

MASTER

Automatisering van thermokracht- en geleidingsmetingen in het temperatuurgebied van 350 K - 1300 K, voor materialen met en geleidingsvermogen tussen 10^{-9} en 10^2 (ohm cm) $^{-1}$

Kortekaas, C.

Award date:
1984

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Verslag van het afstudeerwerk, verricht in de groep Fysische
Materiaalkunde van de vakgroep Vaste Stoffysica in de periode
van november 1983 tot september 1984.

8481970

Automatisering van thermokracht- en
geleidingsmetingen in het temperatuur-
gebied van 350 K - 1300 K, voor materialen
met een geleidingsvermogen tussen 10^{-9} en
 10^2 (ohm cm)⁻¹

C. Kortekaas

Voor de begeleiding en prettige samenwerking dank ik
prof. dr. F. van der Maesen, dr. ir. V.A.M. Brabers
en vele anderen, met name D. Broemme, W.C. van der
Vleuten en P. Knapen.

augustus 1984

Aan mijn ouders, Louise en Femke

Samenvatting

Voor het realiseren van een geautomatiseerde meetopstelling voor het bepalen van het temperatuursverloop van de Seebeckcoëfficiënt en het geleidingsvermogen van materialen met een soortelijke weerstand van 10^{-2} tot 10^9 Ohm cm, met een nauwkeurigheid kleiner dan 1% is een aanwezige opstelling ingrijpend herzien.

In dit afstudeerverslag zijn de meetmethoden, de ontwikkelde programmatuur, en de toegepaste numerieke methoden beschreven. Aan de hand van een meting van het temperatuursverloop van de Seebeckcoëfficiënt en het geleidingsvermogen van $\text{Ga}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ is de doeltreffendheid van de opstelling onderzocht.

Een bepaling van de Seebeckcoëfficiënt bleek niet goed mogelijk. Het geleidingsvermogen is te berekenen met een nauwkeurigheid van ca. 7,5%. Een uitgebreide foutenanalyse gaf als voornaamste foutenbron de meting van de temperatuur aan.

Daar verdere verbeteringen in het M6800-eurobus-systeem niet praktisch haalbaar bleken, is een nieuwe meetopstelling ontworpen. Met dit systeem, op basis van een Apple IIe microcomputer en een commercieel verkrijgbaar, reeds ontwikkeld data acquisitie systeem (HP4321), is het mogelijk beide materiaaleigenschappen binnen de gewenste nauwkeurigheid te bepalen.

In de laatste hoofdstukken wordt aandacht besteed aan te ontwikkelen programmatuur en algoritmes en aan suggesties ter verbetering van de meting in het algemeen.

Inhoudsopgave

Samenvatting	1
1. Inleiding	4
2. Theoretische temperatuursafhankelijkheid van het geleidingsvermogen en de Seebeckcoëfficiënt	6
3. Het berekenen van S en σ uit de gemeten thermokracht van het kristal	
3.1. De Seebeckcoëfficiënt	9
3.2. Het geleidingsvermogen	11
4. Voorwaarden voor een nauwkeurige bepaling van S en σ	
4.1. De meting van de temperatuur en het temperatuursverschil	12
4.2. De meting van de thermo-EMK van het kristal	15
4.3. De meting van de stroom door het kristal	16
5. De berekening van S en σ	19
6. De implementatie op het M6800 - eurobus systeem	
6.1. De besturing van de ovenopstelling	23
6.2. De meting met behulp van de eurobus-ADC	26
6.3. De verwerking van de opgenomen gegevens	27
7. Resultaten voor het M6800 - eurobus systeem	
7.1. Inleiding	30
7.2. Resultaten en discussie	30
8. Automatisering met een data acquisitie systeem	
8.1. Inleiding	37
8.2. Beschrijving van het systeem	37

9.	Schematische algoritmen voor de programmatuur	
9.1.	De software in het algemeen	39
9.2.	Algoritme voor de instelling van de maximale stroom door het kristal	41
9.3.	Het inlezen van data	42
9.4.	Dataverwerking	43
10.	Discussie	
	Literatuur	45
	Bijlage	

1. Inleiding

In de groep Fysische Materiaalkunde van de vakgroep Vaste Stof-fysica wordt onderzoek verricht naar de magnetische en elek-trische eigenschappen van 3d-overgangsmetaaloxiden.

Belangrijke materialen voor dit onderzoek zijn de ferrospi-nellen (Fe_3O_4 en afgeleiden) waarvan de magnetische ordening, de Verwey overgang en de elektrische eigenschappen worden onderzocht. Voor het onderzoek naar de geleidingsmechanismen van deze stoffen kunnen belangrijke gegevens gevonden worden in het temperatuurs-verloop van de Seebeckcoëfficiënt (S) en het geleidingsvermogen (σ). Voor een gedetailleerd beeld van het verloop van beide materiaal-eigenschappen is, wegens de soms sterke afhankelijkheid van de temperatuur een kleine temperatuurstep noodzakelijk. Door de lange wachttijd tussen twee metingen, in de orde van 30 min., is het meten van het verloop geen plezierig karwei.

Automatisering van deze bepalingen heeft, naast het voorkomen van lange gezichten het voordeel van tijdwinst.

Er kan, doordat er dag en nacht doorgedaan wordt, een preparaat in 1/3 van de tijd doorgemeten worden.

In de groep is reeds enkele jaren geleden een geautomatiseerde opstelling voor het meten van S en σ gebouwd [6].

Deze meetopstelling is in feite nooit uit het ontwikkelstadium gekomen en liet ten aanzien van de betrouwbaarheid van de appara-tuur en de nauwkeurigheid van de resultaten veel te wensen over. Dit en nog later te noemen redenen maakten het noodzakelijk deze opstelling te herzien.

In dit rapport is het afstudeerwerk beschreven om vanuit de aan-wezige geautomatiseerde meetopstelling te komen tot een systeem voor de bepaling van S en σ , met een onnauwkeurigheid kleiner dan 1% voor materialen met een geleidingsvermogen in het gebied van $10^{-9} - 10^{+2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

De overige redenen om de meetopstelling te herzien zijn ten eerste de conversie van de mainframe computer van het Reken-centrum van de T.H. van een Burroughs B7700 naar een B7900, waarna het niet meer mogelijk is ponsbanden, waarop de meetdata opgeslagen werd, in te lezen, zodat een andere manier van data-transport nodig is.

De tweede reden is de ouderdom van het gebruikte data acquisitie systeem (DAS). Tijdens het controleren van de diverse onderdelen bleek dit DAS (type: Solartron LM1604DC) onherstelbaar versleten.

Bij de herziening van de meetopstelling is de microcomputer - op basis van een M6800 microprocessor - uitgebreid met 8 kbytes geheugen zodat de opslagcapaciteit voor data groter is.

Daarnaast is aan de eurocrate een 8 kanaals analoog-digitaal omzetter toegevoegd voor het digitaliseren van de - versterkte - thermo-EMK's. De stroombron van de "oude" opstelling is vervangen door een via een digitaal-analoog omzetter te besturen bron voor stromen tot 10 mA. Deze hardware-matige veranderingen zijn uitgebreid beschreven in het stage rapport: Het M6800 microprocessor-eurobussysteem, toegepast op thermokracht- en geleidingsmetingen [7].

In dit verslag volgen de theoretische achtergronden van de geleidingsmechanismen, de meetmethoden en de toegepaste numerieke methoden voor de ontwikkelde programmatuur. Aan de hand van metingen aan $\text{Ga}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$, een materiaal waarvan de elektrische eigenschappen bekend zijn, wordt gekeken of het systeem aan de gestelde eisen voldoet.

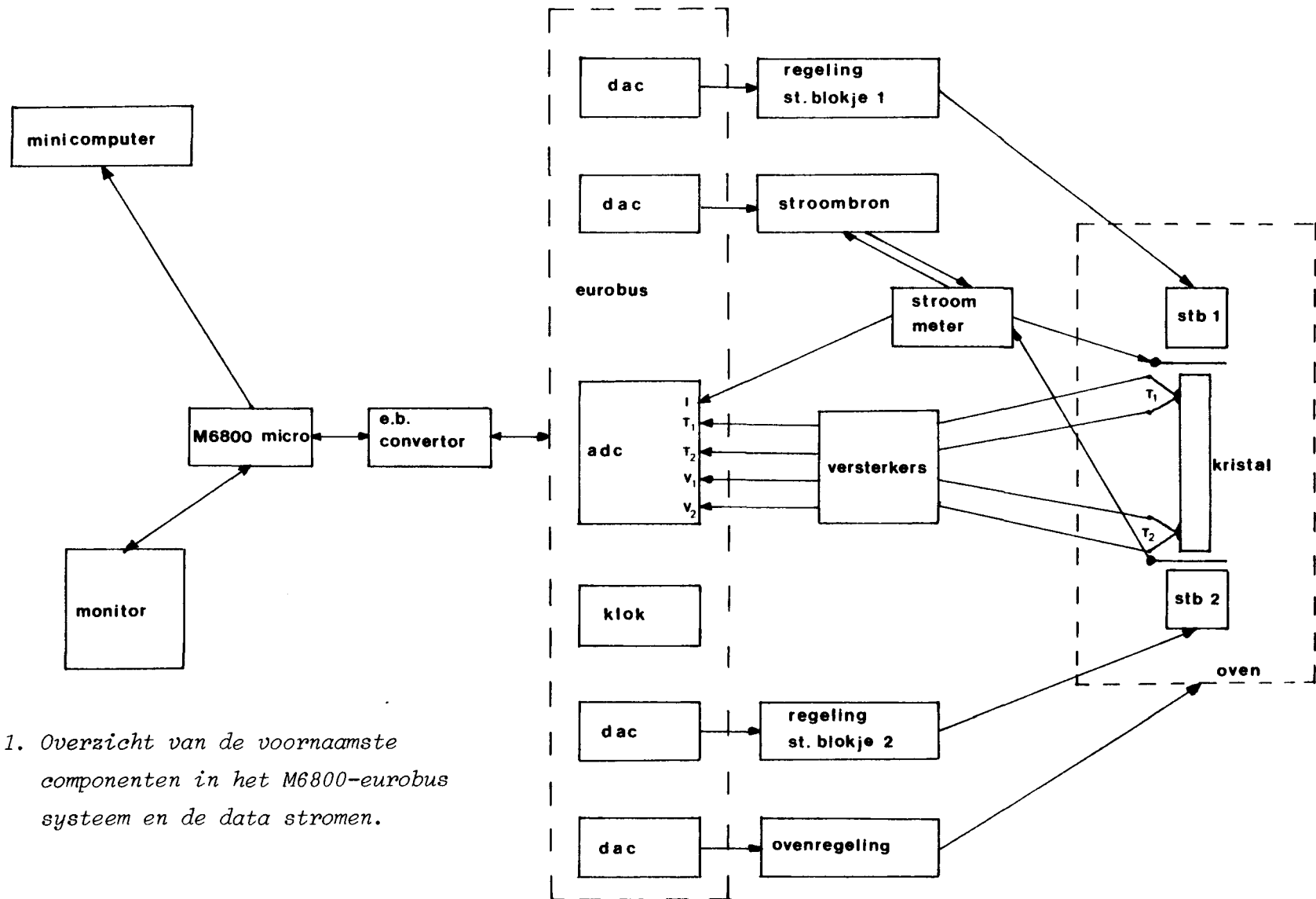


Fig. 1.1. Overzicht van de voornaamste componenten in het M6800-eurobus systeem en de data stromen.

2. Theoretische temperatuursafhankelijkheid van het geleidingsvermogen en de Seebeckcoëfficiënt

Uit het onderzoek naar de geleidingsmechanismen in de 3d-overgangsmetaaloxiden kunnen belangrijke gegevens gevonden worden in het temperatuursverloop van de Seebeckcoëfficiënt en het geleidingsvermogen. Omdat de te ontwikkelen meetopstelling een uitbreiding is van de infrastructuur van dit onderzoek, zullen we in dit hoofdstuk de resultaten voor S en σ voor het banden- en het hoppingmodel summier samenvatten.

In het model van de bandengeleiding zou men door de onvolledig gevulde d-schil van de overgangsmetalen een metallische geleiding verwachten, indien deze schil een band zou vormen. Vanuit dit model is voor de Seebeckcoëfficiënt en het geleidingsvermogen in de relaxatietijd benadering af te leiden [2]:

$$S = \frac{k}{q} \left(\frac{E_F - E_C}{kT} - A \right) \quad (2-1)$$

$$\sigma = nq\mu \quad (2-2)$$

De meeste overgangsmetaaloxiden zijn echter isolatoren of halfgeleiders en vertonen dus een exponentieel met de temperatuur toenemend geleidingsvermogen.

