06

Влияние деформации на термоЭДС в силикатном стекле, легированном диоксидом рутения

© М. Турсунов,[1] А. Декхконов,[1] Г. Абдурахманов,*[1] В. Ксеневич,[2] Д. Ташмухамедова,[3] Г. Вохидова,[4] Dibya Prakash Rai[5]

[1]Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174 Ташкент, Узбекистан
[2]Белорусский государственный университет,
220030 Минск, Беларусь
[3]Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
100095 Ташкент, Узбекистан
[4]Негосударственный учебный центр „Альфаком“,
100084 Ташкент, Узбекистан
[5]Pachhunga University College, Pachhunga,
796001 Aizawl Mizoram, India
e-mail: gulmirzo@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 ноября 2024 г.
В окончательной редакции 19 февраля 2025 г.
Принято к публикации 19 марта 2025 г.

Исследованы влияние одноосной деформации на термоЭДС и сопротивления силикатного стекла, легированного диоксидом рутения по технологии толстопленочных резисторов. Для этих исследований была разработана и изготовлена конструкция, сочетающая на одной подложке толстопленочные нагреватель и термопару. Одноосная деформация образца создавалась изгибом керамической подложки. Изменения термоЭДС под действием деформации (тензочувствительность термоЭДС) сравнивнены с изменениями сопротивления (тензочувствительность сопротивления) того же образца при тех же деформациях. Выяснено, что тензочувствительность термоЭДС стекол разных составов в 20−120 раз выше, чем тензочувствительность сопротивления. Эти результаты вместе с функциями радиального распределения атомов в исследованных стеклах показали, что повышение степени беспорядка структуры стекла введением дополнительных компонентов (когда функция радиального распределения приближается к таковой в газах) увеличивает тензочувствительность термоЭДС, тогда как тензочувствительность сопротивления снижается. Сделан вывод, что термоЭДС в легированном силикатном стекле можно использовать для создания тензодатчиков с чувствительностью, во много раз превышающей таковую сопротивления того же материала.

Ключевые слова: коэффициент Зеебека, коэффициент тензочувствительности, датчик деформации, трехточечная установка для изгиба, пьезорезистивный эффект.

DOI: 10.61011/JTF.2025.07.60660.405-24

Введение

Датчики деформации играют важную роль в различных областях исследований и промышленности, таких как материаловедение, аэрокосмическая отрасль, робототехника, автомобильная промышленность, сельское хозяйство и медицина [1–3]. Широко используемые датчики деформации основаны на изменениях электрического сопротивления материала вследствие деформации (пьезорезистивные датчики). Эти датчики классифицируются как проволочные, металлофольговые, полупроводниковые, тонкопленочные и толстопленочные. Проволочные и металлофольговые датчики [4–6] являются одними из старейших и наиболее надежных датчиков деформации и доступны в различных формах. Эти датчики обладают высокой температурной стабильностью (температурный коэффициент сопротивления TCR около $10 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$), в то время как их низкая чувствительность к деформации (коэффициент тензочувствительности GF в пределах 2−4) требует использования сложных усилительных цепей [1,2]. Напротив, полупроводниковые датчики имеют высокий коэффициент тензочувствительности (около 150) [1], но их температурная чувствительность также высокая ($\mathrm{TCR} \approx 90000 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$). В тонкопленочных датчиках деформации в качестве чувствительных материалов могут использоваться металлы, полупроводники и керамика [5,7–9]. Свойства тонкопленочных датчиков, изготовленных из металлов и сплавов, схожи с характеристиками металлофольговых. Тонкопленочные датчики деформации являются предпочтительными инструментами для измерения деформации в малогабаритных устройствах благодаря их высокой надежности, долговременной стабильности и превосходной точности [9–11]. Толстопленочные резистивные датчики занимают промежуточное положение с $GF = 10 - 20$ и $\mathrm{TCR} = (50 - 100) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ [2,12–15]. Физическое значение термина „пьезорезистивный“ озна-

Таблица 1. Состав исследованных образцов ЛСС (mass%)

Образец	Компоненты стекла								T_f/τ_f, K/h	Лигатура (RuO_2)
	SiO_2	PbO	Al_2O_3	BaO	CuO	MnO_2	B_2O_3	MgO		
1	33.0	67.0							1773/1	30.0
2	27.0	67.0		4.0				2.0	1673/1	20.0
3	11.0	61.9	0.7		1.4	10.0	15.0		1623/1	30.0

чает изменение сопротивления датчика вследствие деформации:

$$R = \rho l/s, \tag{1}$$

где ρ, l и s — соответственно удельное сопротивление, длина датчика и площадь поперечного сечения материала.

Относительное изменение сопротивления (ΔR) можно выразить через относительные изменения ρ, l и s:

$$\Delta R/R = \Delta\rho/\rho + \Delta l/l - \Delta s/s, \tag{2}$$

где $\Delta R = R - R_0$, $\Delta l = l - l_0$, $\Delta s = s - s_0$, R_0, l_0, и s_0 — начальные значения (без деформации), R, l и s — параметры с учетом деформации датчика. Основной причиной изменения сопротивления проволочных и металлофольговых датчиков является изменение геометрических параметров l и s, в то время как ρ остается практически постоянным, поэтому

$$GF_R = (\Delta R/R_0)/\varepsilon \approx 2, \tag{3}$$

где $\varepsilon = \Delta l/l_0$ — продольная деформация датчика, а объем материала $V_0 = l_0 \cdot s_0$ предполагается постоянным (Δl и Δs — малые значения).

Существует еще одно деформационно-чувствительное физическое свойство — термоэлектрический эффект (эффект Зеебека), который часто используется для измерения температуры и выявления структурных переходов, происходящих при высоких давлениях, а также для выявления скрытых структурных переходов. Зависимость термоЭДС от структурных переходов была выявлена и в толстопленочных резисторах [15,16], изготовленных из силикатного стекла, легированного оксидами переходных металлов (ЛСС). При этом изменение величины термоЭДС было примерно в 10 раз выше, чем изменение сопротивления. Структурные переходы в [15,16] были вызваны изменением температуры, что не позволяет оценить эти материалы в качестве чувствительных элементов датчиков деформации. Однако в литературе нет данных о зависимости термоЭДС от деформации в толстопленочных резисторах на основе ЛСС. В настоящей работе сделана попытка восполнить этот пробел и оценить термоЭДС в ЛСС в качестве тензометрического свойства, а также обсуждены возможные физические механизмы высокой тензочувствительности термоЭДС этих материалов.

