

точок метричного простору // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2003. – №6. – С. 262–268. 4. Лингвистическая география мира и интернета, <http://www.languages-study.com/statistics.html>. 4. О поколениях мобильной связи на простом языке. Опубликовано: 29.05.2002, 3GNews, <http://www.3gnews.ru/articles/649/>. 5. Стандарты поколений мобильной связи. Опубликовано: 29.05.2002, 3GNews, <http://www.3gnews.ru/articles/667/>. 6. <http://www.pesq.org/>. 7. Ince A. N. Digital Speech Processing: Speech Coding, Synthesis and Recognition // Kluwer International Series in Engineering and Computer Science. 1992. – P. 350-355. 8. Perceptual Evaluation of Speech Quality (PESQ). <http://microtronix.ca/pesq-disc.html>. 9. PESQ – the New ITU Standard for End-to-end Speech Quality Assessment. <http://whitepapers.silicon.com/0,39024759,60032649p-39000495q,00.htm>.

УДК 621.315.592

В.А. Ромака¹, Ю.В. Стадник², В.В. Ромака², А.Е. Лагун¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,

²Львівський національний університет імені Івана Франка

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $ZrNiSn_{1-x}In_x$ ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОННОЇ ТА КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУР

© Ромака В.А., Стадник Ю.В., Ромака В.В., Лагун А.Е., 2007

Розраховано розподіл електронної густини (DOS) та досліджено структурні характеристики інтерметалевого напівпровідника $ZrNiSn_{1-x}In_x$, $x = 0 \div 0,15$. Виявлено локальні структурні розупорядкування та запропоновано механізм взаємного заміщення атомів Zr, Sn та In.

The structural descriptions and electronic density of states (DOS) calculation, as well concentration range $x = 0 \div 0.15$ impurity concentrations for the $ZrNiSn_{1-x}In_x$ intermetallic semiconductor. The local disorderings in the $ZrNiSn_{1-x}In_x$ lattice were found and the mechanism of the reciprocal substitution of the Zr, Sn, and In atoms was proposed.

Вступ

У роботі наведено результати дослідження впливу сильного легування інтерметалічного напівпровідника n - $ZrNiSn$ акцепторною домішкою In на зміну електронної та кристалічної структур. Одночасно високі значення електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС n - $ZrNiSn$ забезпечують значні величини коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* , що робить ці напівпровідники перспективними термоелектричними матеріалами [1]. Дослідження впливу сильного легування (N_A , $N_D \sim 10^{19} \div 10^{21}$ см⁻³) інтерметалічних напівпровідників на їхні електрокінетичні, магнітні, резонансні та структурні характеристики дали змогу встановити механізми провідності в широких температурному та концентраційному діапазонах [2, 3] та сформулювати умови виникнення максимальних значень Z^* для цього класу напівпровідників [4].

Синтез досліджуваних термоелектричних матеріалів полягає у сплавленні шихти вихідних компонентів з подальшим неконтрольованим охолодженням розплаву, що призводить до структурних розупорядкувань (локальної аморфізації), деформацій та напружень і, як результат, флуктуації зон неперервних енергій [5].

Інформація про зміну електронної та кристалічної структур n - $ZrNiSn$ в процесі легування є важливою для отримання матеріалу з максимальними величинами коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* . При побудові комірки Вігнера–Зейтца для розрахунку розподілу електронної густини легуваних та нелегованих напівпровідників в усіх відомих нам роботах припускали впорядковане розташування атомів. Однак, якщо в реальних легуваних напівпровідниках існує локальна аморфізація, то відповідність розрахунків результатам експериментальних досліджень є невеликою. У [2] показано, що в сплавах інтерметалевого напівпровідника $ZrNiSn$ присутні

структурні розупорядкування – атоми Zr та Sn частково взаємно заміщуються, у зв'язку з чим склад сполуки ZrNiSn з врахуванням розподілу атомів Zr та Sn подають формулою $(Zr_xSn_{1-x})Ni(Sn_xZr_{1-x})$.

Досліджувалися зміна електронної густини (DOS), просторове розташування атомів в елементарній комірці n -ZrNiSn при легуванні акцепторною домішкою шляхом заміщення атомів Sn ($4d^{10}5s^25p^2$) на In ($4d^{10}5s^25p^1$) та утворенням твердого розчину заміщення ZrNiSn $_{1-x}$ In $_x$. Методики структурних досліджень, Фур'є-аналізу півширини та інтенсивності піків брегівських відбить, розрахунку DOS у межах самоузгодженого методу Корінгі–Кона–Ростокера в наближенні когерентного потенціалу (KKR-CPA-LDA) наведені в [2].