De Boer en Verwey [1] trokken hieruit de conclusie dat de 3d-elektronenniveaux in deze materialen sterk gelokaliseerd zijn. De geleiding vindt dan plaats door elektronen uitwisseling tussen ionen met verschillende valentie. In dit geval spreekt men o.a. van hoppinggeleiding. Met dit model, een chemisch diffusie model, kunnen we door gebruik te maken van de Einstein-relaties afleiden [2] :

$$S = \frac{k}{q} \left(\frac{E_F - E}{kT} \right) \quad (2-3)$$

$$= \frac{N_0 \rho (1 - \rho) q^2 d^2 V_0}{kT} \exp \left\{ \frac{-E_h}{kT} \right\} \quad (2-4)$$

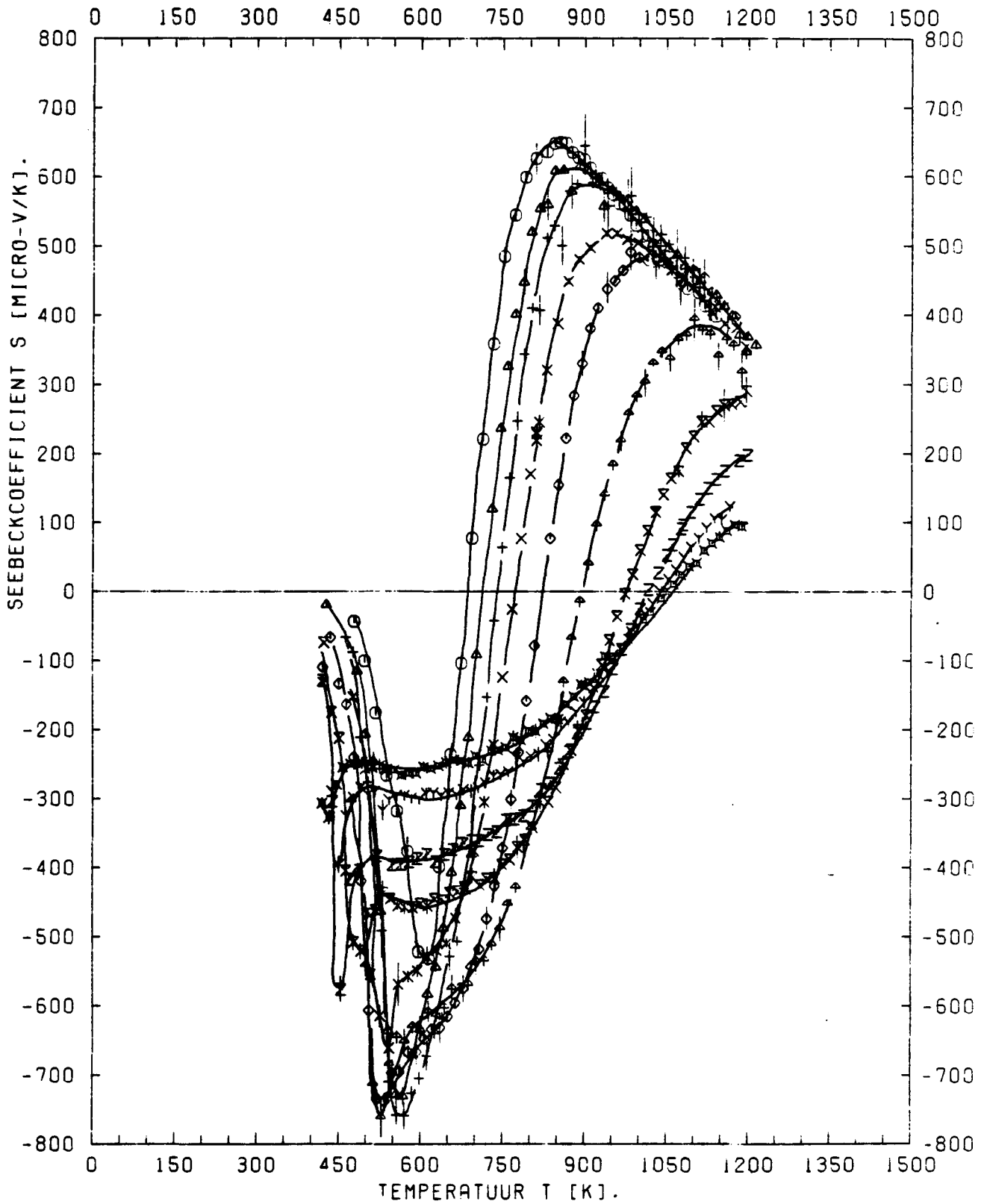
Bij het hoppingmodel zien we dus dat, in tegenstelling met het bandenmodel, het geleidingsvermogen thermisch geactiveerd is. Voor de Seebeckcoëfficiënt is bij hopping de kinetische term $A \approx 0$.

Een indicatie voor het gebruik van het model van hopping- of bandengeleiding is de aktiveringsenergie van de Seebeck-coëfficiënt in vergelijking met die van geleiding.

In de praktijk zal het temperatuursverloop tevens de effecten van een combinatie van n- en p-type geleiding vertonen.

Figuur 2.1 is hier een duidelijk voorbeeld van [8].

Door de soms sterke afhankelijkheid van S van de temperatuur is een kleine stapgrootte bij het opnemen van het verloop gewenst, zodat alle effecten gedetailleerd zichtbaar gemaakt kunnen worden. De eis van een nauwkeurige bepaling van de materiaaleigenschappen volgt uit de kleine verschillen, die soms tussen de preparaten binnen een mengreeks optreden.



Figuur 6.1: De Seebeckcoëfficiënt S als functie van de absolute temperatuur voor de reeks $Ti_xMn_{3-x}O_4$.

3. Het berekenen van S en σ uit de gemeten thermokracht van het kristal

3.1. De Seebeckcoëfficiënt

Bij zowel de thermokracht- als de geleidingsmetingen is het kristal ingeklemd tussen twee stookblokjes (fig 3.1).

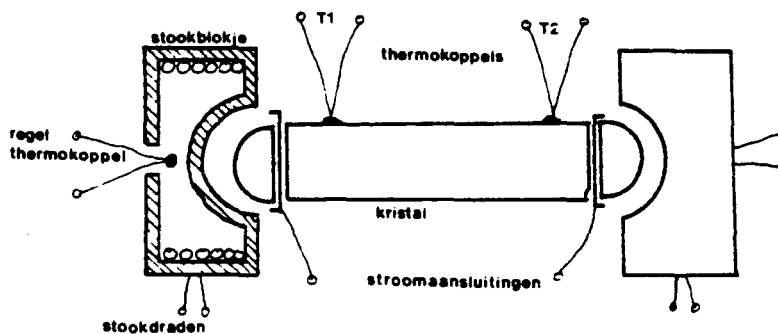
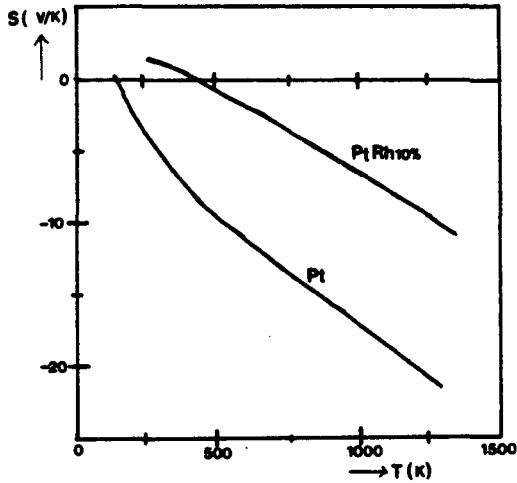


fig 3.1 Aansluitingen op het kristal.

De beide Pt - Pt10%Rh thermokoppels worden met Pt-pasta (Johnson Matthey Metals Limited N 758) op het kristal bevestigd. Deze wijze van bevestigen en de navolgende theorie zijn ontleend aan de handmetingen van S en σ [8].

Voor de thermokrachtmetingen worden bij een constante gemiddelde temperatuur T_m verschillende gradiënten aangelegd. Voor iedere gradiënt meten we de temperaturen op de uiteinden van het kristal en de thermospanningen via de Pt en de Pt10%Rh draden. We verkrijgen de absolute Seebeckcoëfficiënt van het materiaal door de berekende S te corrigeren met de absolute Seebeckcoëfficiënten van Pt en Pt10%Rh (fig 3.2).



Figuur 3.2 : De absolute Seebeck-coëfficiënt van Pt en Pt/10%Rh

We kunnen de thermo-EMK van het kristal opvatten als de som van twee spanningen van de contacten V_1 en V_2 :

$$V_1 = V_{s1} + V(T_m + \frac{1}{2} \Delta T) \quad (3-1)$$

$$V_2 = V_{s2} + V(T_m - \frac{1}{2} \Delta T) \quad (3-2)$$

In deze betrekkingen stellen V_{s1} en V_{s2} konstante stoorspanningen voor. Door beide spanningen in een Taylorreeks om de gemiddelde temperatuur T_m te ontwikkelen en van elkaar af te trekken vinden we :

$$V_1 - V_2 = V_{s1} - V_{s2} + \Delta T \frac{\partial V}{\partial T} + \frac{1}{24} \Delta T^3 \frac{\partial^3 V}{\partial T^3} + \dots \quad (3-3)$$

Substitueren we nu de definitie voor de Seebeckcoëfficiënt bij temperatuur T_m :

$$S = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{T_m} \quad (3-4)$$

dan volgt na differentiatie naar T :

$$\frac{(V_1 - V_2)}{\Delta T} = S(T_m) + \frac{1}{8}(\Delta T)^2 \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} T_m + \dots \quad (3-5)$$

Bepalen we nu S onder verwaarlozing van de termen met ΔT , dan maken we een afbreekfout van de orde 2.

3.2. Het geleidingsvermogen

Het geleidingsvermogen wordt met behulp van de vierpuntsmethode bepaald. Hiertoe worden bij een konstante temperatuur een aantal stromen door het kristal gestuurd en de spanning gemeten via de Pt-draden.

We ontwikkelen de bij een stroom I behorende spanning V(I) in een Taylorreeks rond I=0 :

$$V(I) = V_{si} + I \frac{\partial V}{\partial I} \Big|_0 + I^2 \frac{\partial^2 V}{\partial I^2} \Big|_0 + I^3 \frac{\partial^3 V}{\partial I^3} \Big|_0 + \dots \quad (3-6)$$

V_{si} is weer een konstante stoorspanning. Samen met de analoge ontwikkeling voor V(-I) en met de definitie voor de weerstand $R = (\partial V / \partial I)_{I=0}$ vinden we :

$$\frac{(V(I) - V(-I))}{I} = 2R + I^2 \frac{\partial^2 R}{\partial I^2} + \dots \quad (3-7)$$

We maken dus ook hier een afbreekfout van de orde 2 als we R bepalen uit de helling van de V(I)-V(-I) tegen I grafiek.

4. Voorwaarden voor een nauwkeurige bepaling van S en σ .

4.1. De meting van de temperatuur en het temperatuursverschil.

Zoals al eerder is vermeld meten we de temperaturen van het kristal met behulp van Pt / Pt10%Rh - thermokoppels. Dit zijn de enige thermokoppels die bestand zijn tegen de reducerende of oxiderende milieus bij de hoge temperaturen. Een nadeel van deze koppels is de lage gevoeligheid (zie fig. 4.1, 4.2 en 4.3).

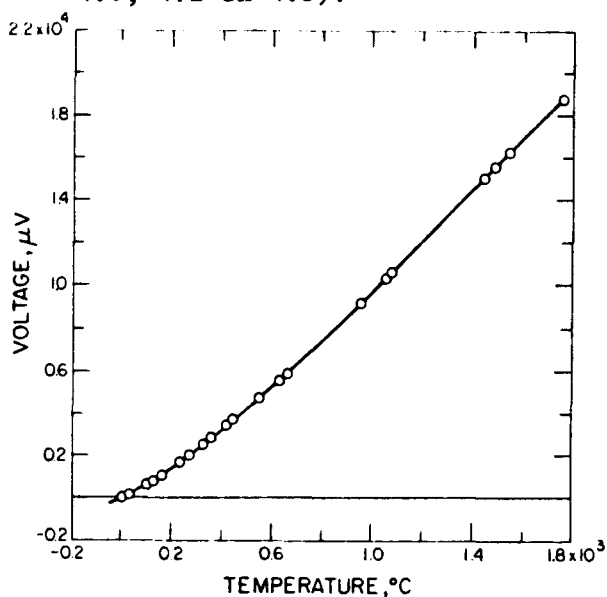


FIG 4.1 *Thermoelectric voltage for Type S thermocouples.*
The circles indicate values at various thermometric fixed points on the IPTS-68.