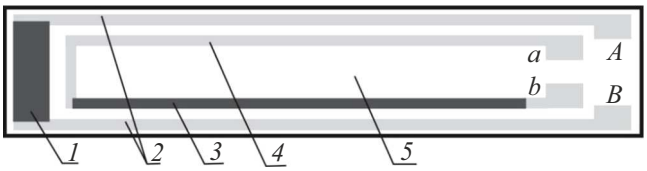


Рис. 1. Толстопленочный термоэлектрический тензодатчик: *1* — толстопленочный нагреватель; *2* — металлические (Ag+Pd) контакты; *3* — слой легированного стекла (ветвь термопары); *4* — металлический (Ag+Pd) контакт (вторая ветвь термопары); *5* — керамическая подложка (96 % Al_2O_3). Контакты *A* и *B* используются для подключения источника нагревательного тока, контакты *a* и *b* — для подключения к нановольтметру или омметру.

1. Эксперимент

На рис. 1 показано устройство образца ЛСС для одновременного измерения тензочувствительности термоЭДС и сопротивления. Образцы изготовлены по стандартной технологии толстопленочных резисторов: субмикронные порошки стекла и легирующего оксида (табл. 1) смешивались с добавлением органического носителя, наносились методом трафаретной печати на керамическую подложку и обжигались в течение времени τ_f при максимальной температуре T_f. Керамическая подложка (96 % Al_2O_3) имела размеры $420 \times 4 \times 0.3$ mm. Металлические электроды были изготовлены из проводящей серебряной пасты ПП-1 ООО Эльма-пасты (Зеленоград, Россия). Нагреватель *1* с сопротивлением около $340 - 830\,\Omega$ был изготовлен из стекла состава 3 (табл. 1) с массовой долей RuO_2 40 %.

Распределение температуры вдоль термоэлектрического элемента *2*, создаваемое нагревателем *1*, контролировалось тепловизором Fluke Ti 450 Pro (точность около 2 K при чувствительности не хуже 0.05 K). Разница температур между горячей и холодной сторонами элемента 2 во всех экспериментах составляла 33 K. Контакты *A*, *B*, *a* и *b* находились при комнатной температуре и соединяли образец с источником электрического тока для нагрева, с измерителем термоЭДС и сопротивления (нановольтметр 2182A Keithley и мультиметр DM3058 RIGOL соответственно).

Для создания одноосной деформации (сжатие или растяжение) образцов использована трехточечная схема

(рис. 2) [13] и самодельная экспериментальная установка (рис. 3). Здесь d — прогиб образца, измеряемый индикатором часового типа 1MIG (Россия) с разрешением $1\,\mu$m. Анализ состава образцов и распределения элементов по поверхности выполнены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-IT200 с энергодисперсионным спектрометром (Узбекско-Японский центр молодежных инноваций, Ташкентский государственный технический университет).

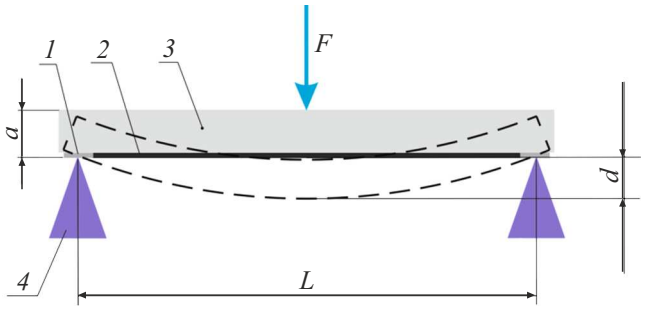


Рис. 2. Схема создания одноосной деформации образца при измерении изменений термоЭДС и сопротивления. Керамическая подложка *3* поддерживается с обеих сторон (верхней и нижней) в зажимах *4*. Нагрузка F прикладывается к середине подложки с помощью подвижного зажима, создавая растяжение или сжатие в зависимости от направления силы F. Схема испытания на изгиб: *1* — фиксированная точка опоры, *2* — нагреватель и исследуемая толстопленочная термопара, *3* — подложка, *4* — неподвижные опоры



Рис. 3. Самодельная установка для измерения влияния деформации на термоЭДС толстопленочного термоэлектрического датчика: *1* — держатель образца, *2* — подвижный зажим, *3* — ручка для перемещения зажима *2*, *4* — ручка для перемещения микрометра *5*.

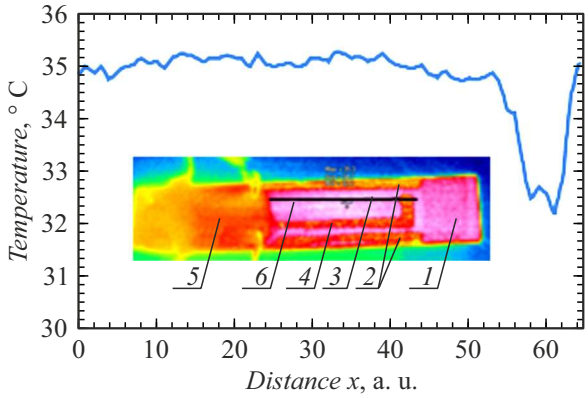


Рис. 4. Распределение температуры вдоль элемента датчика 3 (линия 6 на вставке). Элемент *3* датчика был нагрет пропусканием электрического тока. Вставка: тепловое изображение термоэлектрического датчика, показанного на рис. 1. Обозначения *1*–*5* те же, что на рис. 1.

Величина деформации определяется уравнением [13,14]:

$$\varepsilon = \Delta l/l = 6ad/L^2, \qquad (4)$$

где a — толщина подложки, [m], d — прогиб, [m], а L — расстояние между опорными краями *4*, [m], на рис. 2. Толщина толстопленочных слоев составляет около $25\,\mu$m, что пренебрежимо по сравнению с толщиной подложки 4 ($a = 300\,\mu$m). Следует отметить, что модуль Юнга подложки составляет примерно ~ 300 GPa [17], что существенно выше, чем у слоя стекла (~ 70 GPa) [18], поэтому деформация слоя стекла будет соответствовать деформации той поверхности подложки, на которой этот слой расположен.

Следует отметить, что однородность термоэлектрического материала является важным фактором, влияющим на генерацию термоЭДС [19,20]. Чтобы выяснить степень неоднородности слоя ЛСС *3* (рис. 1) и связанную с этим генерацию паразитной термоЭДС, изучалось распределение температуры вдоль этого слоя при нагреве его пропусканием электрического тока (рис. 4), при этом нагреватель *1* был выключен. Как видно из рис. 4, перепады температуры в слое *3* легированного стекла не превышает 0.5 K и не могут вносить заметный вклад в измеряемую термоЭДС образца (напомним, что чувствительность тепловизора Fluke Ti 450 Pro не хуже 0.05 K).

