

ПРОГНОЗУВАННЯ ТА РЕАЛІЗАЦІЯ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Zr_{1-x}Er_xNiSn$

© Роман Крайовський¹, Володимир Ромака^{1,2}, 2010

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

²Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 36, 7960, Львів, Україна

Досліджено температурні та концентраційні залежності питомого опору, коефіцієнта термо-ЕРС, а також енергетичні характеристики у $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ діапазонах, $T = 80 \div 380$ К, $x = 0 \div 0,50$.

Исследованы температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления, коэффициента термо-ЭДС, а также энергетические характеристики $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ в диапазонах, $T = 80 \div 380$ К, $x = 0 \div 0,50$.

The temperature and concentration dependencies of resistivity, thermopower and also power descriptions of $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ semiconductor in ranges, $T = 80 \div 380$ K and $x = 0 \div 0,50$, respectively were investigated.

Вступ. У роботі [1] було показано, що інтерметалічний напівпровідник n - $ZrNiSn$ у разі відповідного його легування є одним з найкращих термометричних елементів для електрорезистивної та термоелектричної термометрії у температурному діапазоні $1,7 \div 1000$ К. Нижче на основі виконаних досліджень ми покажемо, що легування інтерметалічного напівпровідника n - $ZrNiSn$ атомами рідкісноземельного металу Er дає змогу отримати перспективний термометричний матеріал, а термочутливі елементи засобів вимірювання температури, реалізовані на його основі, володіють високою чутливістю та відтворюваністю результатів у температурному діапазоні $1,7 \div 1100$ К.

У запропонованій роботі здійснюється прогнозування термометричних характеристик термоелементів на основі інтерметалічного напівпровідника n - $ZrNiSn$, а також наведено функції перетворення термометричних елементів на основі досліджуваного термометричного матеріалу. Ми покажемо весь ланцюг дослідження, тобто побудуємо математичні моделі кристалічної та електронної структур напівпровідника, що дасть змогу прогнозувати його електрокінетичні характеристики та встановити, на цій основі, моделі механізмів електропровідності. На другому етапі робіт будуть досліджені температурні та концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС сильнолегованого напівпровідника, а також буде здійснено порівняльний аналіз відповідності запропонованих модельних уявлень

механізмів електропровідності до експериментальних результатів. На завершення, у разі значних відтворених та прогнозованих змін питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС термометричного матеріалу, що забезпечить високу чутливість та надійність термоелемента, будуть реалізовані термометричні елементи для електрорезистивної та термоелектричної термометрії.

1. Дослідження кристалічної структури $Zr_{1-x}Er_xNiSn$. Результати структурних досліджень показані на рис. 1.

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи, а також результати дослідження мікроструктури поверхні за допомогою електронного мікроскопа JEOL-840А показали, що всі зразки $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ є однофазними. З рис. 1, а випливає, що у разі легування n - $ZrNiSn$ атомами Er значення періодів елементарної комірки монотонно зростають у концентраційному діапазоні $x = 0 \div 0,40$. Уточнення кристалічної структури $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ показало, що атоми Ni упорядковують структуру, відзначається 100 % зайняття правильної системи точок атомів Zr(Er) та Ni, що нагадує процес “заліковування” структурних дефектів. Одержані результати дали змогу побудувати модель розташування атомів у вузлах елементарної комірки $Zr_{1-x}Er_xNiSn$. Аналіз міжатомних відстаней $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ показує, що відзначається закорочення відстаней між парами атомів Ni-Sn, Zr(Er)-Sn та Zr(Er)-Ni (рис. 1, б), що ми пов’язуємо з реалізацією ковалентного зв’язку [2, 3].