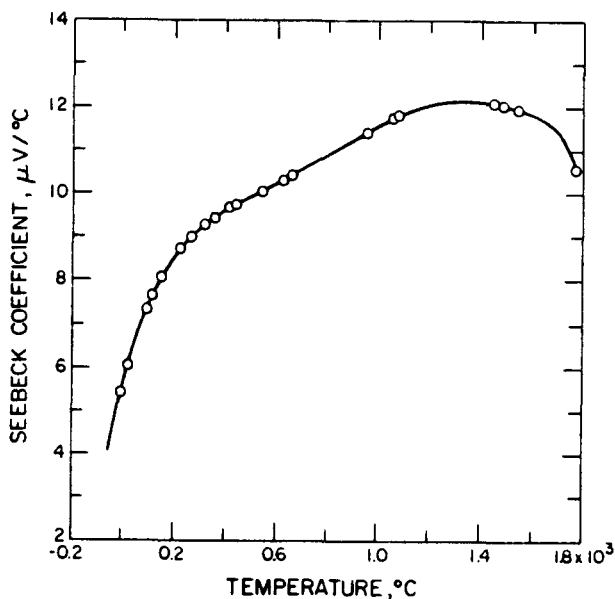


FIG 4.2 *Seebeck coefficient for Type S thermocouples.*
The circles indicate values at various thermometric fixed points on the IPTS-68.

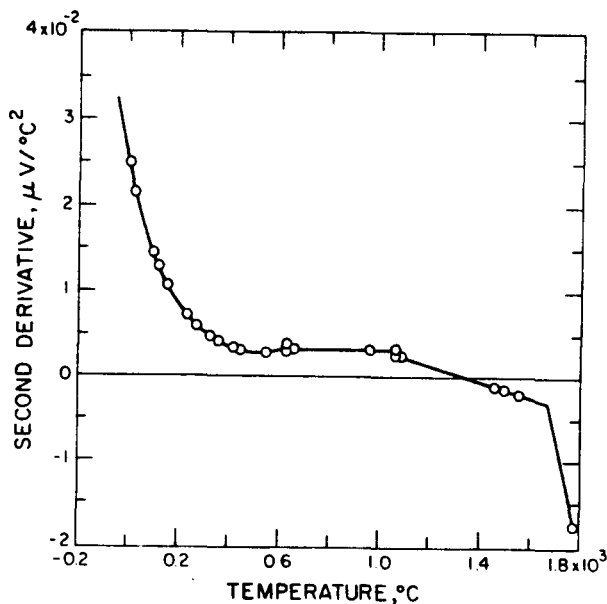


FIG 4.3 *Second derivative of thermoelectric voltage for Type S thermocouples.*
The circles indicate values at various thermometric fixed points on the IPTS-68.

Daar de maximale gradiënt over het kristal in de orde van 10 K ligt, moeten we voor een nauwkeurige bepaling van S dit temperatuursverschil zeker binnen 0,5 K meten.

Over het traject 300 K - 1300 K neemt de gevoeligheid van de thermokoppels toe van 6 $\mu\text{V/K}$ tot 11 $\mu\text{V/K}$.

Het temperatuursverschil wordt berekend uit het verschil van de temperaturen T_1 en T_2 , zodat deze tot op 0,25 K bepaald dienen te worden. Bij de laagste gevoeligheid betekent dit dat de meting van de thermo - EMK van de thermokoppels een onnauwkeurigheid van 1,5 μV mogen hebben.

Voor de berekening van de temperatuur uit de spanning van de thermokoppels maken we gebruik van twee polynomen [3] :

- voor $300 \text{ K} \leq T < 904,74 \text{ K}$

$$a_i T^i \quad \text{met } a_1 = 5,39958 \\ a_2 = 1,25198 \cdot 10^{-2} \\ a_3 = -2,24482 \cdot 10^{-5} \\ a_4 = 2,84522 \cdot 10^{-8} \\ a_5 = -2,24406 \cdot 10^{-11} \\ a_6 = 8,50542 \cdot 10^{-15}$$

- voor $904,74 \text{ K} \leq T \leq 1300 \text{ K}$

$$b_i T^i \quad \text{met } b_0 = -2,98245 \cdot 10^2 \\ b_1 = 8,32755 \\ b_2 = 1,64539 \cdot 10^{-3}$$

Als we er nu voor zorgen dat de fout in het berekenen van de temperatuur met behulp van deze polynomen veel kleiner is dan de fout in het meten van de thermospanning en de variaties in deze spanning voor verschillende thermokoppels onderling dan kunnen we deze verwaarlozen. Om dit te bereiken maken we gebruik van de iteratie methode van Newton [5] voor het oplossen van de vergelijking :

$$V(T) = \sum a_n T^n \quad (4-1)$$

Herschrijven we deze betrekking in de vorm $F(T) = 0$ en ontwikkelen we $F(T)$ in een Taylorreeks rond T_{n-1} dan volgt onder

verwaarlozing van alle tweede - en hogere orde termen :

$$T_n = T_{n-1} - F(T_{n-1})/F'(T_{n-1}) \quad \left\{ = f(T_{n-1}) \right\} \quad (4-2)$$

Meetkundig betekent 4-2 dat in het punt $T_{n-1}, F(T_{n-1})$ de raaklijn aan de kromme $y = F(T)$ getrokken wordt (zie fig. 4.4).

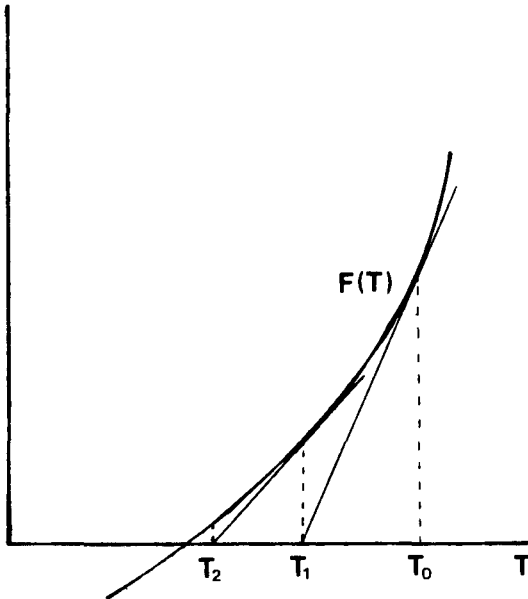


fig 4.4

De iteratiemethode van Newton

Het snijpunt nemen we als nieuwe waarde voor T.

We zullen nu de kwaliteit van deze iteratie methode beschouwen.

Stel α is de exacte oplossing van $F(T) = 0$, dan is :

$$f'(\alpha) = 1 - \left\{ \frac{F'(\alpha)}{F'(\alpha)} - \frac{F(\alpha) \cdot F''(\alpha)}{F'(\alpha)^2} \right\} = 0 \quad (4-3)$$

en

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{T_n - \alpha}{(T_{n-1} - \alpha)^2} = \frac{F''(\alpha)}{2 \cdot F'(\alpha)} \quad (4-4)$$

Met andere woorden, het proces convergeert lokaal (4-3) en wel kwadratisch (4-4).

De conditie van de methode, de mate waarin fouten in de invoer-variabelen zich voortplanten wordt bepaald door de faktor

$1/(1-f'(\alpha))$. De relatieve fouten planten zich dus één op één voort.

De numerieke stabiliteit van het succesieve substitutieproces wordt gegeven door :

$$\bar{T}_n - T_n \leq \frac{1 - L^n}{1 - L} \delta \quad (4-5)$$

Deze betrekking karakteriseert de invloed van afrondfouten, gemaakt door de computer op de uitkomst van het iteratie proces. \bar{T}_n is de waarde voor T_n als er zonder fouten gerekend zou worden. Daar $L = f'(\alpha)$ zien we dat T_n en T_{n-1} niet willekeurig ver uit elkaar kunnen raken. Het proces is dus numeriek stabiel.

In de praktijk kunnen we een schatting voor de fout in T maken met behulp van de formule :

$$T_n - \alpha \leq \frac{f'(T_n) \cdot (T_n - T_{n-1}) + \delta}{1 - f'(T_n)} \quad (4-6)$$

Hierin is δ de afrondfout in de functiewaarde $F(T_n)$. Als we er voor zorgen dat de fout in $T < 0,01$ dan heeft deze geen invloed op het eindresultaat.

Wegens de lokale convergentie van het iteratieproces moeten we, willen we het aantal iteraties beperken, een startwaarde kiezen, die dicht bij α ligt. Nemen we in ons geval als startwaarde $T_0 = V(T_0)/10$ dan bereiken we na ongeveer 4 slagen de gewenste nauwkeurigheid.

4.2. De meting van de thermo-EMK van het kristal

Voor de meting van de thermospanning van het kristal zijn een tweetal punten van belang. Het eerste volgt rechtstreeks uit de wens materialen met een geleidingsvermogen van $10^{-9} \text{ (ohm cm)}^{-1}$ door te kunnen meten. Voor een "stroomloze" meting van de EMK moet de ingangsimpedantie van de meter een faktor 100 hoger liggen (10^{10} Ohm).

Bij kleine temperatuursverschillen over het kristal moet de spanning voldoende nauwkeurig gemeten kunnen worden.

Voor materialen met een kleine Seebeckcoëfficiënt (ca $10 \mu\text{V/K}$) en een verschil in temperatuur van 0,5 K (wat in de orde ligt van de nauwkeurigheid van ΔT) dient de meter de EMK nog met redelijke betrouwbaarheid aan te wijzen.

De resolutie van de meter moet dus zeker $1 \mu\text{V}$ of kleiner zijn. De instabiliteit en de temperatuursdrift van de meter mogen samen niet meer dan 2 à 3 maal de resolutie overschreiden in verband met de wachttijd tussen twee metingen bij dezelfde gemiddelde temperatuur.

4.3. De meting van de stroom door het kristal

Voor het sturen van een stroom door het kristal is een bron ontwikkeld waarbij de grootte van de uitgangsstroom afhankelijk is van de ingangsspanning. Voor de sturing van de bron gebruiken we een eurobus-DAC ($\pm 5 \text{ V}$ over 12 bits). Aan de hand van het elektrisch schema (fig. 4.5) zullen we het principe en de dimensionering van deze schakeling bespreken.

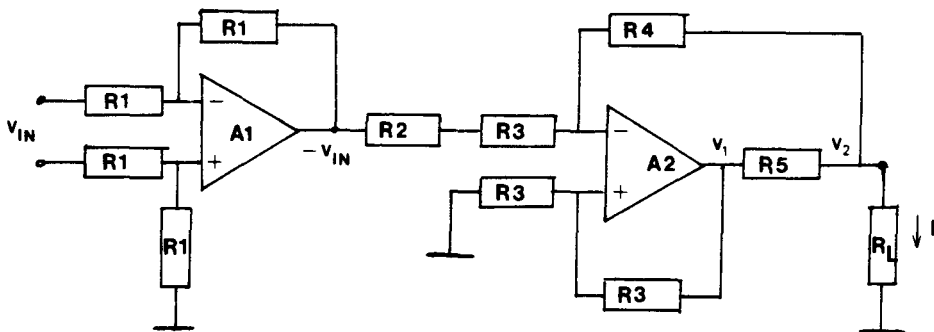


fig. 4.5 Elektronisch schema van de stroombron
 $R_3 = 2.R_4$: $R_2 = 2.R_5$: $R_L = \text{kristalweerstand}$

De eerste trap in de schakeling wordt gevormd door operationele versterker A1, die met de weerstanden R_1 een bufferversterker vormt. Deze trap zorgt voor de scheiding van de common van het besturingsdeel van de opstelling en de aarde van het kristal - de meetaarde - en inverteert het ingangssignaal.

Vanaf $-V_{in}$ in het schema volgt de eigenlijke stroombron. Kort gezegd komt het er op neer dat de lineaire versterker A2, door stroom tegenkoppeling, er voor zorgt dat de spanning over R_5 gelijk is aan $+\frac{1}{2} V_{in}$ zodat voor de stroom door R_L - het kristal - geldt :

$$I = (V_1 - V_2)/R_5 = V_{in}/2.R_5 \quad (4-7)$$

De spanningen V_1 en V_2 voldoen aan :

$$V_1 = IR_5 + V_2 = I(R_5 + R_L) \quad (4-8)$$

$$V_2 = IR_L = V_{in} R_L / 2.R_5 \quad (4-9)$$

Met deze formules zullen we de schakeling gaan dimensioneren door uit te gaan van de twee uiterste waarden van R_L : $10^{-1}\Omega$ en $10^8\Omega$.

Voor een belasting van $10^{-1}\Omega$ moet de bron voldoende stroom kunnen leveren om een nauwkeurig te meten spanning te verkrijgen. De dissipatie van het kristal mag echter niet groter zijn dan 10^{-5} Watt om verstoring van de kristaltemperatuur te voorkomen. Voor deze weerstand is hiermee de stroom beperkt tot 10 mA, wat dus de grootste stroom is die de bron moet kunnen leveren. De waarden van R_5 , V_1 en V_2 zijn dan, voor een ingangsspanning van 5 V respectievelijk 250Ω , 2,501 V en 1 mV. Met de in de vorige paragraaf besproken spanningsmeting is deze 1 mV nauwkeurig te meten.