2. Результаты и обсуждение

Зависимость сопротивления R и термоЭДС U_T образцов ЛСС, представленных в табл. 1, от деформации показана на рис. 5. Эти графики демонстрируют симметрию и высокую линейность $U_T(\varepsilon)$ и $R(\varepsilon)$ для всех исследованных составов ЛСС.

Величины сопротивления R_0 и термоЭДС U_{T0} недеформированных образцов и вычисленные из измеренных

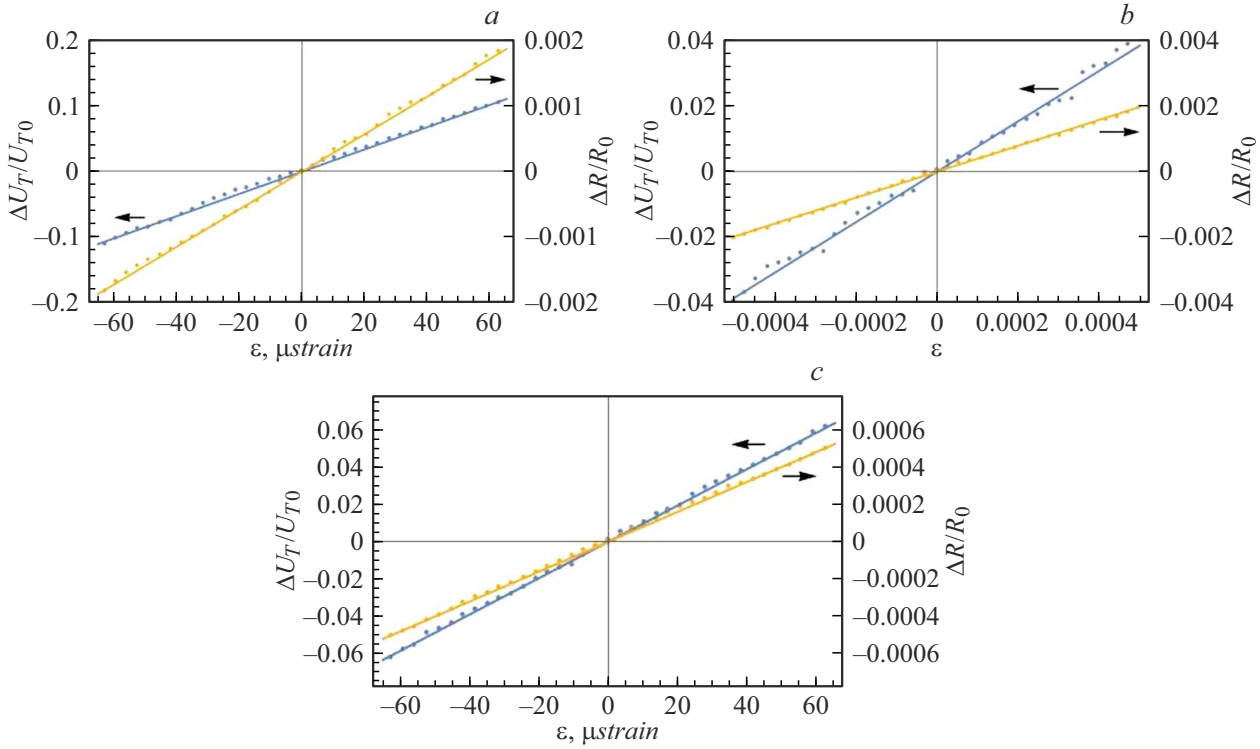


Рис. 5. Зависимость сопротивления и термоЭДС от относительной деформации для составов легированного стекла: *a* — 1, *b* — 2, *c* — 3.

Таблица 2. Начальные (в недеформированном состоянии) значения сопротивления R_0 и термоЭДС U_{T0}, коэффициентов тензочувствительности сопротивления GF_R и термоЭДС GF_{UT} исследованных образцов

Образец	R_0, Ω	U_{T0}, μV	S, μV/K	GF_R	GF_{UT}	GF_{UT}/GF_R
1	1199	306	9.3	29	1673	58
2	3646	217.1	6.6	31	661	21
3	166.6	1.184	0.036	7.9	973	123

величин $R(\varepsilon)$ и $U_T(\varepsilon)$ коэффициенты тензочувствительности GF_R и GF_{UT} были представлены в табл. 2. Отметим, что:

1) во всех случаях GF_{UT} в 20−120 раз выше, чем GF_R;

2) чем ниже содержание RuO_2 в составе, тем выше GF_{UT}, тогда как GF_R ниже; корреляция противоположна;

3) значение U_{T0} не коррелирует с GF_{UT}, в то время как существует прямая корреляция между R_0 и GF_R;

4) состав стекла (табл. 1) оказывает значительное влияние на коэффициент чувствительности GF_{UT}, но эта корреляция требует более детального изучения.

Многие исследователи изучали пьезорезистивный эффект в толстопленочных резисторах [11–14,21–34]. Большинство этих исследований проводилось на серийно выпускаемых резисторах, и корреляция между тензочувствительностью и составом резисторов не была описана. Одновременно предпринимались попытки объяснить эти свойства [27–35] через микроструктуры резисторов. Однако эти исследования не дали удовлетворительных результатов, так как предполагали, что механизм проводимости в толстопленочном резисторе обусловлен протеканием заряда по цепочке контактирующих между собой частиц лигатуры с высокой электрической проводимостью (в основном RuO_2 и рутенаты висмута, свинца), туннелированием или прыжками носителей заряда между этими частицами. Этот подход рассматривает стекло в ЛСС как инертную матрицу, в которой достаточно равномерно распределены частицы лигатуры. Согласно теории протекания, при объемном содержании лигатуры около 16 % (критический объем C_c) или более в трехмерной системе частицы лигатуры могут соприкасаться друг с другом, образуя бесконечный проводящий кластер [36]. Считается, что пьезорезистивный эффект обусловлен изменением площади контактирующих по-

верхностей частиц лигатуры. Основанием для такого рассмотрения структуры и свойств ЛСС являются электронно-микроскопические снимки и картина рентгеновской дифракции, где обнаруживаются кристаллические частицы лигатуры. Существует противоположная точка зрения на природу высокой чувствительности к деформации силикатного стекла, легированного RuO_2: Тотокава и др. в [37–39] показали, что тонкая пленка стекла на основе висмут-боросиликатного стекла, легированного рутением:

1) содержит как тривалентные, так и тетравалентные состояния рутения;

2) проявляет электропроводность, которую можно описать как прыжки с переменной длиной дырок;

3) демонстрирует высокую чувствительность к деформации благодаря пространственному расширению волновой функции носителей (дырок) в локализованных состояниях;

4) атомы Ru диффундируют в стекло во время обжига;

5) коэффициент диффузии Ru в висмут-боросиликатное стекло составляет $1.4 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{m^2/s^{-1}}$, а длина диффузии — около 100 nm;

6) пьезорезистивные характеристики зависят от расстояния до границы раздела слоев стекла и RuO_2.

