

УДК 621.315.592

PACS number(s): 71.20.Nr; 72.20.Pa; 72.80.Ga; 75.20.Ck; 81.05.Hd

## ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ДОНОРНОЇ ДОМІШКИ Cu НА ЗМІНУ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ТА МЕХАНІЗМИ ПРОВІДНОСТІ В ІНТЕРМЕТАЛІЧНОМУ НАПІВПРОВІДНИКУ TiCoSb. І. РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ

В. Ромака<sup>1</sup>, Ю. Стадник<sup>2</sup>, Ю. Гореленко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики  
ім. Я. Підстригача НАН України,  
вул. Наукова, 3-б, 79060 Львів, Україна  
e-mail: [vromaka@polynet.lviv.ua](mailto:vromaka@polynet.lviv.ua)

<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Україна  
e-mail: [stadnyk\\_yuriy@franko.lviv.ua](mailto:stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua)

Розраховано зонну структуру та розподіл електронної густини інтерметалічного напівпровідника TiCoSb під час легування його донорною домішкою шляхом заміщення атомів Co на Cu. Визначено залежність розташування рівня Фермі від концентрації донорної домішки Cu у напівпровіднику TiCoSb. Проаналізовано можливі механізми електропровідності залежно від концентрації донорних домішок та температури.

*Ключові слова:* донорна домішка, рівень Фермі, електропровідність, коефіцієнт термо-ЕРС.

Розрахунок електронних структур та експериментальні дослідження структурних, кінетичних та магнітних характеристик інтерметалічних вузькозонних напівпровідників зі структурою типу MgAgAs під час легування їх значними концентраціями акцепторних і/або донорних домішок ( $N_A, N_D \sim 10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) дали змогу вперше визначити механізми електропровідності для цього класу напівпровідників в широкому концентраційному та температурному інтервалах, визначити вплив домішкових зон на провідність цих напівпровідників, запропонувати моделі перебудови домішкових зон, простежити передбачений розрахунками перехід провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона) та сформулювати умови досягнення максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  ( $Z^* = \alpha^2 \cdot \sigma$ , де  $\alpha$  – коефіцієнт термо-ЕРС,  $\sigma$  – питома електропровідність) [1–4].

Останній результат є надзвичайно актуальним і з практичного погляду, оскільки інтерметалічні напівпровідники із структурою типу MgAgAs є одними з найперспективніших для їх використання якості робочих елементів термоелектричних генераторів [5]. У цьому контексті проведені дослідження

виглядають логічними та актуальними, особливо з огляду на можливе практичне використання отриманих результатів.

Зазначимо, що у цитованих працях акцепторні домішки в  $n$ -ZrNiSn вводили шляхом заміщення в кристалічній структурі атомів Zr ( $4d^25s^2$ ) на Sc ( $3d^14s^2$ ) [1], Ni ( $3d^84s^2$ ) на Co ( $3d^74s^2$ ) [2], а донорні домішки в  $p$ -TiCoSb – шляхом заміщення атомів Co на Ni [3].

Методика розрахунку електронної структури  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  в рамках самоузгодженого методу Корінги-Кона-Ростокера у наближенні когерентного потенціалу (KKR-CPA-LDA) подана у [3, 6].

Кристалічний потенціал та електронну зарядову густину вибирали сферично-симетричними всередині сфери та незмінними у проміжній області (метод “muffin-tin”). В інтерметалічних напівпровідниках структурного типу MgAgAs лише три з чотирьох можливих атомних позицій з симетрією  $\bar{4}3m$  є заповненими. Для збільшення щільності упаковки комірки Вігнера–Зейтца ми ввели додаткову порожню сферу навколо четвертої, не зайнятої позиції. Радіуси сфер, що не перекриваються, вибирали так, щоб досягти максимального заповнення комірки Вігнера–Зейтца. Розраховували як повну густину станів (DOS), так і окремі парціальні внески від різних атомів та електронних оболонок з  $l_{max}=2$  для всіх типів атомів. Процедура самоузгодження виконували доти, доки різниця значень потенціалу не досягла  $10^{-4}$  Ry.

На рис. 1 показано результати розрахунку електронної густини (DOS) для кожного компонента та сумарний розподіл DOS для різних значень  $x$  твердого розчину  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ . На підставі розрахунків робимо висновок, що нелеговані зразки TiCoSb є напівпровідниками, в яких енергетична щілина ( $E_g$ ) між зоною провідності та валентною зоною утворюється унаслідок значної гібридизації  $d$ -станів перехідних елементів (Ti та Co): електронну густину зони провідності визначають головню  $d$ -станами Ti, тоді як валентну зону –  $d$ -станами Co, які перекриваються з  $d$ -станами Ti та  $p$ -станами Sb.

