

В.А. Ромака¹, Р. Крайовський², Л.П. Ромака¹
¹Львівський національний університет ім. І. Франка
²Національний університет “Львівська політехніка”

ПРОГНОЗУВАННЯ ТЕРМОМЕТРИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ НА ОСНОВІ РЕЗУЛЬТАТІВ РОЗРАХУНКУ РОЗПОДІЛУ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ

© Ромака В.А., Крайовський Р., Ромака Л.П., 2009

Досліджено вплив акцепторної домішки Y на зміну кристалічної структури та розподілу електронної густини інтерметалічного напівпровідника $n-ZrNiSn$ у концентраційному діапазоні $x(Y) = 0 \div 0,25$. Зроблено висновки про характер поведінки рівня Фермі (ε_F) $Zr_{1-x}Y_xNiSn$, механізми керування положенням ε_F та особливості функцій перетворення резистивних та термоелектричних термоелементів.

Influence of p -dopant of Y is investigational on the change of crystalline structure and distributing of electronic closeness of intermetallic semiconductor of $n-ZrNiSn$ in the concentration region of $x(Y) = 0 \div 0,25$. Conclusions are done about the pattern of behaviour of level Fermi (ε_F) $Zr_{1-x}Y_xNiSn$, mechanisms of management position of ε_F and thermoelectric thermocouples.

Постановка проблеми та мета роботи. Проблема прогнозування термометричних характеристик термочутливих елементів засобів вимірювання температури пов'язана з проблемою обчислення електронної структури кристалів, з яких виготовлений термоелемент, і яку умовно можна розділити на дві частини: розв'язання рівняння Шредінгера (1) з метою знаходження енергетичних зон та блохівських хвильових функцій у заданому кристалічному потенціалі та побудова цього ефективного потенціалу

$$\{-\Delta + V(\mathbf{r})\}\Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\Psi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

де $V(\mathbf{r})$ – кристалічний потенціал, для якого є справедливим: $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_v) = V(\mathbf{r})$, \mathbf{R}_v – вектор елементарної комірки, а хвильова функція Ψ задовольняє теорему Блоха

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_v) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_v)\Psi(\mathbf{r}). \quad (2)$$

де \mathbf{k} – хвильовий вектор, або квазіімпульс електрона. Звідси отримують залежність розв'язків рівняння (2) від квазіімпульсу та їхнє подання у вигляді

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_v)u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

де $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ володіє періодичністю елементарної комірки кристала $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_v) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Залежність енергій $\varepsilon(\mathbf{k})$ та хвильових функцій $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ від квазіімпульсу і лежить в основі уявлень про енергетичну зонну структуру кристалів.

Усі методи зонної теорії (приєднаних плоских хвиль, функцій Гріна, ортогональних плоских хвиль, псевдопотенціалу, інтерполяції та інтегрування у \mathbf{k} -просторі) використовують один і той самий підхід [1]: хвильова функція валентного електрона у кристалі, що задовольняє умову Блоха, записується у вигляді лінійної комбінації базисних функцій

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum C_i\varphi_i(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Числові методи зонної теорії розрізняються лише вибором базисних функцій φ_i . Тому ефективність того чи іншого методу визначається тим, наскільки точно пробна хвильова функція (4) збігається з хвильовою функцією у реальному кристалі, і, очевидно, залежить від конкретних особливостей досліджуваної системи – кристалічної структури. Тому результати розрахунків для прогнозування термометричних характеристик термочутливих елементів будуть адекватними

експериментальним дослідженням лише за умови врахування реального розташування атомів у вузлах елементарної комірки, що дадуть змогу коректно побудувати комірку Вігнера–Зейтца.