Этот подход имеет несколько противоречий с экспериментами:

1) порог протекания, а также удельное сопротивление зависят от состава стекла, температуры обжига T_f и времени обжига τ_f [29], что не характерно для теории протекания;

2) порог перколяции может смещаться в сторону меньшего содержания легирующего элемента (1–5 vol%) вопреки теоретическим предсказаниям ($C_c \approx 16$ vol%), или даже исчезнуть [40];

3) оценочное реальное расстояние между частицами легирующего элемента составляет около 500–2500 nm даже при содержании легирующего элемента C, превышающем $C_c \approx 16$ vol%, поэтому основная часть этих частиц не контактирует друг с другом;

4) квантово-механическое туннелирование значимо на расстояниях порядка длины волны электрона (≈ 6 nm) и не может оказывать ощутимого вклада в проводимость на расстояниях более 100 nm;

5) эксперимент по лазерной подгонке [15] показал, что первый бесконечный проводящий кластер не формируется даже при $C > C_c$;

6) инфракрасные и оптические спектры порошков стекла и легирующего элемента имеют существенные различия до и после обжига [41];

7) сопротивление самой короткой (от контакта до контакта) цепочки частиц RuO_2, контактирующих друг с другом, намного выше, чем сопротивление толстопленочного резистора, легированного при $C \approx C_c \approx 16$ vol%;

8) атомы Ru диффундируют в стекло на глубину более 1 μm во время обжига (см. рис. 6, *a* в [42]), и удельное сопротивление стекла изменяется более чем на 12 порядков вследствие этого процесса (см. рис. 6 из [42]).

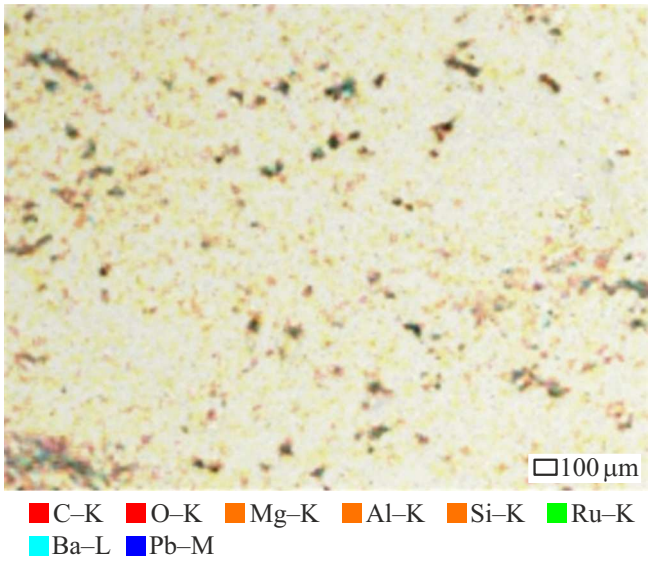


Рис. 6. Распределение элементов на поверхности легированного стекла состава 2, полученное энергодисперсионным спектрометром. Видно, что частицы RuO_2 расположены на значительном расстоянии друг от друга и не контактируют между собой.

Анализ состава ЛСС методом энергодисперсионной спектроскопии, проведенный Джонсоном и др. [29], выявил отдельные частицы рутената свинца, рутената CuBi и циркониевого силиката и указал их кристаллическую структуру с помощью дифракции электронов. Было показано, что стеклянная матрица содержит Pb и Si (рис. 7, a в [29]). Но, к сожалению, не было выявлено отличительных признаков, таких, как размер, форма или контраст, которые позволили бы идентифицировать частицы различных фаз. Минимальный размер частиц составил 5 nm в образцах, спеченных при 825 °C (время обжига 8 min), тогда как в образце, спеченном при 875 °C (в течение 12 min) минимальный размер частиц составил ~ 20 nm. Это указывает на укрупнение частиц во время обжига. Можно предположить, что темные области на рис. 7–9 в [29] являются частицами легирующего элемента. Аналогичный вывод был сделан и Хроватом и др. (рис. 1, 2, 4 и 6 в [27]). На этих рисунках хорошо видно, что частицы лигатуры не соприкасаются друг с другом и не образуют непрерывную проводящую цепь (бесконечный проводящий кластер). Этот результат хорошо согласуется с выводами Адачи и др. [44].

Отсутствие контактов между частицами лигатуры подтверждается также в наших образцах анализом распределения элементов на поверхности ЛСС состава 2 методом энергодисперсионной спектроскопии (рис. 6). Рис. 7 показывает полный спектр энергодисперсионного анализа ЛСС состава 2.

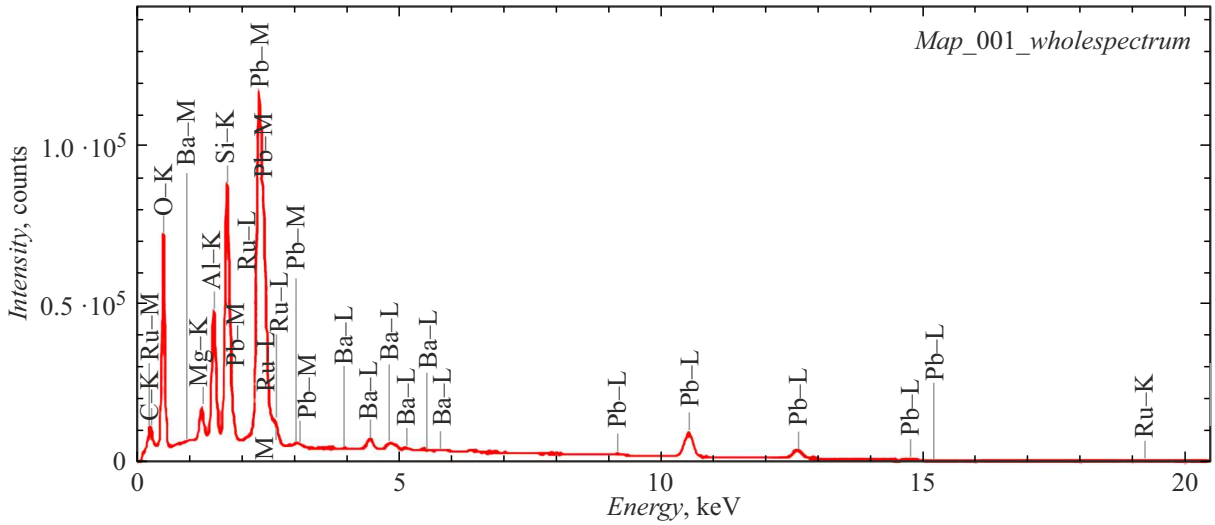


Рис. 7. Содержание компонентов в стекле состава 2 согласно анализу EDS.