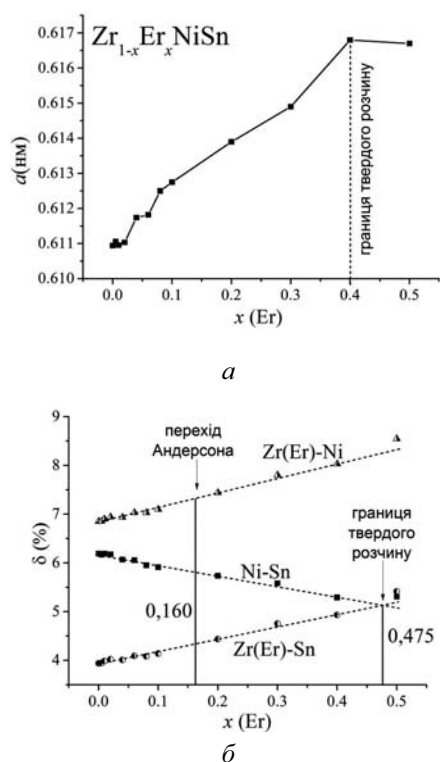


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки (а) та відносного закорочення міжатомних відстаней (б) у кристалічній структурі $Zr_{1-x}Er_xNiSn$

Наявність ковалентних зв'язків опосередковано свідчить про напівпровідникові властивості $Zr_{1-x}Er_xNiSn$. Як впливає з результатів, наведених на рис. 1, б, при збільшенні вмісту атомів Er у структурі $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ значення відносного закорочення (δ) між атомами $Zr(Er)-Ni$ та $Zr(Er)-Sn$ збільшуються, а між атомами $Sn-Ni$ – зменшуються, що можна розглядати як деформації елементарної комірки $Zr_{1-x}Er_xNiSn$: у напрямках $Ni-Zr(Er)$ та $Sn-Zr(Er)$ діє деформація стиску, а у напрямі $Sn-Ni$ – розтягу. Цілком очевидно, що такі деформації елементарної комірки напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ за певних значень x (концентраціях акцепторної домішки Er) призведуть до руйнування кристалічної структури. На рис. 1, б показано результат апроксимації відносних закорочень, що виникають між атомами у $Zr_{1-x}Er_xNiSn$, до значень $x = 0,5$. Виявилось, що точка перетину різнонапрямлених деформацій вздовж напрямів $Ni-Sn$ та $Zr(Er)-Sn$ збігається з концентрацією атомів Er, починаючи з якої досліджені зразки стають багатофазними. Інакше кажучи, ця точка визначає межу існування твердого розчину $Zr_{1-x}Er_xNiSn$, а заміщення атомів Zr на атоми Er без зміни типу кристалічної

ґратки відбуватиметься до значень $x \approx 0,40$. Той факт, що атоми рідкісноземельного металу, входячи у матрицю інтерметалічного напівпровідника, розташовуються не у міжвузлях, а саме у кристалографічних позиціях, є фактором, який дає змогу прогнозувати стабільні фізичні властивості такого легованого напівпровідника у широкому температурному діапазоні (до температури гомогенізуючого відпалу). Це, своєю чергою, дає змогу з високою точністю легувати напівпровідник та отримувати напівпровідниковий термостабільний напівпровідниковий матеріал $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ з наперед заданими характеристиками.

2. Розрахунок електронної структури $Zr_{1-x}Er_xNiSn$. На рис. 2 наведені результати дослідження розподілу густини станів при уведенні в інтерметалічний напівпровідник $n-ZrNiSn$ акцепторної домішки з атомів Er.

Перш ніж перейти до аналізу результатів розрахунку електронної структури $Zr_{1-x}Er_xNiSn$, необхідно зазначити таке. Структурні дослідження $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ показали, що атоми Er займають виключно кристалографічну позицію атома Zr. При незначних концентраціях домішкових атомів рідкісноземельного металу спостерігаються також незначні зміни у структурі $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ – виникають різнонапрямлені деформації ґратки, які, однак, не супроводжуються радикальними змінами елементарної комірки. З погляду фізики напівпровідників, такі зміни мають відчутний вплив на електронну структуру $Zr_{1-x}Er_xNiSn$, адже заміщення атома Zr на атом рідкісноземельного металу, зокрема, Er, генерує появу дефекту акцепторної природи, який «вилучає» вільний електрон із участі у процесі перенесення струму. Інакше кажучи, як ми вже неодноразово говорили, відбуваються процеси, які у різних науках мають різний опис і різний результат; мовою кристалохімії, здійснюється процес заміщення одного атома іншим з реалізацією певних структурних змін, а мовою фізики, відбувається процес легування інтерметалічного напівпровідника електронного типу провідності акцепторними домішками, концентрація яких відповідає концентрації домішкових атомів, що змінює ступінь компенсації напівпровідника. Такі процеси зміни електронної структури напівпровідника відображаються на результатах розрахунків розподілу електронної густини.