Одним із способів керування термометричними характеристиками інтерметалічного напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$ є його легування донорною і/або акцепторною домішками [2]. У цій роботі досліджена реакція інтерметалічного напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$ на уведення у кристалічну структуру заміщенням атомів Zr ($4d^25s^2$) акцепторної домішки Y ($4d^15s^2$). Результати структурних досліджень дадуть змогу побудувати модель кристалічного стану речовини, максимально наближену до реальної і, на цій основі, здійснити розрахунок розподілу електронної густини (DOS) $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$. Це дасть змогу моделювати і прогнозувати електрокінетичні характеристики термометричного матеріалу $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$, оптимізувати параметри при його використанні як термочутливого елемента засобів вимірювання температури.

Структурні дослідження. Метою структурних досліджень (рис. 1) сильнолегованого інтерметалічного напівпровідника $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ була побудова моделі розташування атомів (або їх відсутності) у вузлах елементарної комірки. У роботі [3] було показано, що кристалічна структура нелегованого напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$ є неупорядкованою, зайнятість позицій атомів не відповідає повною мірою структурному типу MgAgAs і, що найголовніше, спостерігається надлишок атомів Ni, які, як відомо, мають донорну природу щодо атомів Zr. Цей результат дав змогу пояснити природу “априорного легування” $n\text{-ZrNiSn}$ донорною домішкою.

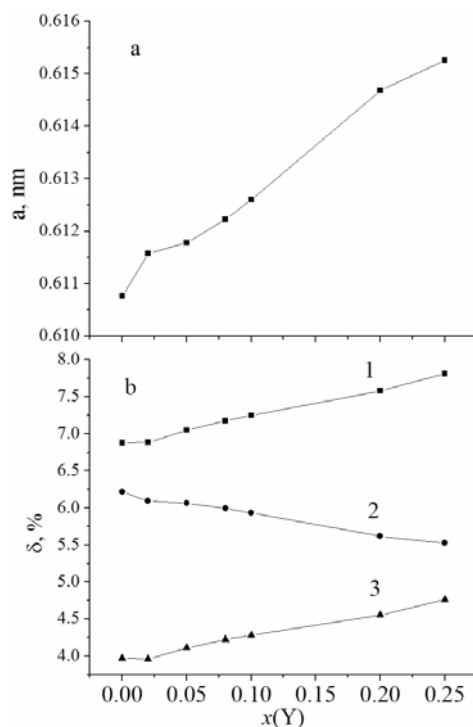


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки (а) та відносного закорочення міжатомних відстаней (b) у кристалічній структурі $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$: 1 - Ni–Zr(Y), 2 - Sn–Ni, 3 - Sn–Zr(Y)

Наявність вакансій у структурі нелегованого $n\text{-ZrNiSn}$ унеможливує його використання як термометричного матеріалу при вимірюванні високих температур [2]. З іншого боку, встановлення природи дефектів $n\text{-ZrNiSn}$ дає змогу цілеспрямовано підбирати тип та концентрацію домішок для отримання матеріалів з однозначними залежностями та високими значеннями термо-ЕРС і електроопору для використання як термоелементів засобів вимірювання температури.

У цій роботі було досліджено механізм керування кристалічною структурою дефектного інтерметалічного напівпровідника (дефектного з погляду кристалічної структури) $n\text{-ZrNiSn}$

легуванням акцепторною домішкою Y. Результати рентгеноструктурних досліджень (метод порошку) $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ показали, що кристалічна структура легованого напівпровідника є набагато досконалішою, ніж $n-ZrNiSn$. Це проявляється у практично 100 % зайнятості позицій атомів Zr(Y) та Ni. Напрошується аналогія з випадками легування $n-ZrNiSn$ акцепторними домішками Dy [3] та Fe [4], які також призводили до “заліковування дефектів” вихідної структури. Можемо побачити, що значення періоду елементарної комірки $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ (рис. 1) монотонно зростають при збільшенні концентрації атомів більшого розміру (Y).