Керуючись аналізом дисперсійних залежностей  $E(\mathbf{k})$  (рис. 2), в інтерметалічному напівпровіднику TiCoSb енергетична щілина з'являється між точками  $\Gamma$  та  $X$  зони Бріллюена. Величина енергетичної щілини  $E_g \approx 1$  еВ. Рівень Фермі ( $E_F$ ) у напівпровіднику TiCoSb розташовується у забороненій зоні поблизу стелі валентної зони. Отриманий результат для TiCoSb збігається з раніше розрахованим за допомогою методів псевдопотенціалу та CPA-LDA [3].

Легування інтерметалічного напівпровідника TiCoSb донорною домішкою Cu призводить до дрейфу  $E_F$  в напрямку зони провідності (рис. 1, 2). Розрахунки свідчать, що вже при  $x \approx 0,01$  рівень Фермі розташовується на краю рухливості зони провідності. Подальше збільшення концентрації донорних домішок супроводжується входженням  $E_F$  у зону провідності та дрейфом в зоні неперервних енергій. Для концентрацій донорних домішок, що відповідають складу  $\text{TiCo}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Sb}$ , рівень Фермі розташовується глибоко у зоні провідності (рис. 1, 2). Розрахунок розміщення  $E_F$  та розподілу електронної густини за умови повної заміни в сполуці TiCoSb атомів Co на Cu (гіпотетична сполука TiCuSb) призводить до зникнення забороненої зони унаслідок перекриття зони провідності та валентної зони – утворення металу з властивим йому розташуванням рівня Фермі. Як бачимо з рис. 3, вклад різних компонентів напівпровідникового

твердого розчину заміщення  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  у сумарну величину електронної густини на рівні Фермі ( $n(E_F)$ ) є різним.

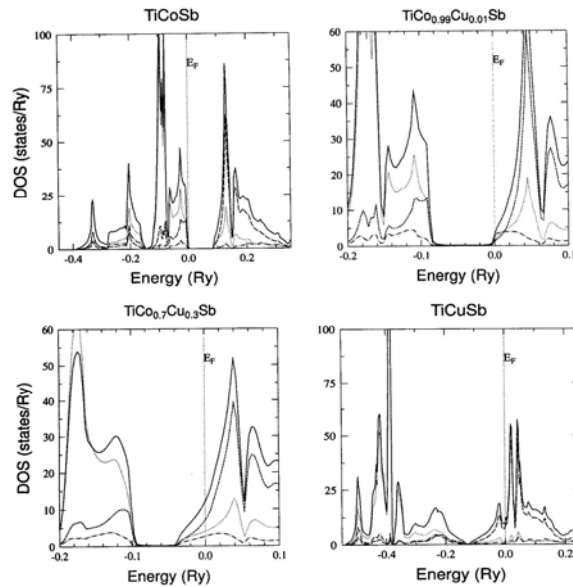


Рис. 1. Розподіл електронної густини (DOS) в  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ . Сумарний DOS – суцільна лінія, вклади атомів Ti, Co та Sb – пунктир, крапки та штрих-пунктир, відповідно

Уведення в напівпровідник  $\text{TiCoSb}$  вже незначних концентрацій донорних домішок Cu призводить до різкого збільшення  $n(E_F)$  головню через вклад  $d$ -станів Cu. За умови збільшення концентрації донорних домішок Cu, що відповідають складам  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ ,  $x > 0,1$ , вклад  $d$ -станів атомів Ti та Co в  $n(E_F)$  збільшується, водночас вклад  $d$ -станів атомів Cu майже не змінюється. Розрахунки свідчать, що найбільша зміна густини станів на рівні Фермі під час легування інтерметалічного напівпровідника  $\text{TiCoSb}$  донорними домішками Cu трапляються при концентраціях домішок, що відповідають складам  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ ,  $x < 0,1$  (рис. 4), що узгоджується з результатами, поданими на рис. 3.