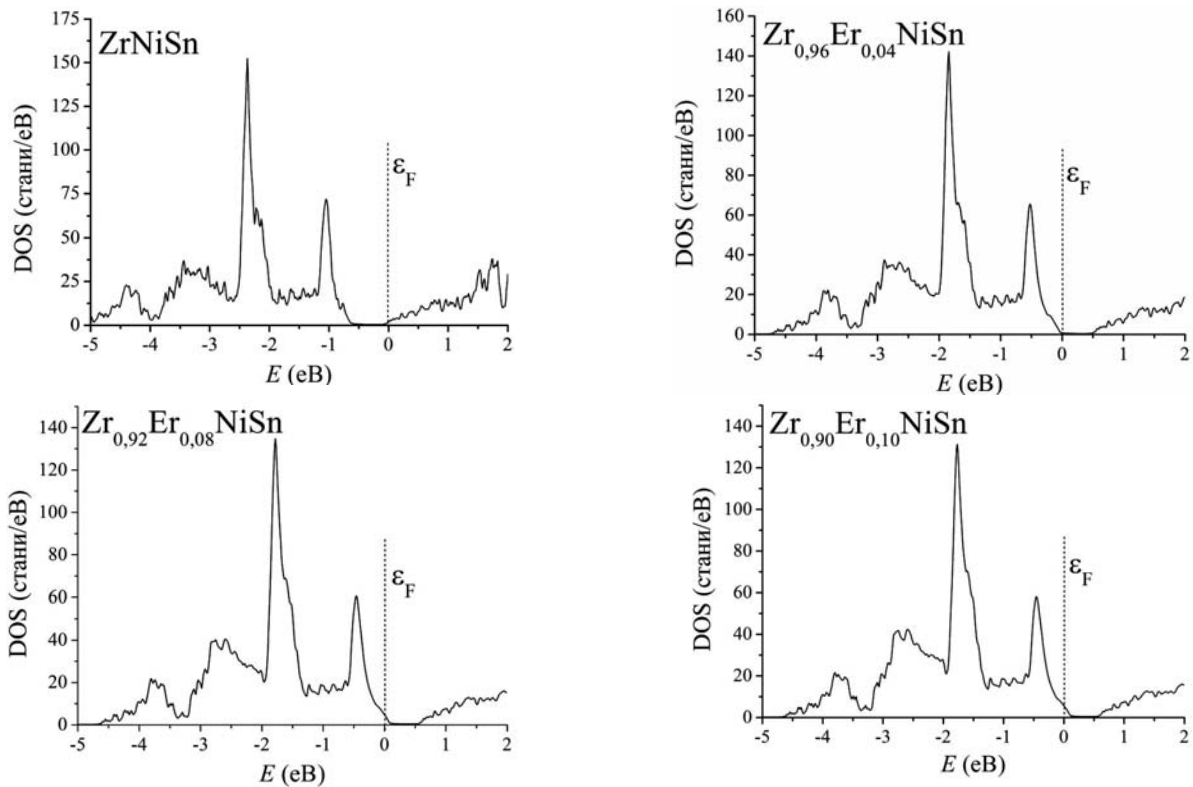


Рис. 2. Розподіл електронної густини (DOS) $Zr_{1-x}Er_xNiSn$

Так, з результатів рис. 2 видно, що у сполуці $ZrNiSn$ між станами зони провідності та валентної зони існує заборонена зона, вказуючи, що ця сполука є напівпровідником. Окрім того, розташування рівня Фермі біля дна зони провідності показує, що ми маємо справу з напівпровідником електронного типу провідності, що підтверджується численними експериментальними дослідженнями [4]. Уведення у напівпровідник електронного типу провідності $n-ZrNiSn$ найменш досяжних концентрацій акцепторної домішки Er призводить до дрейфу рівня Фермі у напрямі валентної зони, а середину забороненої зони (стан напівпровідника, що нагадує електронний стан власного напівпровідника) у районі концентрацій $x \approx 0,02$. При подальшому збільшенні концентрації акцепторів, $0,02 < x$, рівень Фермі здійснюватиме дрейф тепер вже у напрямку валентної зони, яку перетне у районі концентрацій $x \approx 0,09 + 0,12$. Дрейф рівня Фермі у напрямі валентної зони буде супроводжуватися спочатку незначним збільшення значень густини станів на рівні Фермі, а при підході до зони та її перетині (у діапазоні концентрацій $x \approx 0,03 + 0,12$) залежність $DOS_{\epsilon_F}(x)$ змінюється набагато істотніше

