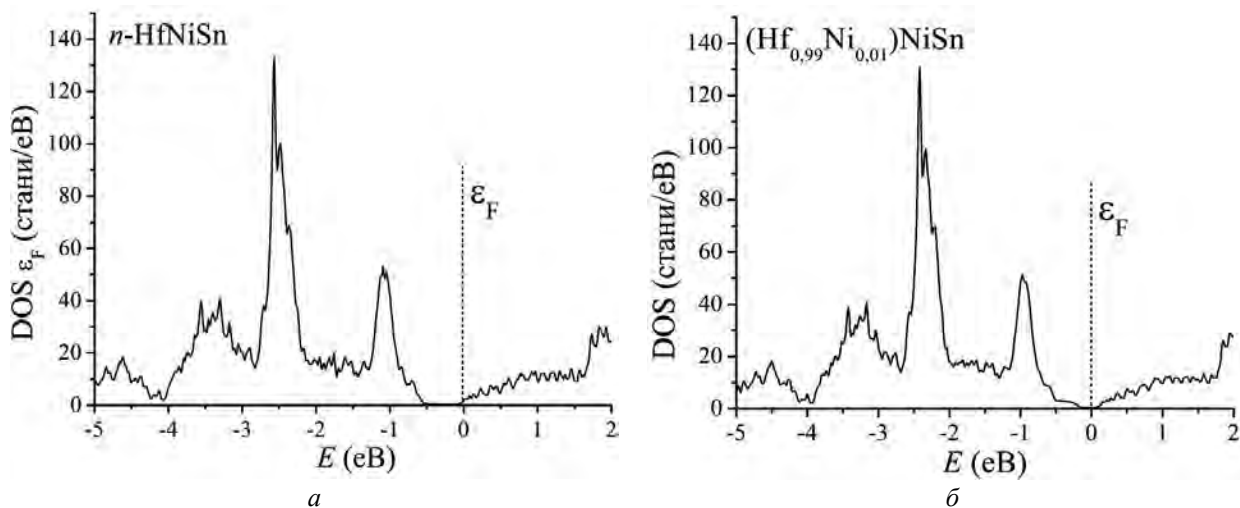


Рис. 2. Розподіл густини станів (DOS) для упорядкованого (а) та неупорядкованого (б) варіантів структури сполуки HfNiSn

Той факт, що рівень Фермі розташовується на краю зони провідності, відповідає результатам гальваноманітних досліджень HfNiSn, які показують, що електрони є основними носіями електричного струму напівпровідника. Однак запропонована модель не повністю відповідає результатам електрокінетичних досліджень HfNiSn. Те, що рівень Фермі HfNiSn розташований у

зоні провідності, означає, що на температурних залежностях питомого електроопору $\ln r(1/T)$ будуть відсутні високо- та низькотемпературні активаційні ділянки, пов'язані з активацією електронів з рівня Фермі на край зони провідності (e_1^r) та стрибковим механізмом (e_3^r) переносу струму, відповідно. Водночас, вище ми показали, що у n -HfNiSn відзначаються як активація електронів з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності, так і стрибковий механізм переносу заряду.

У такому разі запропонована модель електронної структури сполуки HfNiSn не є адекватною реальній електронній структурі напівпровідника. Як висновок, не є адекватною і вибрана нами упорядкована модель кристалічної структури сполуки HfNiSn. Адже, як зазначалося вище, комірка Вігнера-Зейтца є оберненою до елементарної комірки сполуки HfNiSn, а тому результат розрахунку DOS сполуки HfNiSn детермінований її елементарною коміркою. Неадекватність кристалічної структури сполуки HfNiSn є причиною отриманих неадекватних результатів електронної структури.

Для встановлення точнішої електронної структури сполуки HfNiSn ми здійснили розрахунок розподілу електронної густини практично для всіх можливих випадків взаємного заміщення атомів у вузлах елементарної комірки. Адекватність результатів розрахунків електронної структури сполуки HfNiSn означатиме, що і вибраний за основу для розрахунків варіант кристалічної структури сполуки HfNiSn є найадекватнішим реальному розташуванню атомів у вузлах елементарної комірки напівпровідника. На рис. 2, б наведено лише ті результати розрахунків, які найбільшою мірою узгоджуються з результатами електрокінетичних та гальваноманітних досліджень сполуки HfNiSn. Виявилося, що найімовірніші варіанти розподілу електронної густини отримуються у випадку використання неупорядкованого варіанта структури $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$ сполуки HfNiSn, який є подібним для випадку інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn. Заміщення атомів Hf ($4f^{14}5d^26s^2$) атомами Ni ($3d^84s^2$) призводить до появи у структурі сполуки HfNiSn дефектів донорної природи, рівень Фермі починає повільно дрейфувати із зони провідності у заборонену зону, ширина якої також зменшується (рис. 3, а).