Структурні дослідження ZrNiSn $_{1-x}$ In $_x$

Рентгенівські фазовий, структурний та мікросондовий аналізи підтвердили, що всі досліджувані зразки ZrNiSn $_{1-x}$ In $_x$ є однофазними (структурний тип MgAgAs, просторова група $F\bar{4}3m$: 4 Ni в 4(c) $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$; 4 Sn в 4(a) 0 0 0; 4 Zr в 4(b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$). Фактори розбіжності між модельним представленням розташування атомів в елементарній комірці та експериментальними результатами з врахуванням теплових та структурних поправок є незначними (ZrNiM, M = 0,98Sn + 0,02In, фактори розбіжності $R(\text{intensity}) = 0,0207$ (~ 2 %), $R(\text{profile}) = 0,0734$ (~ 7 %)).

Аналіз зміни періоду елементарної комірки сплавів ZrNiSn $_{1-x}$ In $_x$, отриманих за допомогою рентгенівського дифрактометру Siemens D5000, програмне забезпечення CSD, показав, що заміщення атомами In атомів основної комірки, очікувано Sn, призводить до зменшення періоду в інтервалі $0 < x \leq 0,02$ (рис. 1). При $x > 0,02$ період знову збільшується. Оскільки атомний радіус In (R_{In}) більший, ніж атомний радіус будь-якого з компонентів ZrNiSn, то очевидно, що одноактне заміщення атомів Sn на In чи Zr на In призведе лише до збільшення періоду комірки ($R_{In} = 1,66 \text{ \AA}$, $R_{Zr} = 1,60 \text{ \AA}$, $R_{Sn} = 1,58 \text{ \AA}$, $R_{Ni} = 1,24 \text{ \AA}$).

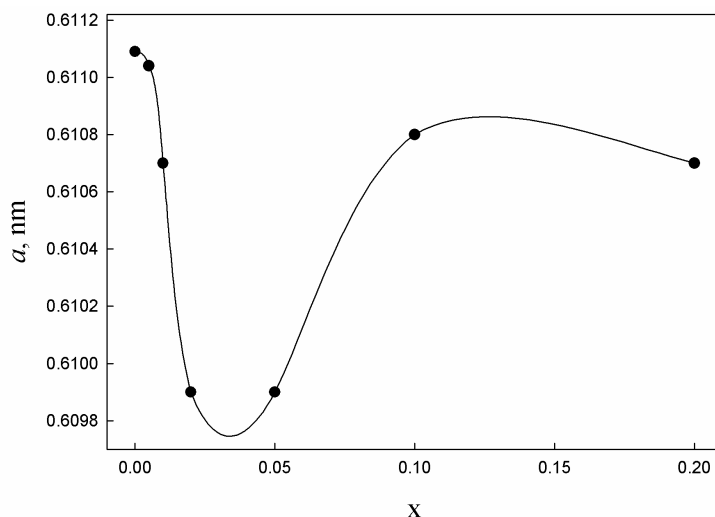


Рис. 1. Зміна періоду елементарної комірки ZrNiSn $_{1-x}$ In $_x$.

Комплекс структурних досліджень сплавів ZrNiSn $_{1-x}$ In $_x$, що містить Фур'є-аналіз півширини та амплітуди піків брегівських відбить, показав, що вже в нелегованому зразку ZrNiSn існує локальна аморфізація – часткове заміщення атомів Zr та Sn, що збігається з висновками [2]. На рис. 2 видно істотні немонотонні зміни півширини піків брегівських відбить (FWHM) від окремих кристалографічних площин (hkl). Зміни FWHM вказують на зміну міжплощинних відстаней через часткове заміщення атомів, що лежать в цих площинах. В ZrNiSn $_{1-x}$ In $_x$ для кристалографічних площин, сформованих атомами Zr та (Sn, In), такі зміни мають немонотонний характер. Отриманий результат засвідчує, що в ZrNiSn $_{1-x}$ In $_x$, окрім заміщення атомів Sn на In, існує також часткове заміщення атомів Zr та (Sn, In).

Важливу інформацію несе також зміна амплітуди піків брегівських відбить від кристалографічних площин (рис. 3). Амплітуда піка залежить від виду розсіювального атома. Плавна заміна атомів одного виду іншим повинна супроводжуватись монотонною зміною амплітуди піків від площин, які сформовані атомами, що заміщуються. Як впливає з рис. 3, легування ZrNiSn домішкою In призводить до складної структурної перебудови практично всіх кристалографічних площин, сформованих атомами Zr та (Sn, In).