(рис. 3, 4). Після входження рівня Фермі у валентну зону швидкість зміни значень густини станів (нахил залежності $DOS_{\epsilon_F}(x)$) у діапазоні концентрацій акцепторної домішки Er , $x \geq 0,12$ зменшується, однак монотонно. Перетин рівнем Фермі валентної зони супроводжуватиметься переходом провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [5]. Відомо, що перехід Андерсона настає тоді, коли склад твердого розчину $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ змінюється так, що $\epsilon_V - \epsilon_F = \Delta\epsilon$ змінює знак. Порівняння результатів розрахунків дає змогу стверджувати: у $n-ZrNiSn$ рівень Фермі розташовується у забороненій зоні і $\epsilon_V - \epsilon_F < 0$, а у $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ при $x \geq 0,12$ ϵ_F заходить у валентну зону і $\epsilon_V - \epsilon_F > 0$.

Отже, дослідження кристалічної та електронної структур $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ показали, що ми отримали механізм стабілізації структури, який дасть змогу використовувати напівпровідниковий твердий розчин $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ для виготовлення термоелементів зі стабільними характеристиками, зробить його привабливим для практичної реалізації. Тобто легування $n-ZrNiSn$ домішкою Er дає змогу прогнозувати отри-

мання термоелектричних та термометричних матеріалів з наперед заданими властивостями, керувати їх характеристиками.

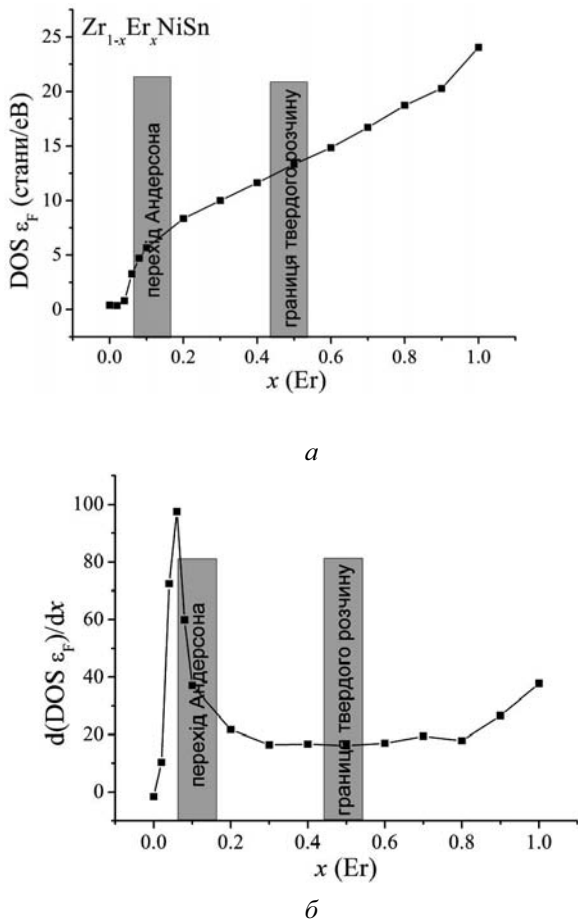


Рис. 3. Зміна значень густини станів на рівні Фермі (а) та її похідна (б) у $Zr_{1-x}Er_xNiSn$, $x = 0 \div 1$

3. Дослідження термометричних характеристик $Zr_{1-x}Er_xNiSn$. На рис. 4 наведено температурні залежності питомого електроопору $\ln\rho(1/T)$ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ (б) $Zr_{1-x}Er_xNiSn$. Як випливає із наведених залежностей, зразки $Zr_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0 \div 0,10$ виявляють напівпровідникові властивості – питомий опір зменшується із збільшенням температури, а на залежностях $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ відзначаються високо- та низькотемпературні активаційні ділянки. Для зразків, у яких концентрація домішки Ер становить $x \geq 0,10$, провідність має металічний характер – електроопір зростає із збільшенням температури. Залежності $\ln\rho(1/T)$ з високою точністю можуть бути апроксимовані за допомогою співвідношення (1)

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1 \rho}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3 \rho}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму із рівня Фермі на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по локалізованих станах.