Для понимания механизма электрической проводимости толстопленочных резисторов, Абе и др. [43,45] изучали взаимную диффузию атомов из слоя RuO_2 в стекло и наоборот. Было сообщено, что атомы рутения диффундируют в стекло на глубину более $1\,\mu$m, в то время как толщина стекла между частицами в ЛСС составляет $1-2\,\mu$m, что означает достаточно равномерное легирование всего слоя стекла. Однако авторы не изучали связь между таким легированием стекла и электрической проводимостью резисторов. При этом длина диффузии в [43,45] существенно отличается от диффузионной длины, определенной в [37–39]. Возможно, это расхождение связано с различным составом исследованных стекол.

По этим причинам был предложен новый подход к анализу электрической проводимости в ЛСС [36,40,46] с использованием стекол известного (и простейшего) состава. Этот подход основывается на следующих предположениях:

1) атомы Ru из RuO_2 (или других легирующих элементов) диффундируют в силикатное стекло и образуют примесную зону вблизи потолка валентной зоны стекла;

2) с повышением температуры примесная зона смещается к валентной зоне стекла из-за электрон-фононной связи [47];

3) в силикатном стекле имеются нанокристаллы, возникающие самопроизвольно и действующие как центры локализации носителей заряда (дырок);

4) эти нанокристаллы претерпевают структурные фазовые переходы при высоких температурах, что, в конечном итоге, сдвигает примесную зону в запрещенную зону стекла, меняя удельное сопротивление и коэффициент Зеебека ЛСС;

5) электропроводность ЛСС является следствием совместного действия прыжкового (по нанокристаллам) и активационного (по примесной зоне) механизмов.

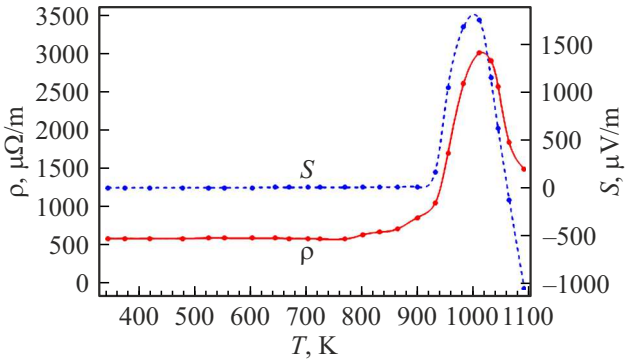


Рис. 8. Сопротивление в зависимости от температуры для легированного стекла 2 [46].

Результаты, представленные на рис. 6 и 7, подтверждают эти предположения, показывая, что именно состав и микроструктура самого стекла, меняющиеся при легировании, и изменение микроструктуры (расстояния между атомами) при деформации, оказывают решающее влияние на величину термоЭДС и сопротивление ЛСС. Рис. 6 показывает, что частицы RuO_2 расположены друг от друга на расстояниях порядка нескольких μm даже при содержании лигатуры 30 mass% (что соответствует объемному содержанию около 16 %), и непосредственные контакты между ними отсутствуют. В то же время нанокристаллы с размерами в $1-2$ nm, как следует из картины рентгеновской дифракции, занимают около 50 % объема стекла, и среднее расстояние между ними также порядка $1-2$ nm. Поэтому прыжки (по сути, туннелирование) с переменной длиной носителей заряда между этими нанокристаллами вносят существенный вклад в электропроводность. Но одним только прыжковым механизмом невозможно объяснить, например, дырочную проводимость ЛСС, когда лигатура $Bi_2Ru_2O_7$