Крім того, міжатомні відстані відповідних пар атомів Ni–Zr(Y), Sn–Ni та Sn–Zr(Y) є меншими, ніж сума їхніх атомних радіусів ($r_{Ni} = 0,1246$ нм, $r_{Sn} = 0,1623$ нм, $r_Y = 0,1801$ нм, $r_{Zr} = 0,1602$ нм), що засвідчує наявність ковалентної складової у хімічному зв'язку. Найбільші закорочення відзначаються між атомами Ni – Zr(Y) і становлять ~ 8 % (рис. 2). Отримані значення є меншими, ніж у випадках легування напівпровідника TiCoSb (~ 10 %) [5] і, очевидно, пов'язані із різною здатністю атомів Sb та Sn реалізовувати ковалентні зв'язки з перехідними 3d-металами.

Аналіз карт електронної густини сполуки ZrNiSn (рис. 2) показав декілька додаткових максимумів між атомами Ni та Sn, які вказують на часткову ковалентність зв'язку між атомами Ni та Sn і цим самим пояснюються напівпровідникові властивості цієї сполуки. При цьому також видно, що атоми Zr додатково зв'язані з атомами Sn, хоч і значно слабше ніж у випадку Ni–Sn. Варто зауважити, що не виявлено жодних подібних максимумів між атомами Ni–Zr. У базовій сполуці виявлено також сильне закорочення відстані Ni–Zr, що пояснюється тим, що атоми Zr додатково притягуються до атомів Sn, а останні, своєю чергою, утворюють міцний тетраедричний каркас навколо атомів Ni.

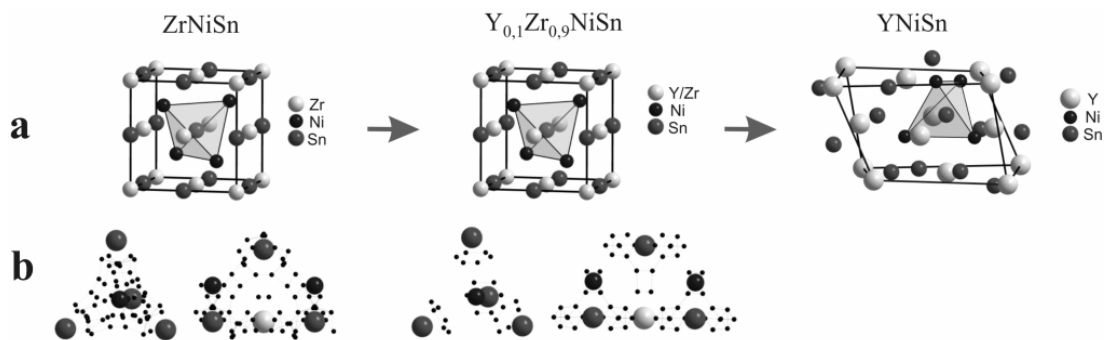


Рис. 2. Еволюція структури типу MgAgAs у твердому розчині $Y_xZr_{1-x}NiSn$:
 а – еволюція елементарної комірки, б – еволюція електронної густини

Як впливає з рис. 1, при збільшенні вмісту атомів Y у структурі $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ значення відносного закорочення міжатомних відстаней (δ) для пар атомів Ni–Zr(Y) та Sn–Zr(Y) збільшуються, а для пари Sn–Ni – зменшуються. Таке зменшення міжатомних відстаней мало би призвести до зменшення періоду елементарної комірки $Zr_{1-x}Y_xNiSn$. Однак, як впливає з рис. 1, значення періоду a лише зростають.

У цьому контексті доцільно зазначити, що результати структурних змін при легуванні $n-ZrNiSn$ домішкою Y є подібними до легування акцепторною домішкою Dy [18], атомний радіус якого $r_{Dy} = 0,1773$ нм є близьким до атомного радіуса Y ($r_Y = 0,1801$ нм). Водночас результати легування $n-ZrNiSn$ акцепторною домішкою Fe [24] відрізняються від розглядуваного випадку. Так, у структурі $ZrNi_{1-x}Fe_xSn$ атоми Fe ($r_{Fe} = 0,1274$ нм) одночасно у різних співвідношеннях займають кристалографічні позиції Zr та Ni, що призводить до немонотонної зміни значень $a(x)$. Очевидно, що не лише наявність та значення ковалентної складової впливають на динаміку зміни $a(x)$, а і співвідношення атомних радіусів атома основної матриці та домішкового атома.