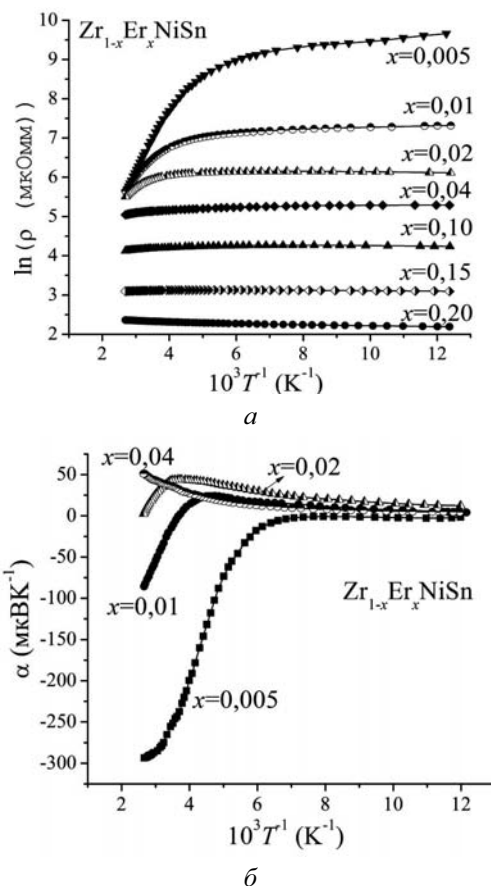


Рис. 4. Температурні залежності питомого електроопору ρ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС α (б) $Zr_{1-x}Er_xNiSn$

Своєю чергою, температурні залежності коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ можуть бути апроксимовані за допомогою такої залежності

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\varepsilon_i}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

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

Уведення найменших концентрацій домішки Ер супроводжується стрімким збільшенням значень питомого електроопору $\rho(x)$ (рис. 5, а), наприклад,

при $T = 80$ К від $\rho_{x=0} \approx 1,3 \cdot 10^2$ мкОм·м до $\rho_{x=0,005} \approx 1,6 \cdot 10^4$ мкОм·м. Така поведінка $\rho(x)$ є зрозумілою і пов'язана із зменшенням густини станів на рівні Фермі при зміні ступеня компенсації напівпровідника електронного типу провідності в разі уведення акцепторної домішки. Максимум на залежності $\rho(x)$ відповідає стану, близькому до стану повної компенсації напівпровідника – концентрації дефектів донорної та акцепторної природи урівноважені, а в електропровідності одночасно беруть участь вільні електрони та дірки, а також стрибки носіїв по локалізованих станах. Зменшення значень $\rho(x)$ при $x \geq 0,005$ ми пов'язуємо із перетином рівнем Фермі середини забороненої зони та збільшенням концентрації вільних дірок шляхом їх термічного закиду із домішкової акцепторної зони на рівень протікання валентної зони.

Характер зміни значень коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(x)$ $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ узгоджується із наведеними вище аргументами стосовно участі в електропровідності одночасно кількох типів носіїв струму, концентрація яких одночасно змінюється залежно як від кількості уведених атомів Er, так і від температури через зміну кількості іонізованих акцепторів. Збільшення значень $\rho(x)$ на ділянці $x = 0 + 0,005$ ми пов'язали зі зменшенням внеску вільних електронів напівпровідника через їх захоплення акцепторами. На цій самій концентраційній ділянці значення $\alpha(x)$ є від'ємними, засвідчують електронний тип провідності, а зменшення значень $\alpha(x)$ показує зменшення внеску електронів у провідність $Zr_{1-x}Er_xNiSn$. Максимуми на залежностях $\rho(x)$, коли концентрації електронів і дірок практично збігаються, відповідає зміна типу провідності, а значення $\alpha(x)$ близькі до нуля. При концентраціях $Zr_{1-x}Er_xNiSn$, $x > 0,01$ вільні дірки визначають провідність напівпровідника, про що свідчить додатний знак коефіцієнта термо-ЕРС. Практична незмінність значень $\alpha(x)$ у $Zr_{1-x}Er_xNiSn$, $x \geq 0,10$, вказує на перетин рівнем Фермі рівня протікання валентної зони – реалізується перехід електропровідності діелектрик-метал (перехід Андерсона) [5].