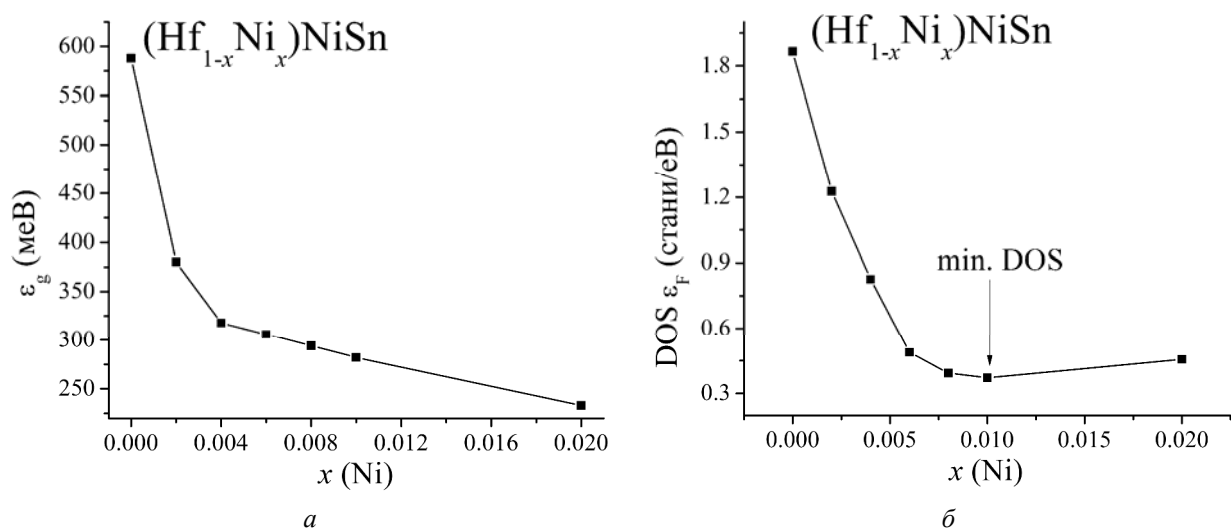


Рис. 3. Зміна значень ширини забороненої зони e_g (а) та густини станів на рівні Фермі (б) для неупорядкованого варіанта структури $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$ сполуки HfNiSn

Характер зміни значень густини станів на рівні Фермі для неупорядкованого варіанта структури $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$ сполуки HfNiSn (рис. 3, б) дає змогу вибрати той варіант, який є максимально наближеним до реального. Такою характерною точкою є мінімум на залежності $\text{DOS}(x)$, який відзначається для неупорядкованої моделі, що описується формулою $(\text{Hf}_{0.99}\text{Ni}_{0.01})\text{NiSn}$. Напівпровідник, що реалізується, має ширину забороненої зони $e_g = 282$ меВ, а рівень Фермі розташовується у забороненій зоні біля дна зони провідності. Таке розташування рівня Фермі вказує на електронний тип провідності напівпровідника (як в експерименті) та не суперечить існуванню

активації електронів із рівня Фермі у зону провідності (e_1^r -провідність), а також реалізації стрибкового механізму електропровідності (e_3^r -провідність).

Отже, повертаючись до кристалічної структури сполуки HfNiSn, можемо стверджувати, що її реальна кристалічна структура є неупорядкованою, містить статистичну суміш атомів Hf та Ni у кристалографічній позиції 4a, а її хімічний склад описується формулою $(\text{Hf}_{0,99}\text{Ni}_{0,01})\text{NiSn}$. У такому разі природа “апріорного легування” інтерметалічного напівпровідника n -HfNiSn донорними домішками визначається дефектністю його кристалічної структури як результат часткового, до 1 ат.%, зайняття атомами Ni кристалографічної позиції Hf, генеруючи структурні дефекти донорної природи. Отримані результати дають змогу зробити передбачуваним процес сильного легування n -HfNiSn при оптимізації параметрів напівпровідника для отримання чутливих елементів термометрів.