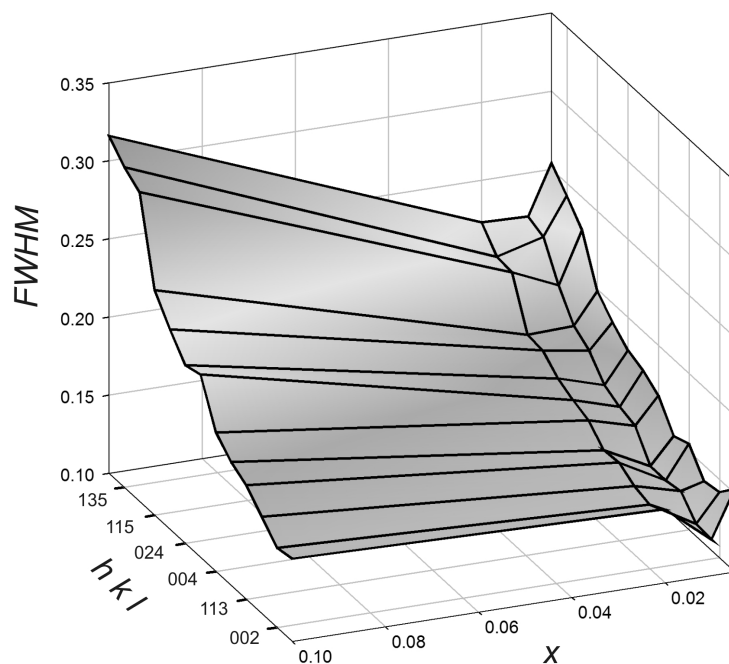


Рис. 2. Залежність зміни півширини піків брегівських відбить (FWHM) від концентрації домішки In (x) для різних кристалографічних площини (hkl) в $ZrNiSn_{1-x}In_x$

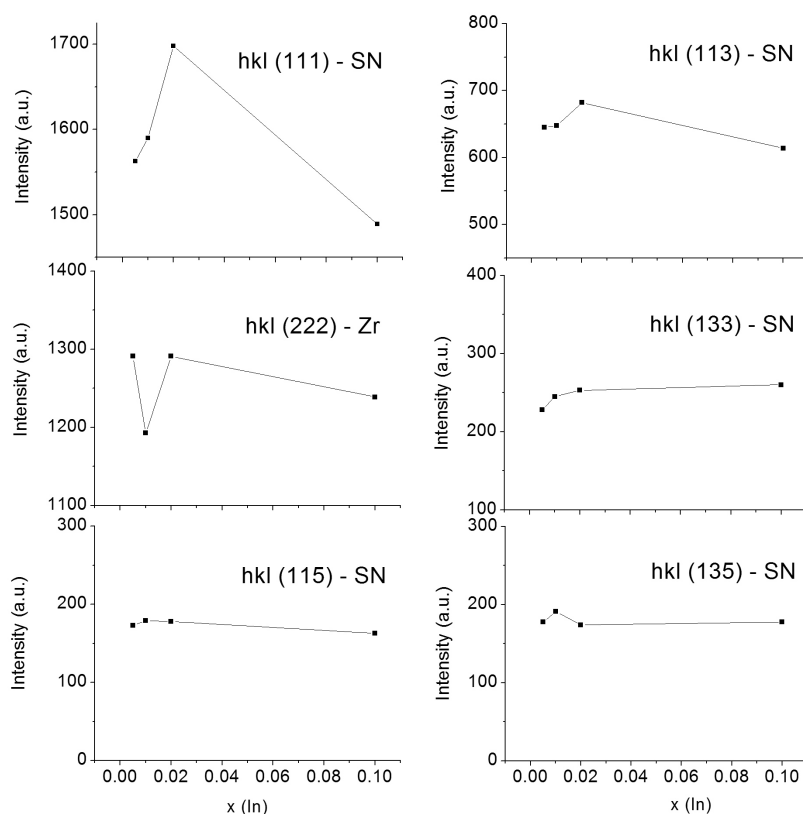


Рис. 3. Залежність зміни амплітуди піків брегівських відбить від концентрації домішки In (x) для різних кристалографічних площини (hkl) в $ZrNiSn_{1-x}In_x$.