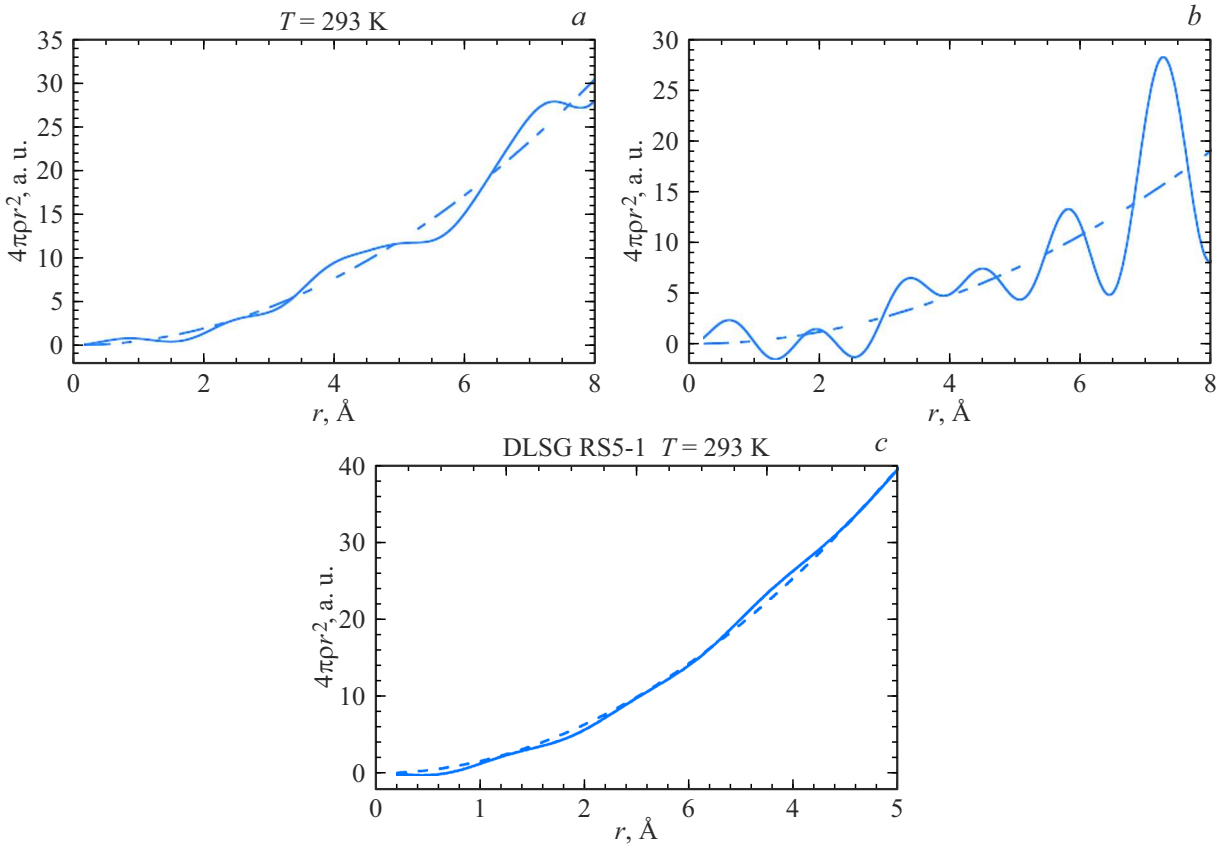


Рис. 9. Функции радиального распределения легированных стекол составов 1 (*a*), 2 (*b*) и 3(*c*).

имеет электронную проводимость, а также минимум сопротивления вблизи комнатной температуры (рис. 8). Поэтому для объяснения наблюдаемой температурной зависимости сопротивления и коэффициента термоЭДС ЛСС потребовалось сочетать прыжки с переменной длиной и активационную проводимость по примесной зоне [46]. Отсутствие прямого контакта между частицами RuO_2 подразумевает, что изменения термоЭДС и сопротивления не связаны с изменениями площади контактирующих поверхностей частиц лигатуры, а обусловлены локальными изменениями длины и ориентации связей атомов в самом стекле (т.е. в итоге — степени перекрытия волновых функций носителей заряда) при деформации.

Рис. 7 показывает элементный состав ЛСС 2, полученный энергодисперсионной спектроскопией. Видно, что конечный элементный состав ЛСС близок к исходному составу этой композиции (табл. 2). Отметим, что ни одно из стекол, составы которых приведены в табл. 2, не было до настоящего времени исследовано для тензометрических применений и соответственно не оптимизирован с этой точки зрения. Поэтому можно ожидать, что изучение стекол других составов обнаружит материалы с коэффициентом тензочувствительности заметно выше приведенных в табл. 2.

К сожалению, природа высокой тензочувствительности ЛСС и влияние состава стекла на нее остаются неизвестными. При этом ситуация осложняется тем [48], что неизвестно, генерируется ли термоЭДС на контакте двух разнородных проводников [19,20] или в объеме однородного проводника [49,50]. Существующая теория термоэлектричества может описать температурную зависимость коэффициента Зеебека только в области высоких температур, где он изменяется медленно и монотонно, без изменения знака. Также существуют внутренние противоречия теории с экспериментом в виде количественного расхождения до трех порядков величины и качественного в виде изменения знака [48]. Несмотря на эту ситуацию, данные, представленные на рис. 5, показывают сильное влияние состава (соответственно структуры) стекла на значение термоЭДС U_T и коэффициента чувствительности GF_{UT} — чем сложнее состав, тем ниже U_T, но выше GF_{UT}. Этот вывод подтверждается вычисленными из рентгенодифракционных данных функциями радиального распределения атомов (рис. 9) в изученных ЛСС [27,37]. Сопоставление этих графиков функций радиального распределения в ЛСС с данными табл. 2 показывает, что наименьший порядок в расположении атомов (близкий к газам — пунктирная парабола), наблюдаемый в ЛСС 3, приводит к наименьшей величине сопротивления R, коэффициента

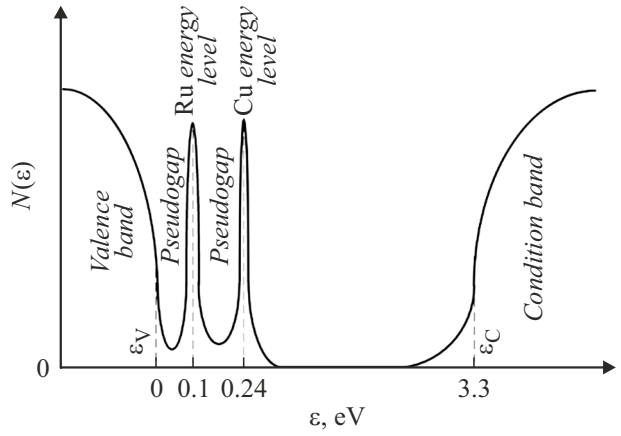


Рис. 10. Плотность состояний в силикатном стекле, совместно легированном RuO_2 и CuO [53].

тензочувствительности сопротивления GF_R , термоЭДС U_T и наименьшему коэффициенту Зеебека S. В то же время коэффициент тензочувствительности GF_{UT} высок, и соотношение GF_{UT}/GF_R также велико (табл. 2).

В стекле 2, имеющем наивысший порядок в расположении атомов, ситуация является промежуточной. Таким образом, можно сделать вывод, что состав стекол и расположение атомное в них дают различные результаты, часто противоположные друг другу. Влияние на исследуемые параметры легированных стекол и эти проблемы следует изучать более подробно с физической точки зрения, в то время как на практике важно, чтобы выполнялось условие $GF_{UT} \gg GF_R$. Одним из возможных объяснений высокой чувствительности термоЭДС к деформации по сравнению с сопротивлением может быть разница в плотности электронных состояний (формула Мотта для металлов) [51]:

$$\sigma = \int c(E)\left(-\frac{df(E)}{dE}\right)dE,$$

$$\sigma S = -\frac{k_B}{e}\int \frac{E-\mu}{k_B T}\, c(E)\left(-\frac{df(E)}{dE}\right)dE, \qquad (5)$$

где k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, $c(\mu) = e^2 D(E)N(E)$, $D(E)$ — коэффициент диффузии носителей заряда (дырок или электронов), а $N(E)$ — плотность состояний электронов. Для металлов эти формулы могут быть упрощены до

$$\sigma_S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e}\,\frac{c'(\mu)}{c(\mu)}, \quad \sigma = c(\mu). \qquad (6)$$

Из уравнения (6) ясно, что в случае резкого изменения $N(E)$ логарифмическая производная $N'(E)/N(E)$ и соответственно S изменяются с деформацией сильнее, чем σ, зависящая от $N(E)$ линейно. Аналогичная ситуация возникает, согласно нашим предыдущим исследованиям [52,53], в легированном силикатном стекле (рис. 10). Мы сообщали о сужении запрещенной зоны $(10-50\,\text{meV})$ при легировании примесями, отделенной от валентной зоны стекла небольшой псевдощелью в $10-30\,\text{meV}$. Плотность состояний вокруг примесной зоны очень высокая [примерно $10^{22}\,\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$], что приводит к резкому изменению плотности состояний в псевдощели: $N'(E)/N(E) \approx (30-100)\,\text{eV}^{-1}$.