Отже, з наведеного випливає, що заміщення атомів Zr на Y у кристалічній структурі $n-ZrNiSn$ супроводжується деформаціями елементарної комірки: у напрямках Ni–Zr(Y) та Sn–Zr(Y) відбувається деформація стиску, а у напрямі Sn–Ni – розтягу. У роботі [6] запропоновано методику

розрахунку критичної концентрації домішки у структурі сполук структурного типу MgAgAs, перевищення якої призводить до руйнування кристалічної структури внаслідок дії згаданих вище різнонапрямлених деформацій. Для випадку $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ критичною є концентрація атомів Y, що становить $x = 0,35$. При повній заміні атомів Zr на Y отримується сполука YNiSn (структурний тип TiNiSi, просторова група *Pnma*) кристалічна структура якої є іншою, ніж у ZrNiSn.

Цю тенденцію також чітко видно і на карті електронної густини зразка складу $x = 0,1$ (рис. 2), де кількість максимумів між атомами Ni та Sn зменшується, а між Zr(Y)-Sn, навпаки, зростає, що свідчить про послаблення ковалентного зв'язку між атомами Ni та Sn, і посилення зв'язку Zr(Y)-Sn. Це може призвести до погіршення напівпровідникових властивостей твердого розчину при збільшенні концентрації Y. Посилення закорочення відстані Ni-Zr(Y) спричинене сильнішим притягуванням атомів Y до міцного тетраедричного каркасу з атомів Sn, всередині якого міститься міцно зв'язаний атом Ni. При певній концентрації Y (а саме $x = 0,35$), коли закорочення відстаней Zr(Y)-Sn та Ni-Sn стають однаковими (рис. 1, b), структура типу MgAgAs перестає існувати і переходить у стабільнішу типу TiNiSi.

Отже, легування інтерметалічного напівпровідника *n*-ZrNiSn домішкою Y супроводжується упорядкуванням кристалічної структури, атоми Y заміщають лише кристалографічні позиції атомів Zr як дефекти акцепторної природи, що дасть змогу керувати основними фізичними закономірностями функцій перетворення термометричних елементів на основі $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ для термоелектричної та електрорезистивної термометрії.

Дослідження розподілу електронної густини. Для прогнозування термометричних характеристик $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ розраховано розподіл електронної густини (рис. 3).