Voor het andere uiterste van de belasting ($10^8\Omega$) is niet het gedissipeerde vermogen maar de maximaal te leveren spanning van de bron bepalend. Bij de tegenwoordige lineaire IC's is de uitgangsspanning, bij ± 15 V voedingsspanning, begrensd op ± 13 V, wat tevens de begrenzing is voor V_2 daar $R_L \gg R_5$. Door de geometrie van de spanningskontakten is de maximale spanning hierover ongeveer 10 V.

Bij een kristal met een weerstand van $10^8 \Omega$ loopt dan een stroom van 100 nA. Voor het uitvoeren van een regressiemeting moet deze stroom nog te verdelen zijn in stappen van 50 nA. Om dit nog betrouwbaar in te stellen met de 12-bits DAC is een resolutie van 2,5 nA voor de stroombron gewenst. Het bereik van de bron komt hiermee op 10 μ A ($R_5 = 250$ k). De te gebruiken stroommeter moet de stromen van 50 en 100 nA nauwkeurig kunnen meten, hetgeen een minimum resolutie van 1 nA betekent.

De voorbeelden geven aan dat we met een stroombron en een meter met één bereik (7 decaden) niet het hele gebied van kristalweerstand kunnen bestrijken. Nemen we echter een combinatie van bron en meter waarvan de bereiken op elkaar zijn afgestemd, dan is de stroom voor een weerstandsgebied van 3 decaden te bepalen binnen 2%. Voor de Keithley 717 multimeter is de combinatie in tabel 4.1 uitgewerkt.

Tijdens de meting van het geleidingsvermogen wordt softwarematig de meest gunstige stroom ingesteld, die nog aan de dissipatie- en de spanningsvoorwaarde voldoet.

tabel 4.1 Instelling en weerstandsbereik van de stroombron-multimeter combinatie

stroombron		multimeter		kristalweerstand
bereik	resolutie	bereik	resolutie	(Ohm)
10 mA	2,5 μ A	10 mA	1 μ A	$10^{-1} - 10^2$
1 mA	250 nA	1 mA	100 nA	$10^1 - 10^4$
100 μ A	25 nA	100 μ A	10 nA	$10^3 - 10^6$
10 μ A	2,5 nA	10 μ A	1 nA	$10^5 - 10^8$

5. De berekeningen van S en σ

In hoofdstuk 3 is afgeleid dat, voor beide materiaalgrootheden, de helling in de betreffende grafieken moet worden bepaald. Numeriek kunnen we dit doen door een lineaire regressie methode toe te passen.

De op te lossen vergelijkingen voor S en σ zijn te schrijven als:

$$- V = S \cdot \Delta T + V_s \quad \text{waarin } V = (V_1 - V_2) \quad (5-1)$$

V_s = stoorspanning

$$- V = 2R \cdot I + V_s \quad \text{waarin } V = V(I) - V(-I) \quad (5-2)$$

V_s = stoorspanning

Voor m waarnemingen leidt dit tot de stelsels:

$$\begin{pmatrix} 1 & T_1 \\ 1 & T_2 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & T_m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_s \\ S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ \vdots \\ V_m \end{pmatrix} \quad \text{en} \quad (5-3)$$

$$\begin{pmatrix} 1 & I_1 \\ 1 & I_2 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & I_m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_s \\ 2R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ \vdots \\ V_m \end{pmatrix} \quad (5-4)$$

In het algemeen hebben we dus een $n \times m$ stelsel: $A\underline{x} = \underline{b}$.

Volgens de methode der kleinste kwadraten zouden we op moeten lossen:

$$Q(\underline{x}) = \|\underline{b} - A\underline{x}\|^2 = \left(b_i - \sum_{j=1}^n A_{1j} x_j \right)^2 \quad (5-5)$$

Minimaliseren geeft (grad $Q(\underline{x})=0$):

$$A^T(\underline{b} - A\underline{x}) = 0 \quad (5-6)$$

$$\text{met als oplossing: } \underline{x} = (A^T A)^{-1} A^T \underline{b} \quad (5-7)$$

Dit is een eenvoudige maar niet ideale oplossing.

De numerieke stabiliteit van dit stelsel is niet groot.

Het conditiegetal van dit stelsel, uitgedrukt in het conditiegetal van de oorspronkelijke matrix A is $C(A)^2$.

Om het stelsel numeriek stabiel op te lossen gebruiken we de Householder-transformaties [4].

Het zou prettig zijn als we een orthonormale matrix Q zouden kunnen vinden, waarvoor geldt:

$$QA = R \quad \text{met} \quad R = \begin{pmatrix} R_{11} & \dots & R_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \emptyset & \dots & R_{nn} \\ \emptyset & \dots & \emptyset \\ \vdots & & \vdots \\ \emptyset & \dots & \emptyset \end{pmatrix} = \begin{Bmatrix} R_1 \\ \emptyset \end{Bmatrix} \quad (5-8)$$

R_1 is dus een bovendriehoeksmatrix.

De voordelen van deze methode volgen uit:

$$QA\underline{x} = Q\underline{b} = R\underline{x} = R_1\underline{x}$$

met $Q\underline{b} = \underline{c} = \begin{Bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{Bmatrix}$ volgt:

$$R_1\underline{x} = \underline{c}_1 \quad (5-9)$$

Wat we overhouden is een lineair driehoekig stelsel wat met terugsubstitutie eenvoudig is op te lossen.

Voor het conditiegetal betekent het:

$$\| \underline{Ax} \| = \| QA\underline{x} \| = \| R\underline{x} \| = \| R_1\underline{x} \| \quad (5-10)$$

Wegens orthonormaliteit van Q : $\| Q\underline{x} \| = \| \underline{x} \|$; $C(A) = C(R_1)$ zodat geen kwadratering van het conditiegetal optreedt.

Dat $R_1\underline{x} = \underline{c}_1$ de oplossing is van het kleinste kwadratenprobleem kunnen we inzien door:

$$\begin{aligned} \| \underline{b} - A\underline{x} \|^2 &= \| Q(\underline{b} - A\underline{x}) \|^2 = \| \underline{c} - R\underline{x} \|^2 = \\ &= \| \underline{c}_1 - R_1\underline{x} \|^2 + \| \underline{c}_2 \|^2 \end{aligned} \quad (5-11)$$

en dit is minimaal als $R_1\underline{x} = \underline{c}_1$.

Aldoende hebben we nu ook meteen het residu gevonden:

$$\|e_2\| = \left(\sum_{i=n+1}^m c_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-12)$$

Voor deze methode is de relatieve fout in de oplossing \underline{x} te schrijven als:

$$\frac{\|\delta x\|}{\|x\|} = \left(\frac{\|r\|}{\|A\| \cdot \|x\|} C(A) + 1 \right) C(A) \frac{\|\delta A\|}{\|A\|} + C(A) \frac{\|\delta b\|}{\|b\|} \quad (5-13)$$

Waarin r : residu

δA : onnauwk. in A

δb : onnauwk. in b.

Dit algoritme is numeriek stabiel als de relatieve fout niet essentieel groter is dan $K \cdot (mn^2 - n^3/3)\eta$.

Hierin is K. in de orde van het aantal elementen van de $n \times n$ matrix A. $(mn^2 - n^3/3)\eta$ is de onvermijdbare fout van het proces (η = machine nauwkeurigheid).

Rest nog het vinden van de orthonormale matrix Q.

Stel \underline{u} is een m-vector waarvoor geldt:

$$(\underline{u}^T \cdot \underline{u}) = \|\underline{u}\|^2 = 1 \quad (5-14)$$

Met deze \underline{u} definiëren we een matrix P :

$$P = I - 2 \underline{u} \underline{u}^T \quad (5-15)$$

ofwel

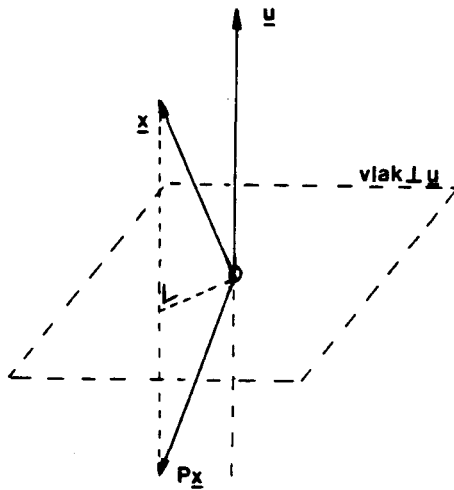
$$P\underline{x} = \underline{x} - 2\underline{u}(\underline{u}^T \cdot \underline{x})$$

P is een spiegeling door een vlak $\perp \underline{u}$ en is symmetrisch en orthogonaal (fig. 5.1).

Als we nu bedenken dat de driehoeksmatrix R een eerste kolom heeft met slechts R_{11} ongelijk aan nul, dan zoeken we dus een vector \underline{v} zodanig dat voor een willekeurige vector \underline{y} geldt:

$$P\underline{v} = \alpha \underline{e}_1 \quad \underline{e}_1 : 1^e \text{ eenheidsvector} \quad (5-16)$$

Nu geldt zeker: $\|\alpha \underline{e}_1\|^2 = \alpha^2 = \|P\underline{v}\|^2 = \|\underline{v}\|^2$



$$P_{ij} = \delta_{ij} - 2u_i u_j$$

$$PP^T = P^2 = I : \|P\underline{x}\| = \|\underline{x}\|$$

fig 5.1: De spiegeling van de vektor \underline{x} door de matrix P.

Herschrijven we P in

$$P = I - \beta^{-1} \underline{w} \underline{w}^T \quad \beta = \frac{1}{2} \underline{w} \underline{w}^T \quad (5-17)$$

dan volgt voor \underline{w} en β :

$$\begin{aligned} \alpha \underline{e}_1 &= P\underline{v} = \underline{v} - (\beta^{-1} \underline{w}^T \underline{v}) \underline{w} \\ \underline{w} &= \underline{v} - \alpha \underline{e}_1 \quad \text{en} \quad \beta = \underline{w}^T \underline{v} = -\alpha w_1 \end{aligned} \quad (5-18)$$

Hiermee is \underline{u} en dus P_1 voor het omzetten van de eerste kolom bekend.

Voor de volgende kolommen van R kunnen we eisen dat:

$$P_k \underline{v} = \begin{Bmatrix} v_1 \\ \alpha \underline{e}_k \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} v_1 \\ \emptyset \end{Bmatrix} + \alpha \underline{e}_k \quad \underline{e}_k : k^e \text{ eenheidsvector} \quad (5-19)$$

dit geeft voor: $\alpha = \pm \underline{v}$

$$\underline{w} = \begin{Bmatrix} 0 \\ \underline{v} - \alpha \underline{e}_k \end{Bmatrix} \quad (5-20)$$

$$\beta = -\alpha w_k = -\alpha(v_k - \alpha)$$

Op deze manier kunnen we een $m \times n$ matrix A transformeren naar

R met:

$$P_n P_{n-1} \dots P_1 A = R \quad (5-21)$$

De orthonormale matrix Q wordt gevormd door het matrix produkt

$$P_n \dots P_1.$$

Deze n P-matrices zijn de Householder-transformaties.

6. De implementatie op het M6800 - eurobus systeem

6.1. De besturing van de ovenopstelling

De besturing van de oven en de stookblokjes en het opnemen van de data gebeurt met de M6800 - microcomputer en een eurobussysteem [6,7]. Het eurobussysteem bestaat uit een aantal vanuit de microcomputer te commanderen interfaces zoals 12-bits digitaal-analoog omzeters (DAC's) voor het leveren van referentiespanningen, 12-bits analoog-digitaal omzeters (ADC's) om analoge signalen in te lezen, multiplexers en een klok.

Voor het verzamelen van geleidings- en thermokrachtdata is een programma geschreven dat de meetgegevens opslaat in het geheugen van de M6800 - microcomputer.

In het begin van FMPROG/B/THERGEL/HOGETEMPERATUUR (zie fig. 6.1) specificeren we de meetcyclus door het invoeren van de begin- en eindtemperatuur, de maximale gradiënt bij kamertemperatuur, het verschil van oven- en gemiddelde temperatuur van het kristal bij de begin- en eindtemperatuur, de wachttijden, het aantal bemonsteringen en bij geleidingsmetingen het aantal stromen. Hiermee berekent het programma per meetpunt indien nodig de actuele waarden voor de gemiddelde kristaltemperatuur, de gradiënt, de oventemperatuur en de wachttijd voordat de meetdata opgenomen mag worden in verband het stabiliseren van de temperaturen.

Om meet- en regeltechnische redenen is de maximale gradiënt en de oventemperatuur afhankelijk gemaakt van de gemiddelde temperatuur T van het kristal.

$$G_{\max} = G_{300} \quad 300 \text{ K} \leq T < 400 \text{ K} \quad (6-1)$$

$$G_{\max} = \left(\frac{5}{8} + \frac{3}{128} \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right) G_{300} \quad T \geq 400 \text{ K} \quad (6-2)$$

$$T_{\text{oven}} = T - \left(T_B + \frac{(T - T_B)}{(T_E - T_B)} \cdot (\Delta T_E - \Delta T_B) \right) \quad (6-3)$$

waarin : G_{\max} = maximale gradiënt bij T (K)
 G_{300} = maximale gradiënt bij 300 K (K)
 T_{oven} = oventemperatuur (K)
 T_B, T_E = begin- en eindtemperatuur van de cyclus (K)
 $\Delta T_B, \Delta T_E$ = verschil $T - T_{\text{oven}}$ bij begin- en eind-
 temperatuur (K)

Nadat de aktuele gegevens in de eurobus zijn geladen en de wachttijd is verstreken worden de data ingelezen.