Влияние деформации на термоэлектрические свойства Mg_2Si было изучено с помощью теории функционала плотности [54]. Обнаружено, что коэффициент Зеебека и энергетический фактор значительно изменяются при приложении деформации (сжатие или растяжение) за счет модуляции ширины запрещенной зоны. Материал остается полупроводником при деформации до 3 %. В недавней теоретической работе Зосямлиана и др. сообщалось о влиянии сжимающего давления на плотность электронных состояний и ширину запрещенной зоны в Na_2SiO_3 [55]. Показано, что ширина запрещенной зоны не изменяется монотонно — возрастает при увеличении давления до 20 GPa, затем уменьшается при давлении до 40 GPa и снова увеличивается. Эти изменения в ширине запрещенной зоны имеют прямую связь с изменением плотности электронных состояний, что, в свою очередь, изменяет эффект Зеебека (термоэлектрический энергетический фактор). Результаты из [54] демонстрируют широкий спектр эффектов деформации на плотность электронных состояний, ширину запрещенной зоны и коэффициент Зеебека различных материалов.

Выводы

Толстопленочные термоэлектрические структуры обладают высокой (в 20–120 раз большей, чем сопротивление одних и тех же образцов) чувствительностью к деформациям. Состав и структура чувствительного слоя (легированного стекла) термопары существенно влияют на окончательные характеристики датчика деформации: чем выше беспорядок в структуре материала, тем меньше численное значение термоЭДС, но выше ее чувствительность к деформации. Высокая чувствительность термоЭДС к деформациям по сравнению с сопротивлением возникает из-за узкой примесной зоны, создаваемой в процессе легирования и расположенной вблизи валентной зоны стекла. Термоэлектрические датчики деформации на основе оксидов обеспечивают технологическую гибкость и имеют высокую надежность, подтвержденную массовым производством и использованием толстопленочных резисторов в течение более 50 лет в различной электронной аппаратуре (в том числе специальной).

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках совместного белорусско-узбекского проекта, финансируемого Министерством высшего образования, науки и инноваций Узбекистана (грант № IL-482109667) и Белорусским

республиканским фондом фундаментальных исследований (грант № F22UZB-056).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J. Friden. *Handbook of Modern Sensors. Physics, Design and Applications*. 4th ed. (Springer, 2010)

[2] A.S. Fiorillo, C.D. Critello, A.S. Pullano. Sensors Actuators A: Phys., **281**, 156 (2018). DOI: 10.1016/j.sna.2018.07.006

[3] M.J. McGrath, C. Ni Scanaill. *Sensor Technologies. Healthcare, Wellness and Environmental Applications* (Apress Open, 2014)

[4] J.X.J. Zhang, K. Hoshino. *Molecular Sensors and Nanodevices* (Elsevier, 2019), DOI: 10.1016/C2017-0-02290-5

[5] Y. Zhao, Y. Liu, Y. Li, Q. Hao. Sensors, **20**, 5826 (2020). DOI: 10.3390/s20205826

[6] H. Trietley. *Strain Gauges: Basic Operating Principles, Materials, and Properties.* https://control.com/technical-articles/strain-gauges-basic-operating-principles-materials-and-properties/

[7] K. Arshak, D. Morris, A. Arshak, O. Korostynska. J. Mater. Sci.: Mater Electron, **17**, 767 (2006). DOI: 10.1007/s10854-006-0013-4

[8] J. Shu, R. Yang, Y. Chang, X. Guo, X. Yang. J. Alloys Compounds, **879**, 160466 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160466

[9] Y. Cui, X. Li, T. Zhang, W. Ding, J. Yin. Sensors, **22**, 7595 (2022). DOI: 10.3390/s22197595

[10] R. Ottermann, D. Klaas, F. Dencker, M.C. Wurz, D. Hoheisel, P. Rottengatter, T. Kruspe. *Direct Deposition of Thin-Film Strain Gauges with a New Coating System for Elevated Temperatures*. In Proceed. 2020 IEEE SENSORS, Rotterdam, The Netherlands, 25–28 October 2020, p. 1–4

[11] Y. Zhao, Y. Li, Y. Wu, G. Ding, C. Zhang. IEEE Sensors J., **24** (7), 2024, 01 (2024). DOI: 10.1109/JSEN.2024.3363510

[12] M. Prudentiziati (Ed.), *Handbook of Sensors and Actuators: Thick-films Sensors* (Elsevier, 1994), v. 1.

[13] Y. Zheng, J. Atkinson, R. Sion. J. Phys. D: Appl. Phys., **36**, 1153 (2003). DOI: 10.1088/0022-3727/36/9/314

[14] M. Hrovat, J. Holc, D. Belavič, S. Šoba. J. Mater. Sci. Lett., **13**, 992 (1994). DOI: 10.1007/BF00701448

[15] G. Abdurakhmanov. World J. Cond. Matter Phys., **4** (3), 166 (2014). DOI: 10.4236/wjcmp.2014.43021

[16] G. Abdurakhmanov. *Electrical conduction in doped silicate glass (thick film resistors)*. In: *New Insights into Physical Sciences* (London-Hooghly, Book Publishers International, 2020), v. 4, p. 47–71. DOI: 10.9734/bpi/nips/v4

[17] S.P. Bogdanov, V.V. Kozlov, A.P. Shevchik, A.S. Dolgin. Refractories and Industrial Ceramics, **60** (4), 405 (2019). DOI: 10.1007/s11148-019-00376-0

[18] Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.glasswork.ru/auxpage_glass_properties?ysclid=lzp77nl4jb353096302.

[19] А.Г. Самойлович, Л.Л. Коренблит. УФН, **49** (2), 243 (1953).

[20] К.А. Путилов. *Курс физики*. В трех томах. Т. 2 (Государственное изд-во физико-математической лит-ры, М., 1963)

[21] M. Hrovat, D. Belavič, Z. Samaržija, J. Holc. J. Mater. Sci., **36**, 2679 (2001). DOI: 10.1023/a:1017908728642

[22] M. Hrovat, D. Belavič, Z. Samaržija, J. Holc. *An Investigation of Thick-Film Resistor, Fired at Different Temperatures, for Strain Sensors.* 24th Int. Spring Seminar on Electronics Technology. May 5–9, 2001, Calimanesti-Caciulata, Romania. Conference Proceedings, 32–36

[23] M. Hrovat, J. Holc, D. Belavič, S. Šoba. J. Mater. Sci. Lett., **14**, 584 (1995).