Збільшення амплітуди брегівських відбить в інтервалі $x = 0,005 \div 0,02$ від площини (111) означає, що в площині з'являються атоми In та повертаються атоми Sn, а також одночасно зменшується кількість атомів Zr, які частково займали позиції Sn (розсіювальний фактор $R_{In} \approx R_{Sn} > R_{Zr}$). Своєю чергою, зменшення амплітуди брегівських відбить в інтервалі $x = 0,005 \div 0,001$ від площини (222) свідчить про часткове впорядкування структури – атоми Zr з площини (111)

повертаються у площину (222), що відповідає розташуванню атомів в структурі MgAgAs. Ріст інтенсивності в інтервалі $x = 0,01 \div 0,02$ вказує на повторне розупорядкування структури і повернення в стан при $x = 0,005$. Отриманий результат узгоджується з результатами аналізу міжплощинних відстаней (півширини піків) та свідчить про локальну аморфізацію кристалічної сполуки, а твердий розчин, з врахуванням викладеного вище, можна записати $Zr_{1-y}Ni(Sn_{1-x}In_x)_y$.

Розрахунок електронної структури $ZrNiSn_{1-x}In_x$

Розрахунок розподілу електронної густини в $ZrNiSn_{1-x}In_x$ здійснювався двома способами. При розрахунку першим способом робили припущення, що кристалічна структура є впорядкованою і всі атоми займають позиції, визначені структурним типом MgAgAs. Суть другого способу полягала в тому, що розрахунок здійснювався для кожного зразка з урахуванням реального розташування атомів в кристалічній комірці, визначеного з рентгеноструктурних досліджень.

Кристалічний потенціал та електронна зарядова густина вибиралися сферично-симетричними в середині сфери та незмінними в проміжній області (метод “muffin-tin”). У напівпровідниках структурного типу MgAgAs лише три з чотирьох можливих атомних позицій з симетрією $F\bar{4}3m$ є заповненими. Для збільшення щільності упаковки комірки Вігнера–Зейтца ми ввели додаткову порожню сферу навколо четвертої, не зайнятої позиції. Радіуси сфер, що не перетинаються, вибирали так, щоб досягти максимального заповнення комірки Вігнера–Зейтца. Здійснювався розрахунок як повної густини станів, так і парціальні внески від різних атомів та електронних оболонок з $l_{max} = 2$ для всіх типів атомів. Процедура самоузгодження виконувалася, доки різниця значень потенціалу не досягала 10^{-4} Ry.

На рис. 4 наведено результати розрахунку електронної густини для різних значень x твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}In_x$, з врахуванням реального розташування атомів. З розрахунків випливає, що нелеговані зразки $ZrNiSn$ є напівпровідниками, в яких енергетична щілина між зоною провідності та валентною зоною утворюється в результаті сильної гібридизації d -станів перехідних елементів (Zr та Ni): електронна густина зони провідності визначається головним чином d -станами Zr, тоді як валентна зона – d -станами Ni, які перекриваються з d -станами Zr та p -станами Sn. Рівень Фермі в $ZrNiSn$ розташовується в забороненій зоні поблизу дна зони провідності, що в експерименті надаватиме від’ємний знак коефіцієнту термо-ЕРС.

Легування $ZrNiSn$ акцепторною домішкою In призводить до дрейфу рівня Фермі в напрямку валентної зони. Розрахунки показують, що вже при $x \approx 0,05$ рівень Фермі розташовується на краю рухливості валентної зони, що в експерименті спричинить зміну знаку коефіцієнта термо-ЕРС. Подальше збільшення концентрації домішки In супроводжується входженням рівня Фермі у валентну зону та дрейфом в зоні неперервних енергій. Для концентрацій домішки, що відповідають складу $ZrNiSn_{1-x}In_x$, $x = 0,15$, рівень Фермі розташовується глибоко у валентній зоні (рис. 4).