Voor geleidingsmetingen, bij de kleinste gradiënt als in dezelfde cyclus ook thermokracht wordt opgenomen, is de maximaal toelaatbare stroom begrensd. Bepalend hiervoor zijn het gedissipeerde vermogen van het kristal ($\leq 10^{-5}$ Watt) en de spanning over het kristal (≤ 10 mV). Bij elke gemiddelde temperatuur zoekt een algoritme de grootste stroom die nog toegelaten mag worden.

Elk meetgegeven wordt een aantal maal bemonsterd en het gemiddelde in het geheugen opgeslagen. Als alle meetpunten zijn afgewerkt is er de mogelijkheid de cyclus in omgekeerde volgorde uit te voeren. De geheugencapaciteit van de micro is voldoende voor ca. 80 temperatuurstappen waarbij telkens 5 gradiënten en 5 stromen ingesteld worden.

Aan het einde van het programma worden de voedingsbronnen van de oven, stookblokjes en regelingen uitgeschakeld en wordt verbinding gemaakt met de minicomputer van de vakgroep Vaste Stoffysica voor het "oversturen" van de opgeslagen data.

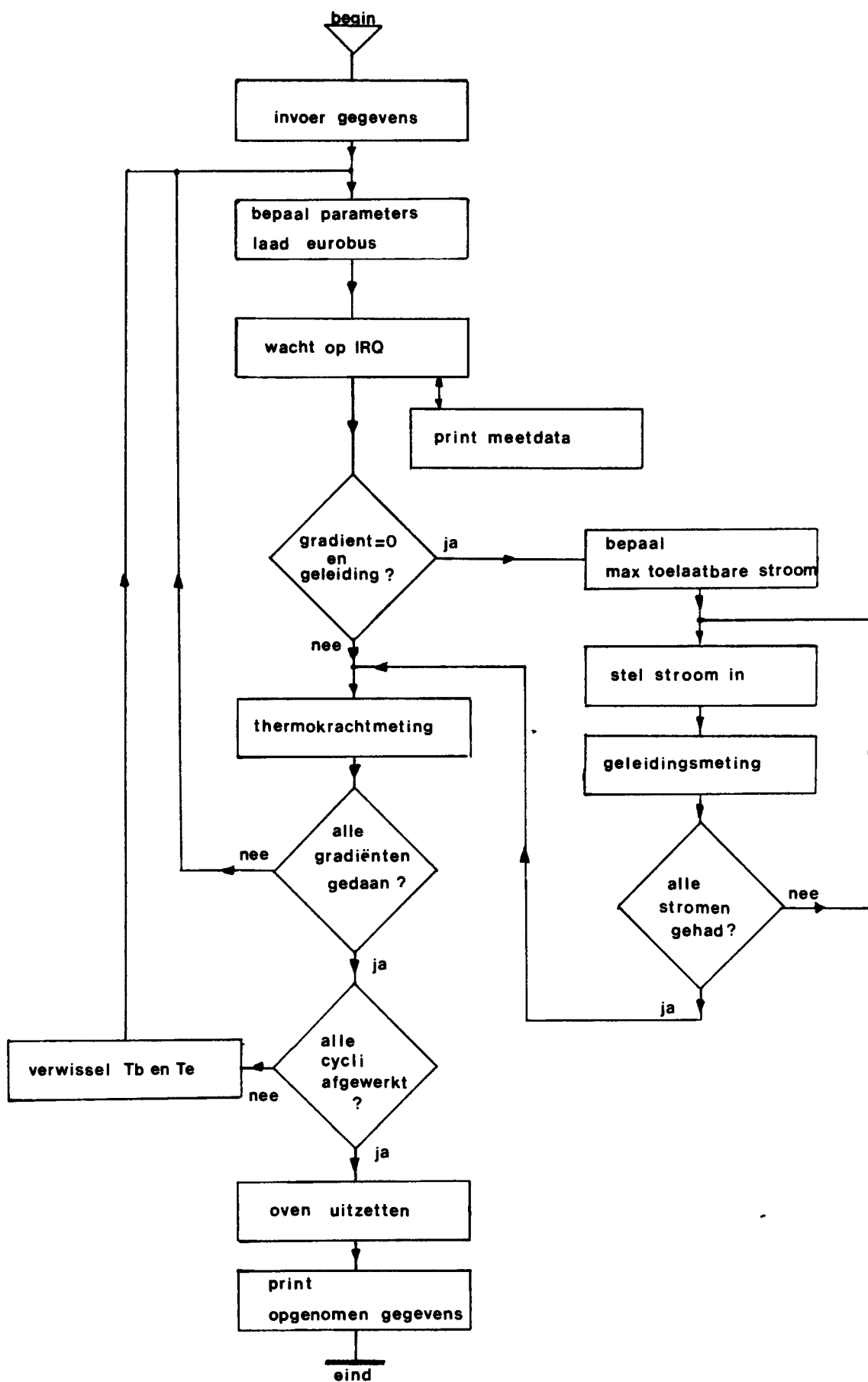


fig 6.1 Stroomschema FMProg / B / THERGEL / HOGETEMPERATUUR

6.2. De meting met behulp van de eurobus-ADC

Voor het meten van de thermo-EMK's van het kristal en de thermokoppels maken we gebruik van een versterkercombinatie en de analoog-digitaal omzeters van de eurobus (fig. 6.2).

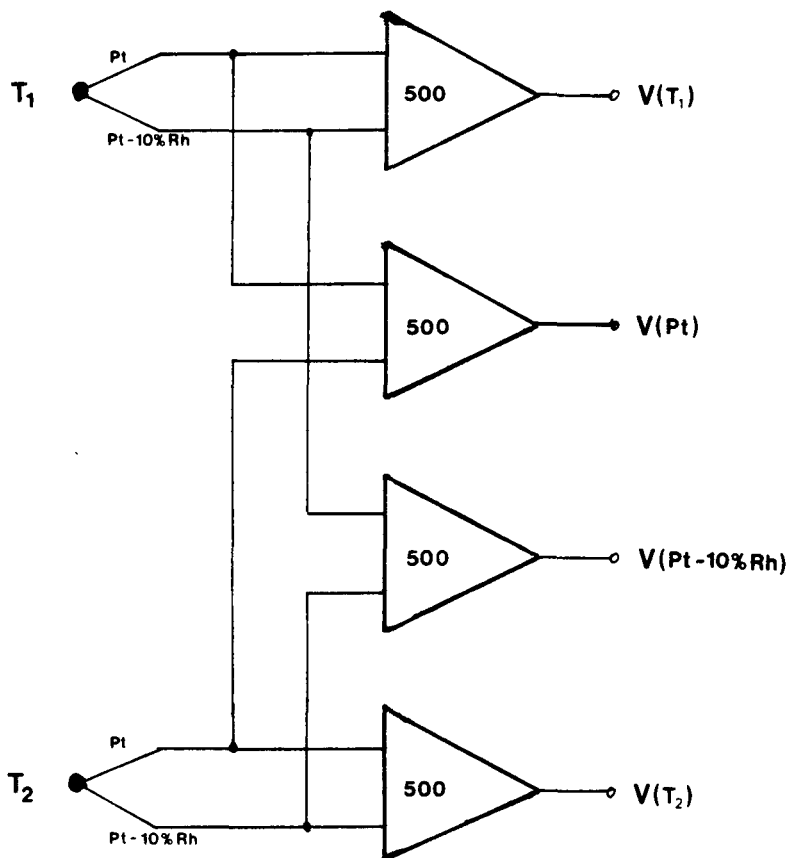


fig 6.2
Versterkercombinatie

De versterkingsfaktor van de versterkers is 500 terwijl het bereik van de ADC's loopt van -5 to 5 Volt over 12 bits. Uitgedrukt in spanning op het kristal betekent dit een resolutie van $5 \mu V$. Met deze combinatie kunnen we de temperatuur met een onnauwkeurigheid van 0,5 to 1 K bepalen. De stroom door het kristal meten we met een Keithley 717 multimeter waarvan de analoge uitgang verbonden is met de ADC. In het 10 mA bereik van de meter heeft de combinatie een resolutie van $25 \mu A$.

De nauwkeurigheid zoals gespecificeert in hoofdstuk 4 is met dit systeem niet haalbaar zodat we mogen verwachten dat er meer spreiding in de resultaten te zien zal zijn.

Op grond van de eigenschappen van het M6800-eurobus systeem schatten we de spreiding in de uitkomsten voor S en σ op ongeveer 5%. Het is niet eenvoudig mogelijk een nauwkeurige schatting te maken daar de spreidingen in de uitkomsten van S en σ afhangen van de numerieke waarden van de kleinste kwadraten aanpassing. Verder is geen rekening gehouden met storende invloeden als ruis en kontaktweerstand.

6.3. De verwerking van de opgenomen gegevens

Omdat de geheugenruimte van de M6800-microcomputer voor 75% in gebruik is voor de opslag van data zijn de programma's voor het berekenen van de Seebeckcoëfficiënt en het geleidingsvermogen uitgevoerd op de minicomputer van de vakgroep Vaste Stoffysica (Eclipse S120). De voordelen van deze situatie zijn :

- de aanwezigheid van standaardprogrammatuur
- permanente opslag van data op floppy disk
- de mogelijkheid van het maken van grafieken
- gebruikersvriendelijkheid van de minicomputer

op de mini is een systeem van programma's gerealiseerd voor de verwerking van de meetdata (fig. 6.3). Het geheel is gecompleteerd met een aantal algemene programma's, die nuttig zijn voor het gebruik van hetzij de mini hetzij de ovenopstelling en de microcomputer.

De controle over de programma's van de mini ligt bij FMABEGIN.CI, een masterprogramma dat door een vraag en antwoord spel het gewenste programma start. Door deze constructie hoeft de

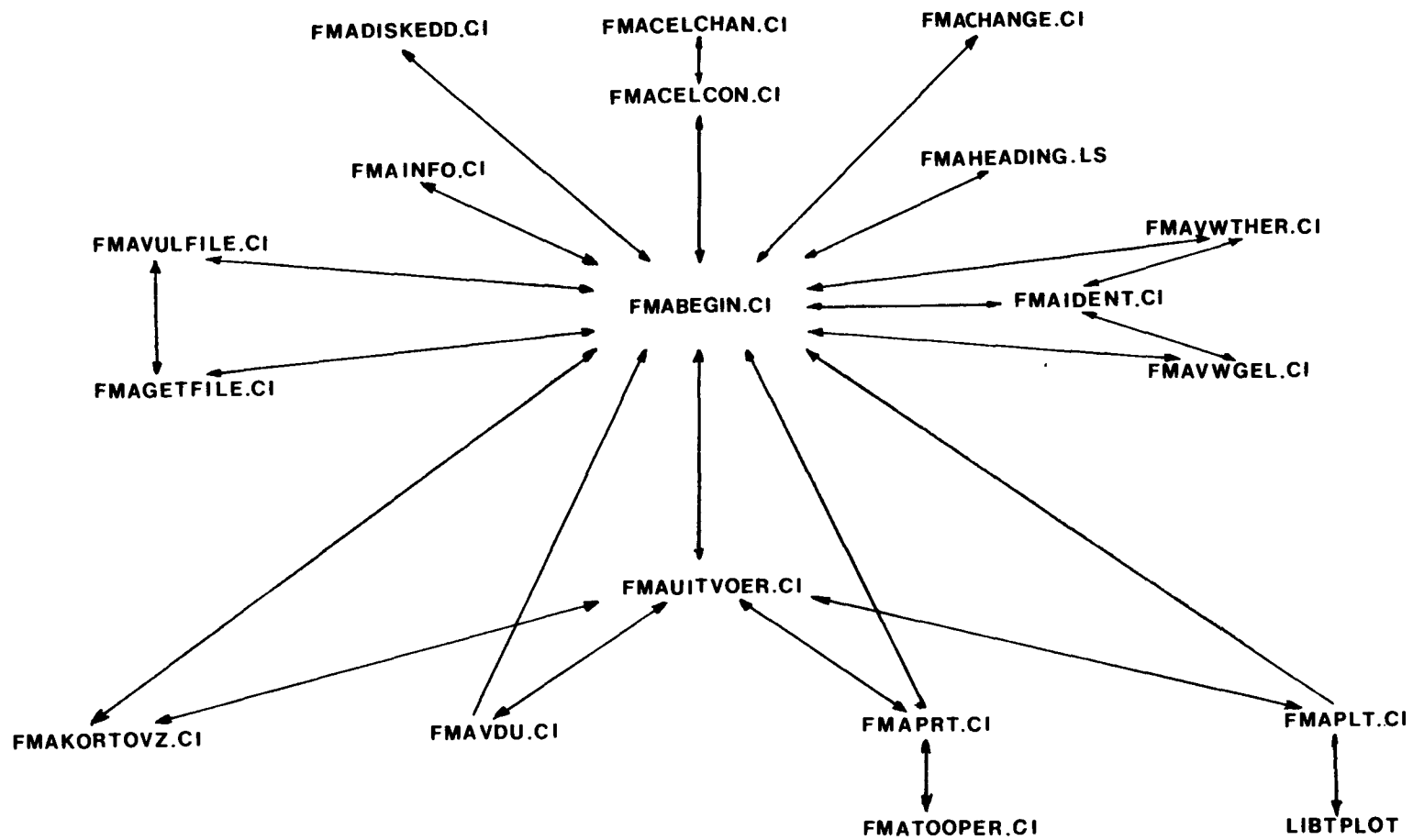


fig 6.3 Programma systeem FMAT op de Eclipse S 120

gebruiker geen gedetailleerde kennis te bezitten over de interne structuur van de programmatuur en de in- en uitvoerfiles.