[24] M. Hrovat, D. Belavič, H. Uršič, J. Kita, J. Holc, S. Drnovšek, J. Cilensek, M. Kosec, R. Moos. *An Investigation of Thick-film Materials for Temperature and Pressure Sensors on Self-constrained LTCC Substrates*. IEEE 2008 2nd Electronics Systemintegration Technology Conference – Greenwich, Sept. 01–04, 2008. Proc. p. 339–346. DOI: 10.1109/estc.2008.4684372

[25] Y. Ma, J. Chen, M. Li. *$Bi_2Ru_20_7$ Conductive Phase and its Effects on the Gauge Factor of Ru-based Thick-film Resistors*. Proceedings of the 2006 IEEE Intern. Conf. on Information Acquisition. August 20–23, 2006, Weihai, Shandong, China. p. 245–248.

[26] C. Song, D.V. Kerns, Jr., J.L. Davidson, W. Kang, S. Kerns. *Evaluation and Design Optimization of Piezoresistive Gauge Factor of Thick-film Resistors*. IEEE Proceedings of the SOUTHEASTCON '91, p. 1106. DOI: 10.1109/secon.1991.147935

[27] M. Hrovat, G. Drat'ic, J. Holc, D. Belavič. J. Materials Sci. Lett., **14**, 1048 (1995).

[28] M. Prudenziati. *Piezoresistive effects in thick film resistors: 30 years after*. STAMPA, (2005), p. 207–216. (Intervento presentato al convegno Sensors and Microsystems tenutosi a Ferrara nel 8–11 February 2004)

[29] F. Johnson, G.M. Crosbie, W.T. Donlon. J. Mater. Sci.: Mat. In Electron., **8** (1), 29 (1997).

[30] M. Prudenziati, B. Morten, F. Cilloni, G. Ruffi. Sensors and Actuators, **19**, 401 (1989).

[31] M. Hrovat, J. Holc, Z. Samardžija. J. Mater. Sci. Lett., **20**, 701 (2001).

[32] C. Grimaldi1, P. Ryser, S. Strässler. *Anisotropic random resistor networks: a model for piezoresistive response of thick-film resistors* (arxiv:cond-mat/0203612v1 [cond-mat.dis-nn] 29 Mar. 2002)

[33] S. Vionnet Menot. *Low firing temperature thick-film piezoresistive composites — properties and conduction mechanism* (PhD Thesis, Lausanna, 2005)

[34] O. Correa, P.P. de Abreu Filho, S. Moshkalev, J. Swart. Sensors, **22**, 3256 (2022). DOI: 10.3390/s22093256

[35] C. Ferrero. *Proposed theoretical models for thick film transport mechanisms: example of thick film strain gauges on enamelled steels* (2022), 51 p. https://www.researchgate.net/publication/358042608

[36] J.M. Ziman. *Models of Disorder* (Cambridge University Press, Cambridge, 1979)

[37] M. Totokawa, T. Tani, H. Azuma, A. Takeichi, R. Asahi. J. Am. Ceram. Soc., **93** (10), 3312 (2010). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03844.x

[38] M. Totokawa, T. Tani, M. Yoshimura, S. Yamashita, K. Morikawa, Y. Mitsuoka, T. Nonaka. J. Am. Ceram. Soc., **93** (2), 481 (2010). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03403.x

[39] M. Totokawa, T. Tani, S. Yamashita, K. Morikawa, Y. Mitsuoka, H. Makino. Int. J. Appl. Ceram. Technol., **6** (2), 195 (2009). DOI: 10.1111/j.1744-7402.2008.02325.x

[40] G. Abdurakhmanov. WJCMP, **1** (2), 19 (2011). DOI: 10.4236/wjcmp.2011.12004
[41] G. Abdurakhmanov. WJCMP, **1** (1), 1 (2011). DOI: 10.4236/wjcmp.2011.11001
[42] T. Yamaguchi, Y. Nakamura. J. Am. Ceram. Soc., **78** (5), 1372 (1995).
[43] O. Abe, Y. Taketa. J. Phys. D: Appl. Phys., **24**, 1163 (1991).
[44] K. Adachi, H. Kuno. J. American Ceramic Soc., **80** (5), 1055 (1997). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02946.x
[45] O. Abe, Y. Taketa, M. Haradome. Electrical Eng. Jpn., **110** (1), 21 (1990).
[46] G. Abdurakhmanov. *Electrical conduction in doped silicate glass* (thick film resistors. In New Insights into Physical Sciences (London-Hooghly, Book Publishers International, 2020), v. 4, p. 47–71. DOI: 10.9734/bpi/nips/v4
[47] K.P. O'Donnell, X. Chen. Appl. Phys. Lett., **58** (25), 2924 (1991).
[48] G. Abdurakhmanov, G.S. Voxidova, D. Rai. *Modern Physics of Thermoelectric Phenomena — Achievements and Problems*. In New Materials and Devices for Thermoelectric Power Generation (IntechOpen, 2023)
[49] K. Seeger. *Semiconductor Physics* (Springer, Berlin, 2004)
[50] D.K.C. MacDonald. *Thermoelectricity: An Introduction to the Principles* (Dover Publications, Minneola, NY., 2016)
[51] M. Cutler, N.F. Mott. Phys. Rev., **181** (3), 1336 (1969). DOI: 10.1103/PhysRev.181.1336
[52] Г. Абдурахманов, В.И. Шиманский, Б.Л. Оксенгендлер, Б.Е. Умирзаков, А.Н. Уроков. ЖТФ, **91** (2), 281 (2021). [G. Abdurakhmanov, V.I. Shimanski, B. Onsengendler, B. Umirzahov, A.N. Urokov. Tech. Phys., **66** (2), 269 (2021). DOI: 10.1134/S106378422102002X]
[53] G. Abdurakhmanov, A. Dekhkonov, M. Tursunov, D. Tashmukhamedova. Phys. Sci. Intern. J., **27** (6), 5 (2023). DOI: 10.9734/PSIJ/2023/v27i6806
[54] K. Kaur, R. Kumar. Chin. Phys. B, **26** (6), 066401 (2017). DOI: 10.1088/1674-1056/26/6/066401
[55] R. Zosiamliana, Lalrinkima, B. Chettri, G. Abdurakhmanov, M.P. Ghimire, D.P. Rai. RSC Adv., **12**, 12453 (2022). DOI: 10.1039/D2RA01125E