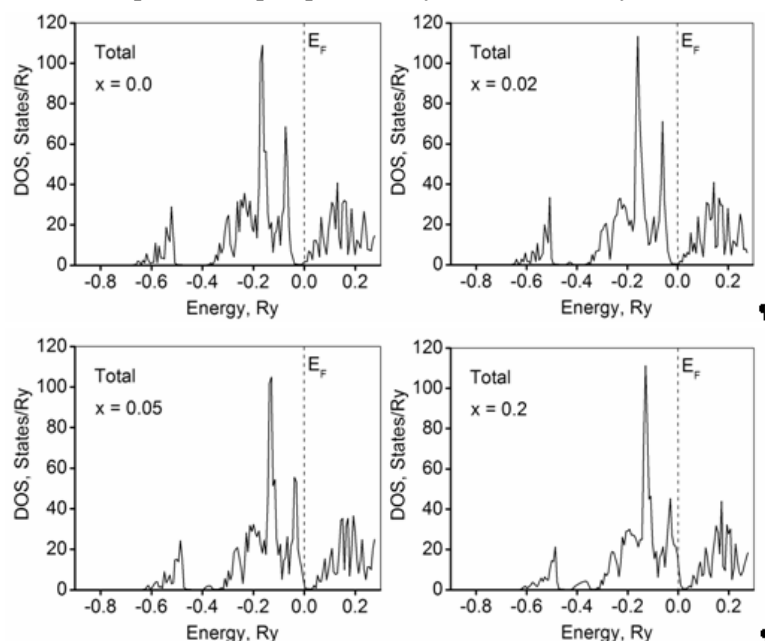


Рис. 4. Розподіл електронної густини в $ZrNiSn_{1-x}In_x$.

Розрахунок залежності густини станів на рівні Фермі $n(E_F)$ від концентрації акцепторної домішки свідчить, що при $x > 0,02$ густина станів монотонно збільшується через наближення рівня Фермі до стелі валентної зони.

Висновки

Наведені результати засвідчують, що легування інтерметалевого напівпровідника ZrNiSn акцепторною домішкою In супроводжується зміною ступеня компенсації напівпровідника і призводить до суттєвої перебудови його електронної та кристалічної структур. Беручи до уваги, що ZrNiSn є напівпровідником електронного типу провідності, *a priori*, виходячи з результатів розрахунку розподілу електронної густини, можемо передбачити, що в ZrNiSn_{1-x}In_x вже при найменших концентраціях акцепторної домішки відбудеться суттєве зменшення величини Z^* . Таке зменшення Z^* буде спричинене зменшенням електропровідності напівпровідника через введення в напівпровідник електронного типу провідності акцепторної домішки, що змусить рівень Фермі дрейфувати в напрямку валентної зони. Із наближенням рівня Фермі до краю рухливості валентної зони (за результатами розрахунків $x \approx 0,05$) має розпочатися зростання величини Z^* .

Роботу виконано в рамках грантів Міністерства освіти і науки України (№ 0106U001299, № 0106U005428).

1. Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M. *Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // MRS Bulletin, 2006, Vol. 8. – № 3. – P. 199–205.* 2. Ромака В.А., Стаднык Ю.В. и др. *Особенности перехода проводимости металл-диэлектрик в узкощелевых полупроводниках структурного типа MgAgAs // ФТП, 2006. – Т. 40. – № 2. – С. 136–141.* 3. Ромака В.А., Шеляпина М.Г. и др. *Особенности механизмов проводимости сильно легированных интерметаллических полупроводников n-ZrNiSn // ФТП, 2006. – Т. 40. – № 6. – С. 676–682.* 4. Ромака В.А., Fruchart D. и др. *Условия достижения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности в интерметаллических полупроводниках структурного типа MgAgAs // ФТП, 2006. – Т. 40. – № 11. – С. 1309–1315.* 5. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. *Переход от металлической проводимости к активационной в компенсированных полупроводниках // ЖЭТФ, 1971. – Т. 61. – № 2. – С. 817–825.*

УДК

З.О. Колодій, Ю.В. Саноцький, О.Г. Крук, П.І. Депко
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра теоретичної радіотехніки та радіовимірювань,

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРЕЛЬОВАНOSTІ ФЛІКЕР-ШУМІВ

© Колодій З.О., Саноцький Ю.В., Крук О.Г., Депко П.І., 2007

Наведено результати експериментальних досліджень з визначення корельованості флікер-шумів у резисторах типу МЛТ і резистивних елементах на основі 1% розчину NaCl. На основі аналізу отриманих результатів зроблено висновок про некорельованість флікер-шумів.

The results of experimental researches for determination of correlation of flicker-noises in MLT type resistors and resistive elements based on 1% NaCl solution are presented. The conclusion about non-correlation of flicker-noises was made on the basis of obtained results.

Постановка задачі

Однією із гіпотез про першопричини флюктуацій, що мають форму флікер-шуму, є вплив зовнішніх чинників, зокрема геофізичних і космофізичних процесів [1]. Оскільки сьогодні загальноприйнятої гіпотези по причини виникнення флікер-шуму немає, то, в принципі, можна розглядати і припущення по зовнішні впливи на систему, що спричиняють виникнення у ній флікер-шуму.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Відомі дослідження із встановлення кореляції флікер-шуму і флюктуацій зовнішньої температури (температури зовнішнього середовища) [2, 3, 4]. Встановлено, що флюктуації із спектром $1/f$