De verwerking van de gegevens begint met het vullen van de invoerfile voor de berekeningsprogramma's. Dit kan via de M6800-microcomputer (FMPROG/B/THERGEL/HOGETEMPERATUUR en FMAGETFILE.CI) of met de hand gebeuren (FMAVULFILE.CI).

Aan de hand van de code voor het type data kunnen dan de materiaaleigenschappen, hun standaard deviatie en de proces gegevens berekend worden. Deze getallen komen samen met een identificatie (FMAIDENT.CI) in een uitvoerfile.

Deze identificatie - structuurformule, batchnummer van het materiaal en wat en hoe er is gemeten - is belangrijk voor de permanente opslag op floppy disk. Maar ook de uitvoerprogramma's maken gebruik van de codes. De resultaten van de metingen kunnen op verscheidene manieren, op scherm of printer gepresenteerd worden. In een uitgebreide versie waarbij, naast de temperatuur en de berekende grootte, de standaard deviaties, het reidue van de aanpassing en het conditiegetal gegeven worden en in een verkorte versie voor T, S of σ en de nauwkeurigheid van beide.

Met behulp van FMAPLT.CI en LIBTPLOT of LIBDISPLAY kunnen grafieken van de resultaten op respectievelijk papier en video-scherm getekend worden. In bijlage I zijn de beschikbare programma's en hun in- en uitvoerfiles op een rijtje gezet.

7. Resultaten voor het M6800-eurobus systeem

7.1. Inleiding

Door middel van metingen aan $\text{Ga}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ hopen we een beter inzicht te krijgen in de werking van de opstelling ten aanzien van de nauwkeurigheid. Er is gekozen voor dit materiaal omdat de eigenschappen in een eerder onderzoek uitgebreid zijn onderzocht [8]. De weerstand van het kristal is laag (ca 0,5 ohm), we hoeven dus geen speciale eisen aan de isolatie van de doorvoeren in de installatie te stellen. De Seebeckcoëfficiënt van dit materiaal varieert van -60 V/K bij 300 K tot -90 V/K bij 1300 K en heeft een nagenoeg lineair verband met de temperatuur.

Om tijdens de meting oxidatie van het kristal te voorkomen wordt de oven vacuüm gepompt waarna we, om een goede warmteoverdracht te verkrijgen, 200 mbar Argon als contactgas inlaten. Verder zijn nieuwe thermokoppels aangebracht en is de overgangsweerstand van het kristal naar de koppels gecontroleerd.

7.2. Resultaten en discussie

De Seebeckcoëfficiënt en de weerstand van het $\text{Ga}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ -kristal zijn voor het traject van 400 K tot 1000 K bepaald. In de figuren 7.1 en 7.2 zijn de resultaten uitgezet tegen de absolute temperatuur. Wat onmiddellijk opvalt bij de plot van de Seebeckcoëfficiënt is de grote spreiding tussen de punten onderling. Deze is niet verklaarbaar uit de grootte van de resolutie van de meetapparatuur. Nadere inspectie van de standaard deviatie leert, samen met betrekking 5-13, dat het residu van de lineaire regressie veel groter is dan verwacht mocht worden.

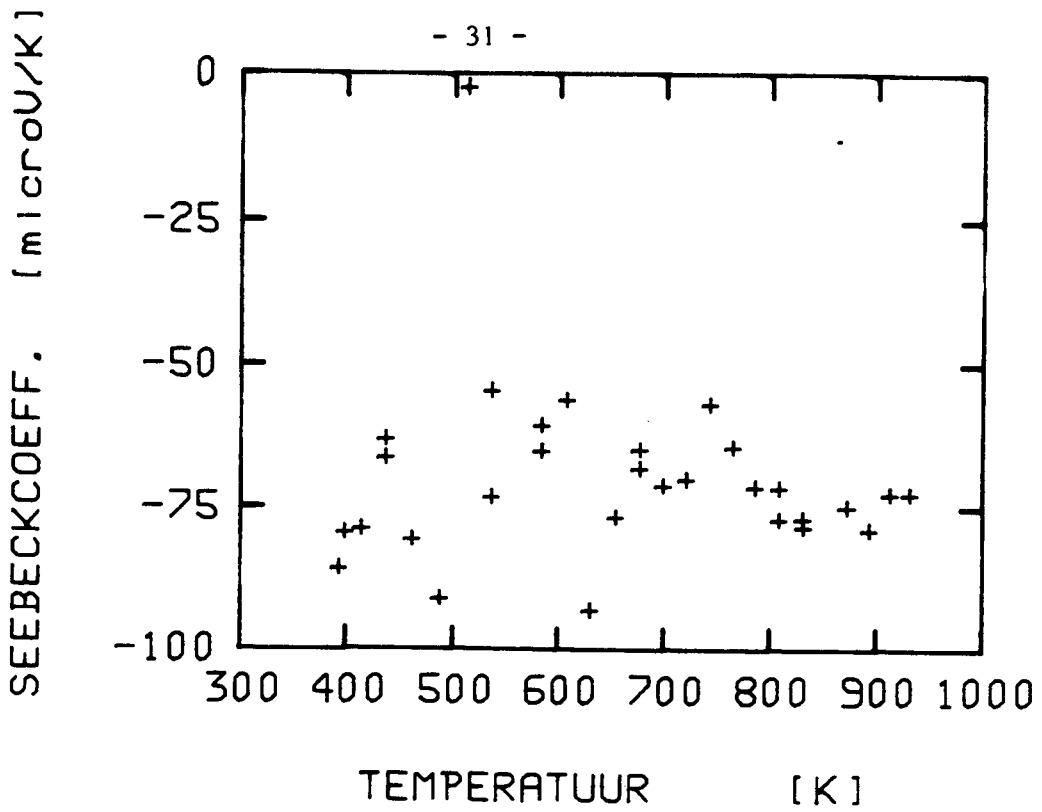


Fig. 7.1 De Seebeckcoefficient uitgezet tegen de absolute temperatuur.

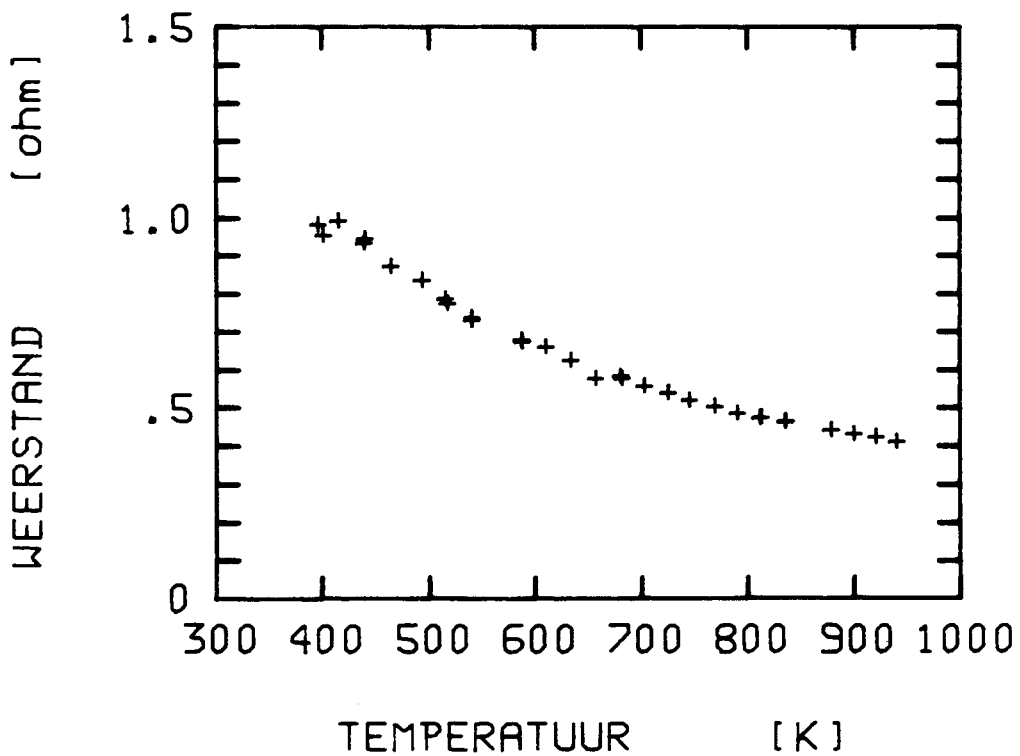


Fig. 7.2 De weerstand van het kristal uitgezet tegen de absolute temperatuur.

Tabel 1 : Resultaten van de berekening van de Seebeckcoëfficiënt van $\text{Ga}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$, gemeten met de M6800-Eurobus meetopstelling.

Temperatuur (K)	stand.dev. %	Seebeckcoëfficiënt ($\mu\text{V}/\text{K}$)	stand.dev. %
399.0	1.9	-79.4	17.2
393.3	1.6	-85.8	32.1
414.1	1.5	-78.7	15.1
437.1	1.6	-66.2	33.1
436.9	1.6	-62.9	42.5
461.8	1.7	-80.6	27.0
487.8	2.0	-90.9	33.9
512.3	2.4	-2.2	259.7
536.4	1.8	-73.1	35.8
536.5	1.8	-54.3	25.4
584.3	1.8	-60.5	56.6
584.0	1.9	-65.1	36.9
608.2	1.9	-55.9	56.1
630.8	2.1	-92.9	55.2
654.4	2.1	-76.6	54.3
677.3	1.9	-64.7	35.7
677.0	2.0	-68.1	48.4
698.6	2.1	-71.1	38.8
720.8	2.1	-70.0	46.9
743.4	2.0	-56.8	68.1
764.9	2.1	-64.3	33.9
786.3	2.1	-71.4	49.0
809.0	2.1	-76.9	40.2
808.8	2.1	-71.5	60.8
831.6	2.2	-76.8	53.2
832.0	2.2	-78.2	48.0
872.7	2.5	-74.8	32.7
893.4	2.5	-78.8	47.0
913.2	2.4	-72.5	42.7
931.9	2.5	-72.5	33.5

Tabel 2 : Resultaten van de berekening van de weerstand van het $\text{Ga}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ -kristal, gemeten met de M6800-Eurobus meetopstelling.

Temperatuur (K)	stand.dev. %	weerstand (ohm)	stand.dev. %
402.7	2.5	.955	5.9
397.3	2.4	.982	7.1
416.7	2.9	.992	7.1
440.9	2.9	.945	4.9
440.3	2.3	.932	2.9
465.3	2.8	.871	2.9
493.9	3.2	.835	6.2
516.0	3.0	.786	4.5
518.0	3.2	.774	6.4
541.2	3.1	.737	8.3
541.4	3.2	.730	4.1
588.2	3.4	.679	7.7
589.3	3.1	.674	6.2
611.8	3.3	.660	8.5
635.1	3.3	.625	4.7
658.6	3.9	.576	8.5
681.9	4.1	.583	6.9
683.9	4.5	.577	9.4
703.7	4.0	.557	7.4
726.7	4.0	.538	5.0
746.6	4.2	.518	7.0
770.8	4.2	.503	8.9
792.2	4.7	.485	9.4
813.2	4.5	.472	6.2
814.5	4.4	.474	5.6
836.8	4.6	.462	10.5
837.4	4.8	.464	6.4
879.5	4.7	.441	4.0
900.9	5.4	.431	9.4
921.9	5.2	.422	11.1
942.0	5.0	.410	12.2

De oorzaak hiervoor blijkt ruis en offset-spanningen in de versterkers te zijn. De impedantiebuffers van de versterkers introduceren per trap ongeveer $6 \mu\text{V}$ ruis, uitgedrukt in spanningen aan de ingang. Samen met de offset-spanningen, waarvan de invloed even groot blijkt te zijn betekent dit een onzekerheid in de grootte van de gradiënt van 5 K.