Із високо- та низькотемпературних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ на основі співвідношень (1) та (2) розраховані значення енергій активації (рис. б). Так, із високотемпературних

активаційних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ визначені значення енергій активації з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності (ε_1^p), а з низькотемпературних активаційних ділянок – значення енергій активації стрибкової провідності по локалізованих станах (ε_3^p). Своєю чергою, із високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ обчислені значення енергій ε_1^α , а з низькотемпературних – значення енергій ε_3^α . Отримані результати, з одного боку, підтверджують зроблені вище висновки стосовно ролі різних типів носіїв та механізмів провідності $Zr_{1-x}Er_xNiSn$, а з іншого, дають числові значення стосовно швидкості дрейфу рівня Фермі по забороненій зоні у напрямку валентної зони, а також визначають параметри амплітуди модуляції зон неперервних енергій та її “тонкої структури” [5].

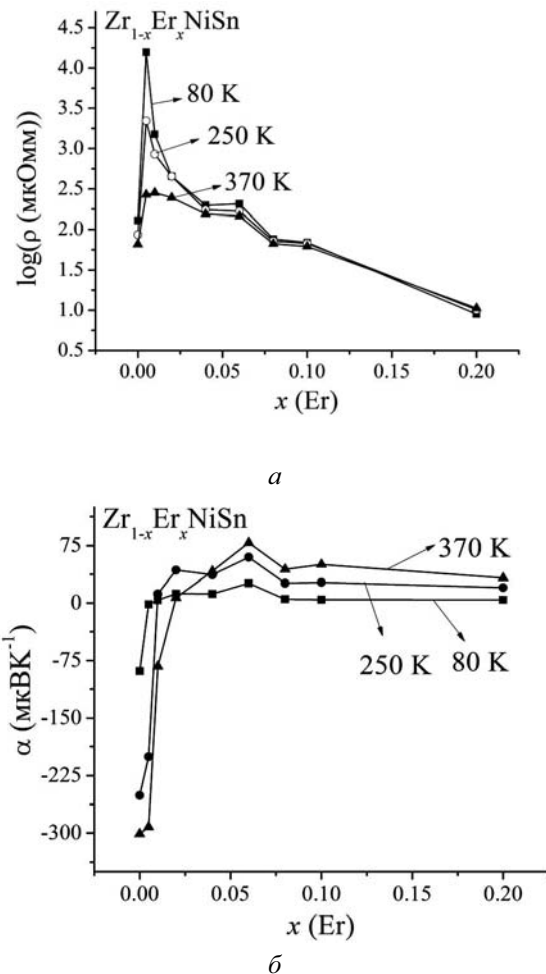
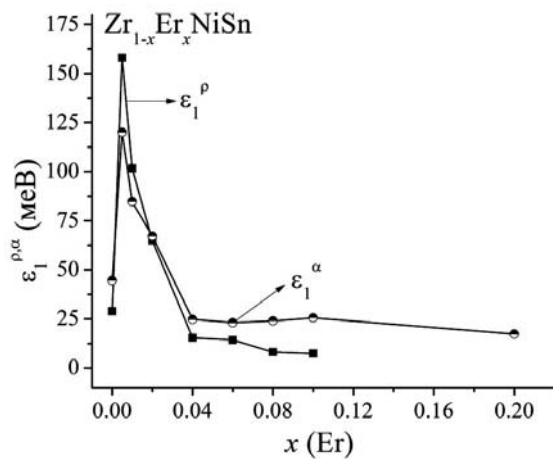
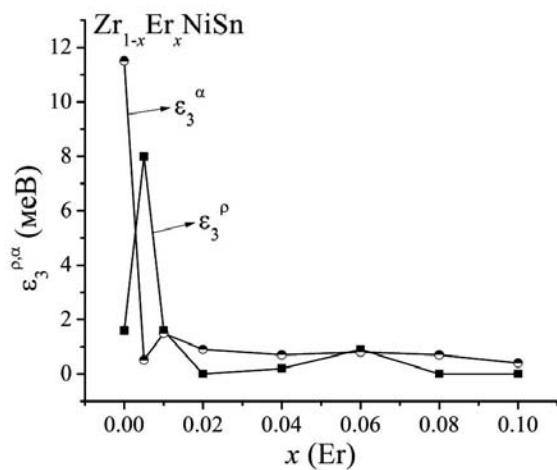