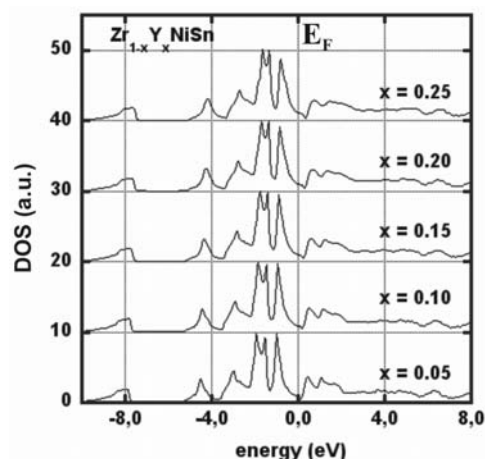


Рис. 3. Розподіл електронної густини (DOS) $Zr_{1-x}Y_xNiSn$

З результатів впливає, що $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ є вузькозонним напівпровідником. Заміна Zr на Y не змінює спостережуваної форми розподілу електронної густини відповідно до сильної гібридизації між всіма елементами. Окрім того, електронна густина вище від рівня Фермі визначається переважно *d*-станами Zr, тоді як валентна зона визначається *d*-станами Ni, які перекриваються з *d*-станами Zr та *p*-станами Sn. Рівень Фермі розташовується у забороненій зоні біля дна зони провідності. Легування *n*-ZrNiSn домішкою Y супроводжується дрейфом рівня Фермі у напрямку валентної зони, що призведе до зміни типу основних носіїв струму (зміни знака коефіцієнта термо-ЕРС). В експерименті буде спостерігатися зменшення значень енергії активації ε^p_1 із рівня Фермі на край рухливості валентної зони у міру наближення рівня Фермі до стелі валентної зони. Розрахунок густини станів на рівні Фермі засвідчує, що для незначних концентрацій домішки Y густина станів визначається *d*-електронами Zr з внеском *d*-станів Ni. При збільшенні концентрації Y визначальним є внесок *d*-електронів Y.

Для отримання рельєфнішого доказу впливу концентрації домішок на стабільність кристалічної структури здійснений розрахунок розподілу електронної густини для сполуки $YNiSn$ (рис. 4). Із рис. 4 можна бачити, що енергетична щілина між зонами є відсутньою, а сам рівень Фермі фіксується на піку густини валентних d -електронів. Можемо зробити висновок, що сполука $YNiSn$ є металом і її електропровідність буде мати неактиваційний (металічний) характер.

Отже, введення акцепторної домішки Y у кристалічну структуру n - $ZrNiSn$ супроводжується перерозподілом електронної густини, монотонним рухом рівня Фермі від краю зони провідності до валентної зони і дрейфом по зоні неперервних енергій. Для концентрацій домішки Y , за яких рівень Фермі розташовується нижче від рівнів протікання зони провідності чи валентної зони, у $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ буде відзначатися механізм стрибкової провідності по локалізованих станах, що знайде своє відображення на низькотемпературних активаційних ділянках температурних залежностей електропровідності. Останнє уможливує використання $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ як термометричного матеріалу при вимірюванні низьких температур.

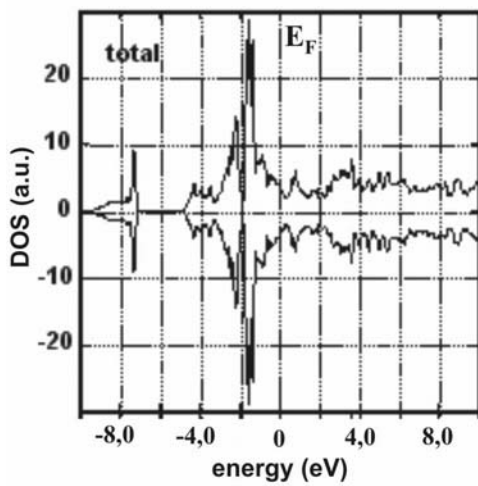


Рис. 4. Розподіл електронної густини (DOS) $YniSn$

Перетин рівнів Фермі та протікання валентної зони $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ буде супроводжуватися переходом провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона, оскільки рівень Фермі зайде у зону неперервних енергій напівпровідника. Відомо, що перехід Андерсона настає тоді, коли склад твердого розчину $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ змінюється так, що $\varepsilon_V - \varepsilon_F = \Delta\varepsilon$ змінює знак [2]. Порівняння результатів розрахунків дає змогу стверджувати:

- а) у n - $ZrNiSn$ ε_F розташовується у забороненій зоні і $\varepsilon_V - \varepsilon_F < 0$;
- в) у $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ при $x \geq 0,1$ $\varepsilon_V - \varepsilon_F > 0$.

Висновки. Отже, легування n - $ZrNiSn$ домішкою Y дає змогу прогнозувати отримання термометричних матеріалів з наперед заданими властивостями, керувати термометричними характеристиками термочутливого елемента, прогнозувати отримання лінійки матеріалів з різними характеристиками для різних температурних ділянок та реалізувати термоелектроди обох знаків для термоелектричної термометрії.