Figuur 7.3 geeft de gevolgen van deze onnauwkeurigheden weer.

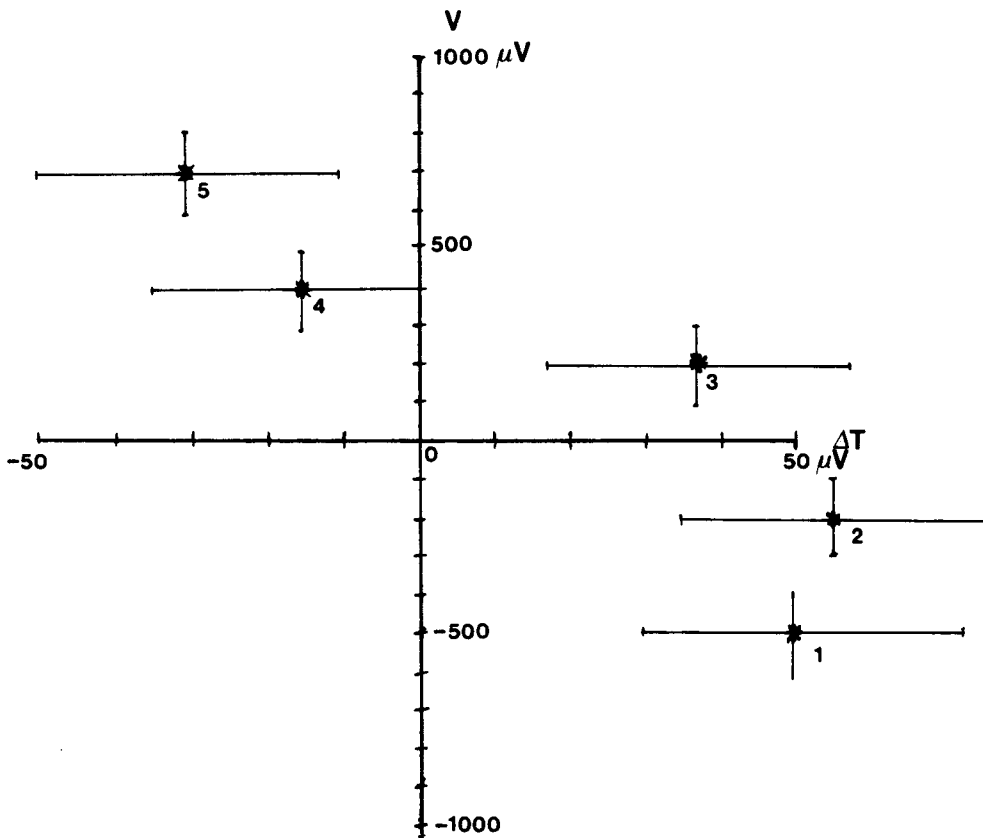


fig 7.3 De meetgegevens voor de bepaling van S onder invloed van storing

Door de grote fouten in de gradiënt is de volgorde verwisseld en daarmee het residue en dus de standaard deviatie veel te groot geworden.

De geleidingsmetingen zijn minder gevoelig voor deze storingen. (tabel 7.2). De spreiding is hier veel kleiner omdat de lineaire regressie de offset-spanningen verrekenet.

Bij de berekening van S gebeurt dit niet, hier wordt door de offset een verkeerd temperatuursverschil bij de regressie gebruikt.

Daarbij komt nog de veel gunstiger signaal-ruis verhouding. De spanning over het kristal ten gevolge van de stroom ligt in de orde van millivolts, bij de thermokrachtmeting daarentegen in de orde van 100 μ V. een faktor 10 ongunstiger dus. Resumerend kunnen we dus stellen dat voor beide metingen het doel niet is bereikt.

In deze opzet is een remedie tegen de ruis en de offset-spanningen niet eenvoudig te realiseren. De ruis is een gevolg van de ingangsweerstand van de versterkers. Elke significante verlaging van deze impedantie gaat ten koste van de mogelijkheid kristallen met een laag geleidingsvermogen door te meten. Ook het wegfilteren van de ruis blijkt in de praktijk niet voldoende. Bij de metingen zijn laagdoorlaatfilters gebruikt met een kantelfrequentie van 0,1 Hz en een demping van 18 dB per oktaaf. Samen met het 100 maal bemonsteren van de signalen geeft dit de vermelde resultaten. Het nog trager maken van de overdracht van de versterkers zal, wegens het niet meer snel genoeg volgen van het ingangssignaal aanleiding geven voor waarnemingsfouten.

Op de langzaam in de tijd variërende offset-spanningen hebben deze maatregelen geen invloed. De enige manier om voor het bepalen van het temperatuursverschil hiermee af te rekenen is het relatief snel na elkaar meten van T_1 en T_2 met hetzelfde meetinstrument. Hoe snel hangt af van de ingangsimpedantie van de meter in verband met de RC-tijd. In de temperaturen blijft de stoorspanning een onnauwkeurigheid introduceren, maar het temperatuursverschil is er dan praktisch onafhankelijk van geworden.

Naast deze problemen blijken er nog waarnemingsfouten te ontstaan ten gevolge van slechte contacten in de multiplexers van de M6800-opstelling. De effecten hiervan zijn in de grafieken niet goed te zien daar deze waarnemingen automatisch

door de programmatuur op grond van een te grote spreiding in de gemiddelde kristaltemperatuur verworpen worden.

Ook is het een aantal maal voorgekomen dat, door een hardwarefout in de verantwoordelijke print niet de juiste referentiespanningen voor de temperatuurregelingen ingesteld werden.

Dit heeft, omdat de oven nog opwarmt onnodig grote onnauwkeurigheid voor het volgende meetpunt tot gevolg.

Gezien de resultaten en de ervaringen ten aanzien van betrouwbaarheid van de apparatuur opgedaan met dit systeem, lijkt het ons noodzakelijk, willen we beide materiaaleigenschappen met de gewenste nauwkeurigheid bepalen, over te gaan op een geheel nieuw systeem waarbij we de data nauwkeuriger opnemen dan nu mogelijk is. In de volgende hoofdstukken is een voorstel uitgewerkt waarmee het mogelijk is, binnen de gestelde grenzen de bepalingen te doen.

8. Automatisering met een data acquisitie systeem

8.1 Inleiding

Om toch tot een geautomatiseerde bepaling van de Seebeck-coëfficiënt en het geleidingsvermogen te komen zullen we wensen opstellen voor de benodigde apparatuur en programmatuur. We zullen in eerste instantie ons niet storen aan de aanwezigheid van bepaalde apparatuur op de afdeling. In een later stadium zal de toepasbaarheid daarvan bekeken worden.

Daar de bepaling van beide materiaaleigenschappen van grote betekenis is voor het onderzoek van de elektrische eigenschappen van de 3d-overgangsmetaaloxiden zal het een routinemeting moeten worden. Dit betekent gebruikersvriendelijkheid van opstelling en programmatuur. Permanente opslag van resultaten en het weergeven ervan in tabel- en grafiekvorm zullen tot de mogelijkheden moeten horen.

8.2 Beschrijving van het systeem

Het belangrijkste aspect van het systeem is de wijze waarop de diverse signalen gemeten worden. Wegens de ervaringen met de M6800-eurobus opstelling kiezen we voor een commercieel verkrijgbaar, reeds ontwikkeld data acquisitie systeem wat moet voldoen aan:

- resolutie $1 \mu\text{V}$, 1 nA
- ingangsimpedantie $\geq 10^{10} \text{ Ohm}$
- common mode rejection ratio (CMRR) $\geq 120 \text{ dB}$
- voldoende stabiel t.a.v. temperatuur
- bestuurbaar met computer.

Aan deze eisen voldoen het Hp4321 data acquisitie systeem en, in mindere mate de Keithley 706 scanner en 195 A DMM met toebehoren.

Beide zijn via een computer bestuurbaar via een IEEE-bus. De microcomputer van het systeem heeft tot taak het leveren van referentie-spanningen voor de temperaturen en de stroom, het besturen van het DAS, het bijhouden van een klok en het opslaan en verwerken van de data.

De M6800 microcomputer kan een aantal van deze taken niet uitvoeren wegens het ontbreken van essentiële hard- en firmware.

Het zou teveel tijd en geld kosten dit te ontwikkelen.

Een microcomputer die wel aan de gestelde eisen kan voldoen is de Apple IIe. Om deze micro voor de opstelling en het DAS geschikt te maken moet deze uitgebreid worden met:

- IEEE interface
- 4 digitaal-analoog omzeters (12 bits)
- klok kaart
- 2 floppy disk drives
- printer + interface
- RS 232 interface
- 80 kolom kaart.

Samen met DOS 3,3 en Apple soft Basic en de firmware voor de IEEE-bus [9, 10, 11] geven deze de mogelijkheid alle taken uit te voeren.

Van de "oude" opstelling kunnen de oven, de regelingen en de stroombron overgenomen worden.

9. Schematische algoritmen voor de programmatuur

9.1 De software in het algemeen

Voor een gedetailleerde bestudering van het te onderzoeken materiaal is het wenselijk dat we het temperatuur traject en het aantal stappen binnen het traject kunnen kiezen.

De Seebeckcoëfficiënt en het geleidingsvermogen zijn functies van $\frac{1}{T}$ dan wel $\exp(1/T)$ zodat het nuttig is de data equidistant op een $1/T$ schaal op te nemen. Verder is het niet altijd noodzakelijk beide materiaalkonstanten te bepalen. Door een aantal verschijnselen is het nodig het temperatuurtraject enige malen in omgekeerde richting te doorlopen.

In het programma kunnen deze wensen ingebouwd worden door een keuze te maken uit:

- het bepalen van: S , σ of beide
- een lineaire of reciproke temperatuurstep
- het al of niet herhalen van de cyclus.

Tijdens de meetcyclus is het nuttig een status rapport op het scherm te brengen.

In deze samenvatting kunnen de algemene gegevens voor de meting en het sample materiaal (begin- en eindtemperatuur, soort stof, batchnummer) en de aktuele gegevens van de temperatuur en de vorderingen binnen de meting opgenomen worden.

Door de structuur van Applesoft Basic en DOS 3.3 is het mogelijk intensief gebruik te maken van de floppy disks. Verdelen we de benodigde software in programma's met een specifieke taak dan kunnen we door middel van het CHAIN-commando ruimte in het werkgeheugen sparen.

Samen met de onmiddellijke opslag van de gemeten data op floppy disk geeft dit de mogelijkheid statistieke analyse op de meetwaarden toe te passen.

In de ca. 25 minuten, die het duurt voordat de temperatuur zich op een nieuwe gemiddelde waarde heeft ingesteld, kunnen S en σ berekend en op scherm en printer uitgevoerd worden.

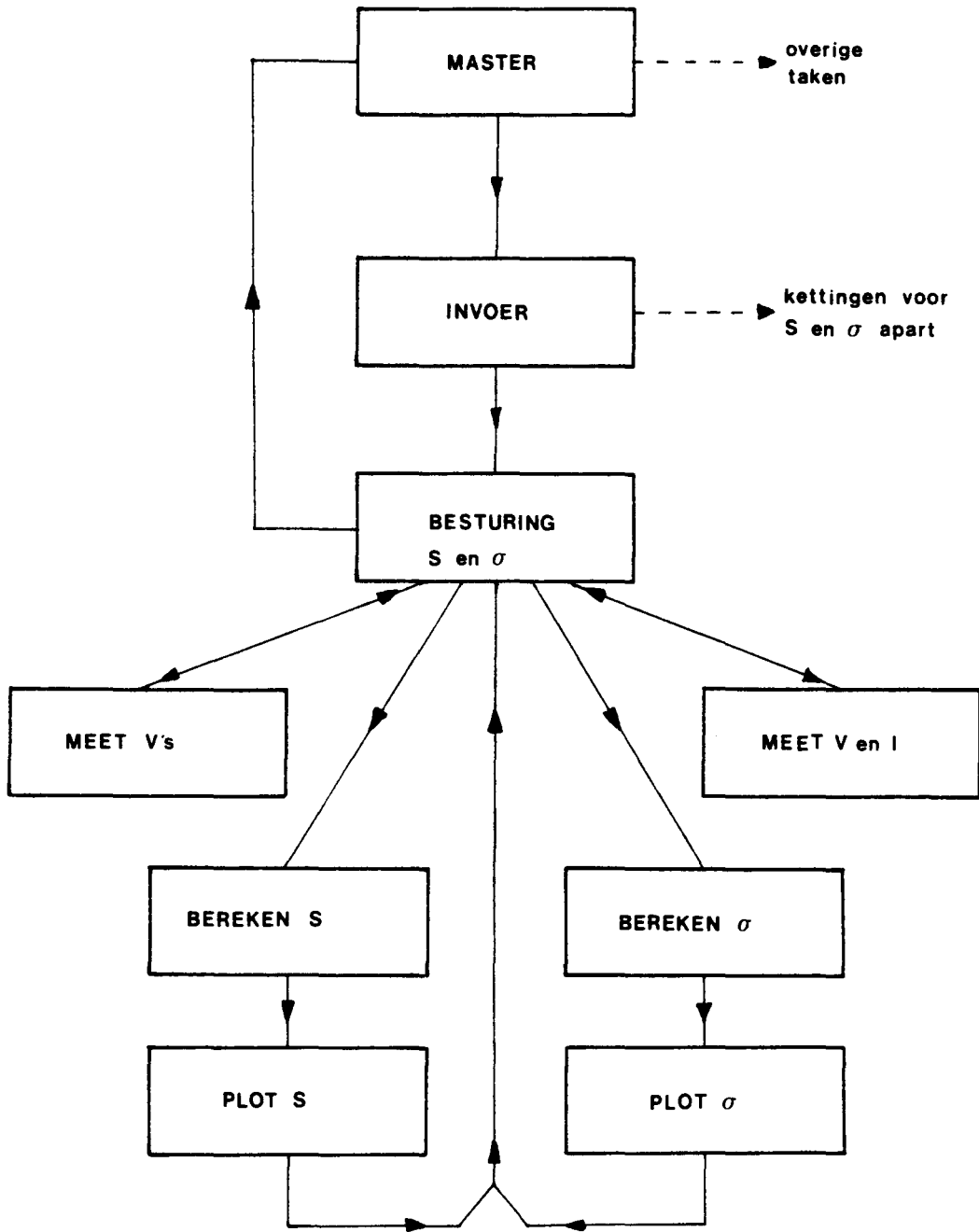


fig 9.1 Programmaketting voor de gelijktijdige meting van S en σ .