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору (а) та коефіцієнта термо-ЕРС (б) $Zr_{1-x}Er_xNiSn$



а



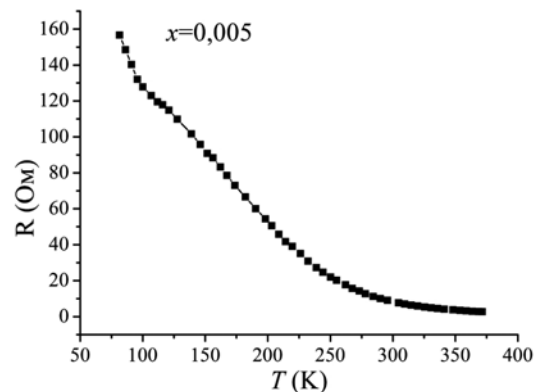
б

Рис. 6. Зміна значень енергій активації ϵ_1^p та ϵ_1^α (а) і ϵ_3^p та ϵ_3^α (б) $Zr_{1-x}Er_xNiSn$

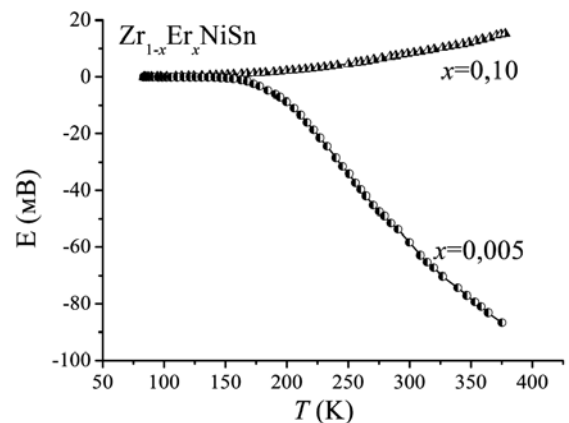
Значення $\epsilon_1^p(x=0) = 28,9$ меВ показує віддаленість рівня Фермі від краю рухливості зони провідності. Те, що саме зони провідності, свідчить від'ємний знак коефіцієнта термо-ЕРС. Уведення найменшої концентрації домішки Er віддаляє рівень Фермі від рівня протікання зони провідності. Значення $\epsilon_1^p(x=0,005) = 158,1$ меВ відображає розташування рівня Фермі практично повністю компенсованого напівпровідника близько від середини забороненої зони. Однак у цьому зразку відзначається незначна недокомпенсація, про що свідчать від'ємні значення коефіцієнта термо-ЕРС. У такому разі значення $\epsilon_1^p(x=0,02) = 65,0$ меВ показують віддаленість рівня Фермі від рівня протікання валентної зони. Той факт, що значення $\epsilon_1^p(x)$ при $x > 0,10$ дорівнюють нулю,

говорить про перетин рівнів Фермі та протікання валентної зони. Поведінка $\epsilon_1^\alpha(x)$ вповні узгоджується із нашою моделлю енергетичного стану сильнолегованого та сильнокомпенсованого напівпровідника [1, 5]. Як видно із рис. 6, максимальні значення $\epsilon_1^\alpha(x)$ відзначаються при концентраціях $x = 0,005$ ($\epsilon_1^\alpha = 120,1$ меВ), а вже при $x = 0,01$ $\epsilon_1^\alpha = 84,7$ меВ. Із рис. 6 випливає, що існує кореляція поведінки залежностей $\epsilon_1^p(x)$ та $\epsilon_1^\alpha(x)$ $\epsilon_1^p(x)$ та $\epsilon_1^\alpha(x)$ $Zr_{1-x}Er_xNiSn$.