На основі співвідношення Мотта для коефіцієнта термо-ЕРС [7] у випадку, коли провідність напівпровідника визначають рухом електронів на рівні Фермі,

$$\alpha = -\pi^2/3 \cdot k_B^2 T / e \cdot \partial \ln \sigma(E) / \partial E \Big|_{E_F},$$

ми також розраховали зміну величини коефіцієнта термо-ЕРС напівпровідникового твердого розчину  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  (рис. 5) від його складу при  $T=0$  К. У залежності Мотта електропровідність напівпровідника  $\sigma(E)$  є пропорційна до величини DOS на рівні Фермі ( $\sigma(E) \sim n(E) \cdot \mu(E)$ , де припускається, що рухливість носіїв  $\mu(E)$  мало залежить від енергії). У такому випадку нахил залежності коефіцієнта термо-ЕРС визначатимемо наведеним вище

співвідношенням ( $\alpha/T \sim \partial \ln \sigma(E) / \partial E$  при  $E = E_F$ ). Звідси стає зрозумілою подібність у поведінці залежностей  $1/n(E_F) = f(x)$  (рис. 4) та  $\alpha = f(x)$  (рис. 5).

З аналізу результатів, поданих на рис. 1–4, для випадку експериментальних досліджень зразків TiCoSb можна прогнозувати, що оскільки  $E_F$  в TiCoSb розташовується поблизу валентної зони, то ми маємо справу з аналогом напівпровідника діркового типу провідності, в якого рівень Фермі фіксують кулонівською щільною домішковою акцепторної зони.

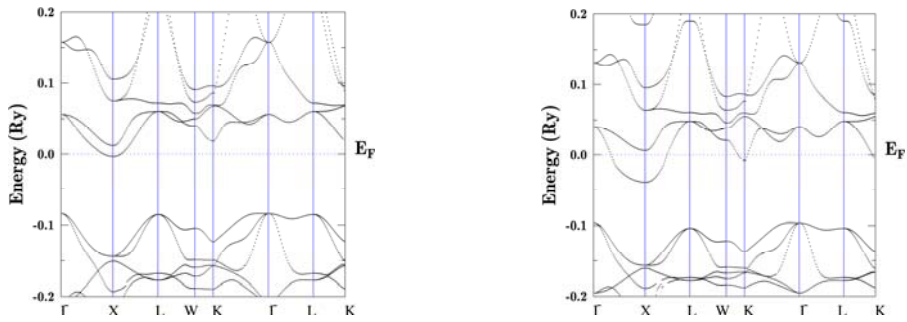


Рис. 2. Положення рівня Фермі у зонній структурі  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$

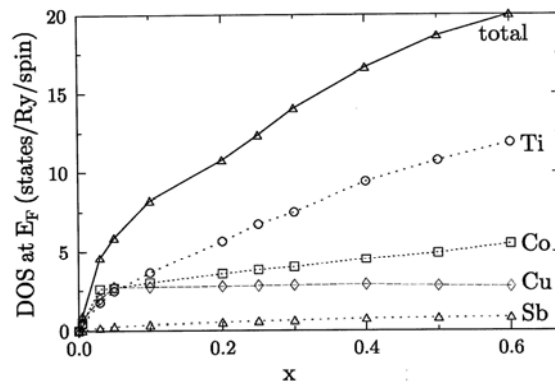


Рис. 3. Вклад різних компонентів напівпровідникового твердого розчину  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  у сумарну величину електронної густини на рівні Фермі

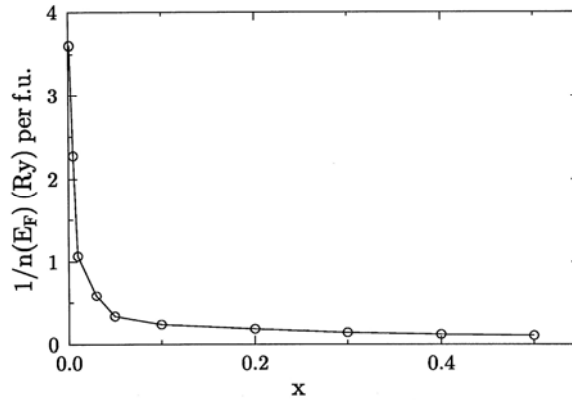
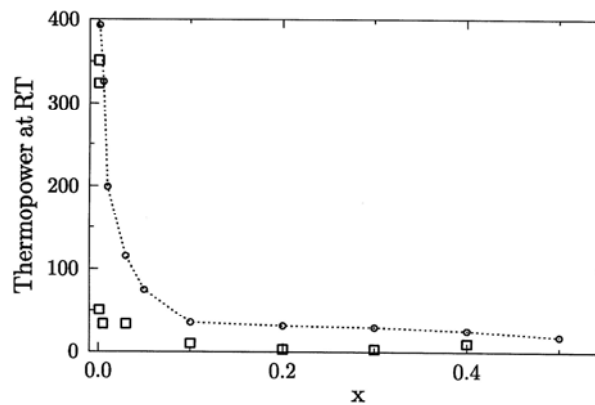
Рис. 4. Залежність  $1/n(E_F)$  від концентрації донорної домішки Cu в TiCoSb

Рис. 5. Залежність величини коефіцієнта термо-ЕРС від концентрації донорної домішки Cu в TiCoSb

У такому випадку, під час дослідження коефіцієнта термо-ЕРС має реалізуватися ситуація, за якої  $\alpha > 0$ .