Om een globaal overzicht van de te ontwikkelen software te geven is in fig. 9.1 een blokschema getekend. De programma's komen op een zogenaamde Turnkey Disk.

Bij het aanzetten van de Apple zal het master programma automatisch starten. Dit programma vraagt de gebruiker welke combinatie van metingen hij wil uitvoeren. Aan de hand van het antwoord wordt naar een invoerprogramma, waar de specificaties voor het sample en de meting ingevoerd worden, overgegaan.

Op zijn beurt kiest het invoerprogramma het juiste stuurprogramma. Hierin is niet alleen de feitelijke besturing van de oven en de stookblokjes geregeld maar ook het sturen van de chain opdrachten voor de meetprogramma's, waarmee het DAS en eventueel de stroombron wordt bestuurd. Dan volgen, indien nodig, de berekenings- en de plotprogramma's. Als de gehele cyclus is doorlopen, gaat de controle weer over naar het master programma.

Alle data, die van het ene naar het andere programma moet overgaan wordt, samen met de resultaten van de metingen en berekeningen, op een tweede disk bewaard. Het is de bedoeling in de toekomst de lage temperatuur opstelling (4-350K) voor het bepalen van het geleidingsvermogen en de Seebeckcoëfficiënt met behulp van dezelfde apparatuur te automatiseren.

De geschetste methode heeft het voordeel dat een deel van de software aanwezig is en het overige eenvoudig ingepast kan worden.

9.2 Algoritme voor de instelling van de maximale stroom door het kristal

Om bij een zo gunstig mogelijke signaal-ruisverhouding te meten is voor het instellen van de maximaal toelaatbare stroom bij de geleidingsmeting het volgende algoritme:

1. stroom = 0 : delta = 1000 : teller = 4
2. stroom = stroom + delta
3. als stroom max. mogelijk dan naar 11
4. laad DAC voor stroombron
5. kies kanaal op scanner voor spanning
6. wacht tot spanning is ingesteld (RC-tijd)

7. meet spanning
8. kies kanaal voor stroom en meet deze
9. bereken het in het kristal gedissipeerde vermogen W
10. als $W < 10^{-5}$ Watt dan terug naar 2
11. stroom = stroom - delta
delta = delta/10
teller = teller - 1
12. als teller > 0 dan terug naar 2.

Aan het einde van dit algoritme zal de stroom de maximaal toelaatbare of mogelijke waarde hebben.

Delta is uitgedrukt in bits, 1.000 komt bij een 12-bits DAC en een maximale stroom van 10 mA overeen met 2,5 mA.

In dit algoritme is aangenomen dat de meetinstrumenten een autorange faciliteit hebben.

Is dit niet het geval dat moet een controle op de kristalspanning toegevoegd worden.

9.3 Het inlezen van data

Door de besparing in het gebruik van geheugenruimte kan op de gemeten gegevens statistische analyse worden toegepast.

De uiteindelijke vorm van deze analyse hangt af van het te gebruiken data acquisitie systeem.

We nemen in deze opzet aan dat de DAS geen mogelijkheden heeft om data op te slaan zodat dit met de computer moet gebeuren.

1. kies kanaal op scanner
2. kies spannings- of stroombereik
3. teller = 1
4. als teller = grens dan melden: naar 8.
5. meet N maal en sla op in geheugen
6. bereken gemiddelde en st. deviatie(s)
7. als s toelaatbaar dan teller = teller + 1 : naar 4 terug
8. accepteer gemiddelde en st. deviatie(s).

In dit algoritme houdt teller het aantal meetpogingen bij. Grens is het aantal maal dat het proces gedaan mag worden. Is dit bereikt dan accepteren we toch de waarden maar er volgt een melding. Door nu de toelaatbare standaard deviatie (= toelaatbaar) en grens op elkaar af te stemmen kunnen we voorkomen dat - tijdelijke - storingen een invloed hebben op de meting zonder dat dit gedetecteerd wordt.

Deze tijdelijke storingen ontstaan door schakelpieken van de ovenregeling of andere aanwezige apparatuur.

Als de meetapparatuur is uitgerust met een softwarematig te besturen nulpuntsmeting of nulpuntsinstelling, kunnen deze gebruikt worden om voor eventuele offsetspanningen te corrigeren.

Het algoritme van deze paragraaf geeft deze offsetspanningen 1 op 1 door.

9.4 Dataverwerking

Als alle gegevens voor een bepaalde gemiddelde temperatuur op floppy disk zijn ingelezen en de DAC's met de nieuwe referentiespanningen zijn geladen, kunnen de S en σ worden berekend.

De gegevens voor de berekeningen staan in 4 files:

file 1: gegevens over materiaal en meetcyclus

file 2: aktuele gegevens over temperatuur, stapgrootte, wachttijd, enz.

file 3: meetdata S

file 4: meetdata σ

De door de gebruiker ingevoerde gegevens komen in file 1 te staan als herkenning van de overige files.

File 2 is de uitvoerfile van het stuurprogramma en bevat de variabelen van de vorige en de huidige gemiddelde kristaltemperatuur.

De waarnemingen worden in file 3 en 4 opgeslagen door de meetprogramma's. De uitkomsten van de berekeningen komen in file 5 en 6 voor resp. S en σ .

Alle data wordt tijdens het proces op papier afgedrukt, zodat een volledig meetrapport ontstaat.

In dit rapport komen in chronologische volgorde:

- algemene informatie over materiaal en meetcyclus
- de waarnemingen met aantekeningen over de nauwkeurigheid
- na elke gem. temperatuur de S en of met de gegevens van de berekening.

Het verloop van de meting wordt op het scherm zichtbaar gemaakt door een plot van de materiaalkonstanten tegen de temperatuur.

Het is met de Epson RX-80 printer niet mogelijk om een gedetailleerde plot van de data te verkrijgen op papier.

Om toch over de resultaten te beschikken in grafiekvorm moeten de gegevens naar de vakgroepsmini overgestuurd worden (via het RS 232 interface).

Met de aanwezige software (FMAGETFILE.CI, FMAPLT.CI en LIBTPLOT) is het dan mogelijk een grafiek te tekenen.

10. Discussie

In dit hoofdstuk zullen we een aantal zaken behandelen die nog niet expliciet aan de orde zijn geweest. Het eerste hiervan is de stabiliteit van de temperatuurregelingen.

In de versie van de opstelling met de M6800-microprocessor heeft dit nooit problemen opgeleverd. Door de onnauwkeurigheid van de temperatuurbepaling is een eventuele schommeling van de regelingen niet gedetecteerd.

Ook directe metingen van de thermokoppelspanningen geven geen aanleiding aan de stabiliteit voor korte tijd te twifelen.

Nader onderzoek is nodig om de temperatuursvariaties over een periode van één uur te meten, zodat de onnauwkeurigheid in de gemiddelde kristaltemperatuur beter bekend wordt.

Wegens de benodigde hoge isolatieweerstand kunnen de referentie thermokoppels niet in ijs worden gehouden.

Als referentie wordt nu de omgevingstemperatuur genomen.

Dit wordt gemeten met een vloeistofthermometer met een nauwkeurigheid van $0,5^{\circ}\text{C}$. De exicator waarin de referentiekoppels en de thermometer zijn geplaatst staat, door de noodzaak van korte verbindingen dicht bij de oven.

Ondanks de afscherming verloopt de referentie als bij hoge temperaturen wordt gemeten.

Dit kan voorkomen worden door bijvoorbeeld met een variabele referentietemperatuur te werken.

Nemen we als referentie de oven of, bij de opstelling voor $4 - 350\text{K}$, de bloktemperatuur en meten we deze met een derde koppel (met referentie op 0°C) dan kan de beïnvloeding worden voorkomen.

Een bijkomend positief effect is, dat bij de berekening van de gradiënt niet het verschil van twee grote getallen, maar van twee getallen, die een faktor 10 kleiner zijn, genomen wordt.

Een derde punt van discussie is de tot nu toe gebruikte ovenregeling. De voedingsspanning van de oven wordt met thyristors geregeld.

Dit soort regelingen geven sterke storingen af op het net en de meetkabels, ondanks het feit dat deze laatste zijn afgeschermd. Het zou zeker aan te bevelen zijn een minder storende regeling te gebruiken.

In hoeverre de genoemde punten werkelijk nodig zijn is nog niet bekend, maar het aantal uitbijters zal zeker minder worden bij gebruik van een andere ovenregeling.

Literatuur

- 1 J.H. de Boer en E.J.W. Verwey, Proc. Phys. Soc., 49 suppl.59 (1937)
- 2 B.R. Nag, Theory of Electrical transport in Semi-Conductors, Pergamon Press, London (1972)
- 3 L. Powell et al., Thermocouple Reference Tables. N.B.S., (1974)
- 4 A.R. Gourlay and G.Watson, Computational methods for matrix eigenvalue problems, Wiley, London, (1977)
- 5 Numerieke Methoden, diktaatnummer 2211, T.H.E.
- 6 J. Talboom, intern rapport, Automatisering van geleidings- en thermokrachtopstellingen, maart 1982, T.H.E.
- 7 C. Kortekaas, Stageverslag, Het M6800 microprocessor - eurobus systeem, toegepast op thermokracht- en geleidingsmetingen, november 1983, T.H.E.
- 8 H. Meuter, afstudeerverslag, Thermokracht- en geleidingsmetingen in het temperatuurgebied van 350 K - 1250 K, juni 1982
- 9 L. Poole, Apple II User's Guide, McGraw-Hill, Berkeley

- 10 D. Worth, P. Lechner, Beneath Apple DOS, Quality Software, Reseda, (1982)
- 11 W.F. Luebbert, What's Where in the Apple, Micro Ink, Chelinsford, (1982)

Bijlage 1 : FMAT-programma systeem

Programmanaam	Taak	Invoerfile	Uitvoerfile(s)
FMABEGIN.CI	menu keuze		
FMACELCHAN.CI	edditen FMACEL****.DT files	FMACEL****.DT	FMACEL****.DT
FMACELCON.CI	berekend roosterconstanten	FMACEL****.DT	
FMACHANGE.CI	aanpassen M6800-data	FMARUN****.DT	CHARUN****.DT
FMADISKEDD.CI	deleten files op disk		
FMAGETFILE.CI	opnemen data van micro		FMARUN****.DT
FMAHEADING.LS	heading FMA-programma's		
FMAIDENT.CI	in- en uitvoer kenmerken	FMAYZZO*.DT	FMAYZZO*.DT
FMAINFO.CI	informatie FMA systeem en M6800- Eurobus opstelling		
FMAKORTOVZ.CI	kort overzicht berekende data	FMAYZZO*.DT	FMAPLOT.DT
FMAPLT.CI	maakt plotfiles aan	FMAPLOT.DT	FMAPLT****.DT (4x)
FMAPRT.CI	uitvoer data op printer	FMAYZZO*.DT	
FMATOOPER.CI	bericht naar operator		
FMAUITVOER.CI	menu keuze voor uitvoer		
FMAVULFILE.CI	vanaf terminal data invoeren voor S en G bepaling		FMARUN****.DT
FMAVWGEL.CI	berekend weerstand of geleidingsvermogen	FMARUN****.DT	FMAYZZO*.DT
FMAVWTHERR.CI	berekend Seebeckcoefficient	FMARUN****.DT	FMAYZZO*.DT