Робота виконана відповідно до грантів Міністерства освіти і науки України (№ 0108U000333 та № 0106U001299)

1. Немошкаленко В.В., Антонов В.Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов. – К.: Наукова думка, 1985. 2. Ромака В.А. Фізичні засади розроблення термометричних елементів на основі інтерметалічних напівпровідників: Автореф. дис. ... д.т.н. / НУ "Львівська політехніка". – Львів, 2008. – 37 с. 3. Ромака В.А., Fruchart D.,

Ромака В.В., Hlil E.K., Стаднык Ю.В., Гореленко Ю.К., Аксельруд Л.Г. Особенности структурных, электрокинетических и магнитных свойств сильно легированного полупроводника ZrNiSn. Акцепторная примесь Dy // Физ. и техн. полупр. – 2009. – Т.43. Вып. 1. – С.11–17. 4. Ромака В.А., Стаднык Ю.В., Fruchart D., Ромака Л.П., Горынь А.М., Гореленко Ю.К., Доминюк Т.И. Особенности структурных, электрокинетических и магнитных свойств сильно легированного полупроводника n-ZrNiSn. Акцепторная примесь Fe // Физ. и техн. полупр. – 2009. – Т.43, вып. 3. – С.297–303. 5. Ромака В.А., Стаднык Ю.В., Аксельруд Л.Г., Ромака В.В., Fruchart D., Rogl P., Давыдов В.Н., Гореленко Ю.К. Механизм локальной аморфизации сильно легированного интерметаллического полупроводника $Ti_{1-x}V_xCoSb$ // Физ. и техн. полупр. – 2008. – Т.42, вып. 7. – С.769–776. 6. Romaka V., Hlil E.K., Horyn A. Features of Zr for Dy substitution in n-ZrNiSn intermetallic semiconductor // 16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. – Dresden (Germany). – 2008. – P. 251.

УДК 621.314

В.В. Самотий, А.Г. Павельчак, У.Ю. Дзелендзяк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра комп'ютеризованих систем автоматики

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ РОЗІМКНЕНОЇ СИСТЕМИ “ПЕРЕТВОРЮВАЧ КІЛЬКОСТІ ФАЗ – ВИПРЯМЛЯЧ – МОТОР ПОСТІЙНОГО СТРУМУ З НЕЗАЛЕЖНИМ ЗБУДЖЕННЯМ”

© Самотий В.В., Павельчак А.Г., Дзелендзяк У.Ю., 2009

Наведено математичну модель розімкненої системи “перетворювач кількості фаз – трифазний однопівперіодний випрямляч – мотор постійного струму з незалежним збудженням”, а також запропоновано методику аналізу перехідних і усталених режимів її роботи.

The mathematical model of the broken a secret system is resulted a “transformer of number of phases is a three-phase monopriod rectifier – motor of direct-current with independent excitation” and also the method of analysis of transient and withstand behaviours of its work is offered.

Вступ. Мотори постійного струму набули поширення в різноманітних виконавчих механізмах, зокрема як приводи на електротранспорті, вантажопідіймальні агрегати, робототехнічні комплекси тощо. Живляться і керуються такі мотори постійною напругою, яка прикладена до обмоток статора і якоря мотора. Якщо відсутнє джерело постійної напруги, її можна отримати, випрямивши змінну напругу. Таке випрямлення пов'язане з наявністю пульсацій навіть при застосуванні фільтрів. Покращити ситуацію можна, перетворивши однофазну напругу на трифазну з подальшим її випрямленням. У цій роботі розглянута математична модель саме такої системи “перетворювач кількості фаз – трифазний однопівперіодний випрямляч – мотор постійного струму з незалежним збудженням”. Таке поєднання елементів дає можливість зменшити пульсації напруги живлення якоря мотора.

Залежно від сполучення обмоток мотора їх поділяють на мотори з незалежним, паралельним та послідовним збудженнями. Ми розглядаємо перший тип сполучень, коли обмотка збудження живиться від автономного джерела постійної напруги. Динаміка роботи такого мотора буде