Оскільки рівень Фермі в  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ ,  $x < 0,01$ , розташовується поза зонами неперервних енергій, електропровідність напівпровідника за низьких температур має бути активаційною – стрибковий механізм електропровідності у домішковій зоні (до металізації провідності в домішковій зоні [7]) та активація носіїв струму в зоні неперервних енергій та на край рухливості зони провідності. При  $x \geq 0,01$ , коли  $E_F$  фіксуєть краєм рухливості зони провідності чи входить в зону неперервних енергій, дрейфуючи в ній, провідність  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  визначатимемо вільними електронами в дослідженому температурному інтервалі.

Отже, легування інтерметалічного напівпровідника  $\text{TiCoSb}$  донорними домішками  $\text{Cu}$  призведе до зміни механізмів провідності – від активаційного до металічного (реалізація переходу Андерсона [7]), що зумовлюється перебудовою енергетичного спектра напівпровідника та дрейфом рівня Фермі від вершини зони провідності через заборонену зону напівпровідника з подальшим входженням в зону та дрейфом по зоні провідності.

Рівень адекватності наведених розрахунків відповідно до результатів експериментальних досліджень буде предметом нашого подальшого аналізу.

Робота виконана в рамках грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594) та Міністерства освіти і науки України (№ 0106U001299, № 0106U005428).

1. *Stadnyk Yu.V., V.A. Romaka V.A., Gorelenko Yu.K. et al.* Metal-insulator transition induced by changes in composition in  $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSn}$  solid solution range // *J. of Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 400. P. 29–32.
2. *Ромака В.А. Шеляпина М.Г., Гореленко Ю.К., Фрушарт Д.* та др. Особенности механизмов проводимости сильно легированных интерметаллических полупроводников  $n\text{-ZrNiSn}$  // *Физика и техника полупроводников*. 2006. Т. 40. Вып. 6. С. 676–682.
3. *Romaka L.P., Shelyapina M.G., Stadnyk Yu.V. et al.* Pecularity in metal–insulator transition due to composition change in semiconducting  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$  solid solution. I. Electronic structure calculations // *J. of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 416. P. 46–50.
4. *Ромака В.А., Фрушарт Д., Шеляпина М.Г., Стаднык Ю.В.* та др. Условия достижения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности в интерметаллических полупроводниках структурного типа  $\text{MgAgAs}$  // *Физика и техника полупроводников*. 2006. Т. 40. Вып. 11. С. 1309–1315.
5. *Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M.* Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // *MRS Bulletin*. 2006. Vol. 8. N 3. P. 199–205.
6. *Akai H.* Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent approximation and its application to FCC Ni-Fe systems. *J. Phys. Condens. Matter*. 1989. Vol. 1. N 43. P. 8045–8064.
7. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с.

**FEATURES OF Cu DONOR IMPURITY EFFECT ON CHANGE IN  
ELECTRONIC STRUCTURE AND CONDUCTIVITY MECHANISMS IN  
INTERMETALLIC TiCoSb SEMICONDUCTOR. I. CALCULATION OF  
ELECTRONIC STRUCTURE**

**V. Romaka<sup>1</sup>, Yu. Stadnyk<sup>2</sup>, Yu. Gorelenko<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Ya. Pidstryhach Institute of Applied Problems  
of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine  
3-b Naukova Str., 79060 Lviv, Ukraine  
e-mail: [vromaka@polynet.lviv.ua](mailto:vromaka@polynet.lviv.ua)*

*<sup>2</sup>Ivan Franko Lviv National University  
Kyryl & Mephodiy Str., 6, 79005 Lviv; Ukraine  
e-mail: [stadnyk\\_yuriy@franko.lviv.ua](mailto:stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua)*

Calculations of band structure and distribution of electronic density (DOS) in intermetallic TiCoSb semiconductor, doped with donor impurity via Cu for Co substituting, were carried out. Dependence of the Fermi level location versus Cu donor impurity concentration in the doped TiCoSb semiconductor was found. The possible mechanisms of conduction at various donor impurities concentration were analyzed.

*Key words:* donor impurity, Fermi level, electric conductivity, Seebeck coefficient.

Стаття надійшла до редколегії 27.09.2006

Прийнята до друку 09.06.2008