Реалізація термоелементів на основі n -HfNiSn

Із наведеного вище випливає, що досліджений інтерметалічний напівпровідник можна використати для виготовлення чутливих елементів електрорезистивного та термоелектричного термометрів, а на рис. 4 наведено функції перетворення таких термоелементів. З рис. 4 можемо також зробити висновок, що у реалізованих термоелементах залежності електроопору чи термоЕРС від температури мають однозначний характер, а амплітуда зміни значень $R(T)$ та $E(T)$ дає змогу з високою точністю реєструвати зміну температури. Реалізована термоелектрична пара мідь-термометричний матеріал була основою термочутливого елемента термоелектричного термометра. Верхня температурна межа таких термопар обмежена використанням міді й становить 460 К. У разі використання, наприклад, платини як вітки термопари, діапазон вимірювальних температур становитиме 4,2÷1600 К і його обмежує температура гомогенізуючого відпалу матеріалу, з якого виготовлений термоелемент ($T_{\text{гом.}} = 1650$ К упродовж 720 год).

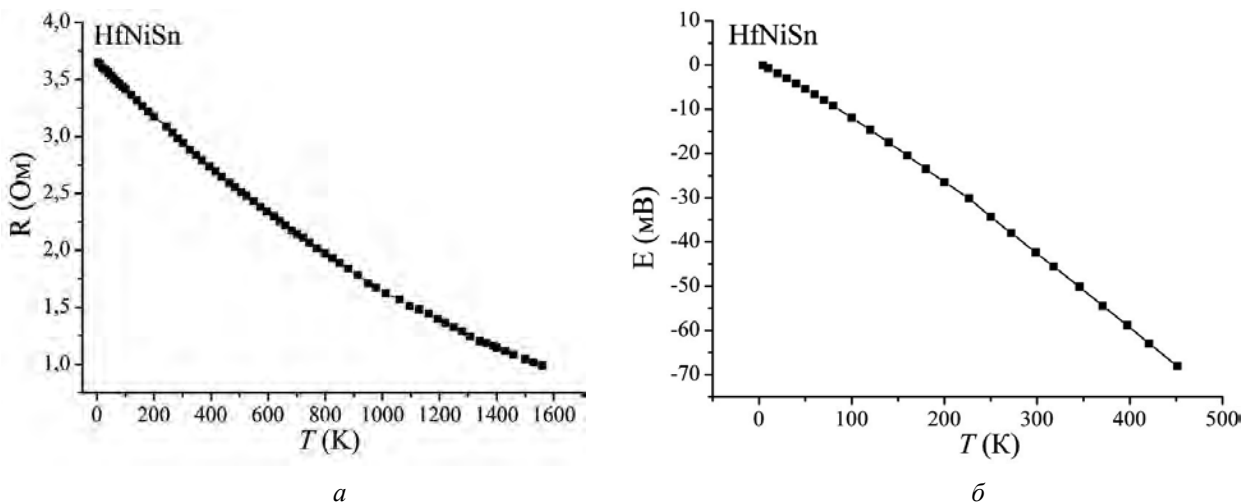


Рис. 4. Зміна значень опору (а) та ЕРС (б) електрорезистивного (а) та термоелектричного (б) термоелементів на основі n -HfNiSn

1. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. *Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування*. – Л., Львівська політехніка, 2011. – 488 с. 2. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. *Электронные свойства легированных полупроводников*. – М.: Наука, 1979. – 416 с. 3. Larson P., Mahanti S.D. *Electronic structure of rare-earth nickel pnictides: Narrow-gap thermoelectric materials* // *Phys. Rev. B*. – 1999. – Vol. 69, № 24. – P. 15660–15667. 4. Алиев Ф.Г., Брандт Н.Б., Козырьков В.В., Мощалков В.В., Сколосдра Р.В., Стадник Ю.В., Печарский В.К. *Диэлектризация вакансионных интерметаллических систем RNiSn, (R = Zr, Hf, Ti)* // *Письма в ЖЭТФ*. – 1987. – Т. 45, вып. 11. – С. 535–537. 5. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamenskii V.S., *12th European Crystallographic Meeting. Collected Abstract (Nauka, M., 1989), p. 155.*