Отже, результати електрокінетичних досліджень легування інтерметалічного напівпровідника n - $ZrNiSn$ акцепторною домішкою Er узгоджуються із результатами розрахунку електронної структури та висновком щодо керування положенням рівня Фермі термометричного матеріалу за допомогою його легування.



а



б

Рис. 7. Зміна значень опору (а) та ЕРС (б) електрорезистивного та термоелектричного термоелементів, відповідно

4. Реалізація термоелементів на основі $Zr_{1-x}Er_xNiSn$. Із наведеного вище випливає, що досліджені інтерметалічні напівпровідники можуть бути використані як чутливі елементи електрорезистивних та термоелектричних термометрів, а на рис. 7 наведені функції перетворення таких термоелементів у діапазоні 80÷400 К. З рис. 7, б видно, що залежно від концентрації домішки можуть бути реалізовані термоелектричні термоелементи обох знаків.

Робота виконана відповідно до гранту Міністерства освіти і науки України № 0109U001151.

1. Ромака В.А. Фізичні засади розроблення термометричних елементів на основі інтерметалічних напівпровідників: Автореф. дис. ... д.т.н. / НУ

“Львівська політехніка”. – Львів, 2008. – 37 с. 2. Ромака В.А., Fruchart D., Ромака В.В., Hlil E.K., Стадник Ю.В., Гореленко Ю.К., Аксельруд Л.Г. Особенности структурных, электрокинетических и магнитных свойств сильнолегированного полупроводника $ZrNiSn$. Акценторная примесь Dy // Физ. и техн. полупр. – 2009. – Т.43, вып. 1. – С.11–17. 3. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. – М.: Наука, 1988. 4. Uher C., Yang J., Hu S., Morelli D.T., Meisner G.P. Transport Properties of pure and doped $MNiSn$ ($M = Zr, Hf$) / Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59, № 13. – P. 8615–8621. 5. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979.

УДК 621.317

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ КВАРЦОВОГО ЄМНІСНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА

© Володимир Рак, Роман Байцар, 2010

Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра метрології, стандартизації та сертифікації, вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

Розроблено математичну модель номінальної статичної характеристики ємнісного кварцового вимірювального перетворювача при його сумісній роботі із серійним перетворювачем напруга–частота. Здійснено експериментальну перевірку цієї моделі та визначено межі її застосування. Запропоновано способи лінеаризації номінальної статичної характеристики та розширення діапазону вимірювань перетворювача.

Разработано математическую модель номинальной статической характеристики емкостного кварцевого измерительного преобразователя при его совместной работе с серийным преобразователем напряжение–частота. Произведено экспериментальную проверку этой модели и определены границы её использования.

Предложены пути линейаризации номинальной статической характеристики и расширения диапазона измерений преобразователя.

The mathematical model of the nominal static characteristic of the quartz capacitance transmitter at his joint work with the serial converter voltage-frequency is created. There made the experimental verification of this model and defined the borders of its use. Linearization ways nominal static characteristic and widening the borders of the measurement of the converter are proposed.

Постановка проблеми. Кожен десятий виготовлений у світі сенсор – ємнісний [1]. Такі сенсори характеризуються надійністю, малою споживаною потужністю, високою роздільною здатністю, широким діапазоном вимірювання, хорошою відтворюваністю. Чутливим елементом (ЧЕ) ємнісного сенсора є електричний конденсатор, ємність якого змінюється зі зміною вимірюваної величини (внаслідок зміни пара-

метрів конденсатора). Переміщення електродів конденсатора або зміна діелектрика між ними дає змогу виміряти лінійні переміщення, зсув, кут, проміжок, прискорення, механічні коливання, зусилля, тиск, товщину шару діелектрика, рівень заповнення рідини.

У разі зміни відстані між рухомими обкладками вимірюються лінійні переміщення, інтервал, коливання. Через зміну площі перекривання обкладок