

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 ІНТЕРМЕТАЛІЧНОГО НАПІВПРОВІДНИКА TiCoSb.

### II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

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

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: stadnyk\_yuriy@franko.lviv.ua

<sup>2</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

Досліджено температурні та концентраційні залежності питомого електроопору, коефіцієнтів термо-ЕРС та термоелектричної потужності напівпровідникового твердого розчину  $TiCo_{1-x}Cu_xSb$  у температурному інтервалі 80–380 К. Експериментально виявлено передбачений розрахунками перехід провідності діелектрик–метал, зумовлений переходом рівня Фермі з домішкової зони у зону провідності у разі збільшення концентрації донорних домішок.

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

У запропонованій статті досліджено вплив значних концентрацій донорних домішок Cu на електрофізичні властивості інтерметалічного напівпровідника TiCoSb, розпочаті попередньою роботою за розрахунком зонної структури та розподілу електронної густини в  $TiCo_{1-x}Cu_xSb$ .

Досліджено температурні та концентраційні залежності електропровідності ( $\sigma$ ), коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$ ), магнітної сприйнятливості ( $\chi$ ), коефіцієнта термоелектричної потужності ( $Z^*$ ) інтерметалічного напівпровідника  $TiCo_{1-x}Cu_xSb$ . Методики отримання зразків, їх структурні дослідження, вимірювання питомого електроопору ( $\rho$ ), коефіцієнта термо-ЕРС відносно міді та магнітної сприйнятливості (метод Фарадея) в області температур 80–380 К наведено в [1].

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи досліджуваних зразків підтвердили, що всі зразки  $TiCo_{1-x}Cu_xSb$  є однофазними, а розподіл атомів у них відповідає структурному типу MgAgAs (просторова група  $F\bar{4}3m$ ): 4 (Co +Cu) в  $4(a) 0 0 0$ ; 4Sb в  $4(c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ; 4 Ti в  $4(d) \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ .

Температурна залежність питомого електроопору нелегованого зразка  $p$ -TiCoSb (рис. 1) має активаційний характер.

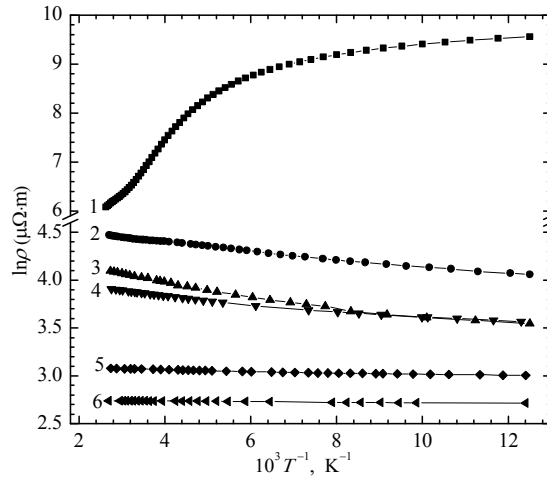


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору ( $\rho$ )  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  для різних концентрацій донорної домішки, що відповідають складам  $x$ : 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,005; 4 – 0,02; 5 – 0,3; 6 – 0,4

На залежності  $\ln \rho(1/T)$  можна умовно виділити кілька активаційних ділянок, які ми пов'язуємо з активацією електронів з  $E_F$  у нелокалізовані стани зони провідності (високі температури), активацією електронів з  $E_F$  на край рухливості зони провідності (проміжні температури) та стрибковою провідністю (область низьких температур) [2].

Висновок про напівпровідниковий тип електропровідності  $p$ -TiCoSb підтверджується також температурною залежністю коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 2). Додатній знак коефіцієнта термо-ЕРС при  $T \leq 85$  К і від'ємний при  $T > 85$  К свідчить, що досліджуваний зразок є сильно компенсованим і містить значні концентрації неконтрольованих донорних та акцепторних домішок. Зазначимо, що рентгенівські фазовий, структурний та мікροструктурний аналізи підтвердили однофазність зразка TiCoSb.

З високотемпературних ділянок залежностей  $\ln \rho(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$  для  $p$ -TiCoSb визначено величини енергій активації  $\varepsilon_1^p$  та  $\varepsilon_1^\alpha$ , відповідно, які дають величину енергетичного бар'єра між дном зони провідності та положенням рівня Фермі, що зафіксований кулонівською щільною домішковою донорної зони. В ході розрахунків  $\varepsilon_1^p \approx 103$  меВ та  $\varepsilon_1^\alpha \approx 96$  меВ. Отриманий результат суттєво відрізняється від отриманого для  $n$ -ZrNiSn [3]. Різниця між величинами  $\varepsilon_1^p$  та  $\varepsilon_1^\alpha$  для  $p$ -TiCoSb становить 7 %, тоді як для випадку  $n$ -ZrNiSn – 23%. Незначна як для інтерметалічних напівпровідників різниця між величинами енергій активації, отриманих з температурних залежностей питомого електроопору та термо-ЕРС може свідчити про адекватний опис залежності  $\alpha(1/T)$  рухом електронів на рівні Фермі таким виразом:

$$\alpha = k/e[(E_C - E_F)/k_B T + 1].$$

Як висновок, визначення величини енергії активації з цього співвідношення є слушним.

Відомо, що у напівпровіднику значні концентрації дефектів (домішок) призводять до розупорядкувань (флуктуацій), спричинених значними концентраціями заряджених домішок [2]. Такі розупорядкування (флуктуації) є однією з причин різниці між значеннями  $\varepsilon_1^p$  та  $\varepsilon_1^a$ , коли випадкові поля призводять до зміни енергії Фермі в областях, надзвичайно протяжних, щоб відбувалося тунелювання. У [3] згідно з методикою, описаною в [4], ми оцінили енергетичну різницю між мінімумом та максимумом флуктуацій потенціалу  $\delta E(\varepsilon_1^p - \varepsilon_1^a \approx 1/6\delta E)$  для  $n$ -ZrNiSn і отримали  $\delta E \approx 144$  меВ, яка близька до  $1/2$  величини ширини забороненої зони ZrNiSn і є правдоподібною за своєю величиною для частково неупорядкованих твердих тіл. Для випадку інтерметалічного напівпровідника  $p$ -TiCoSb  $\delta E \approx 42$  меВ. Порівнюючи величини  $\delta E$  для нелегованих напівпровідників  $n$ -ZrNiSn та  $p$ -TiCoSb, ми можемо лише констатувати меншу амплітуду флуктуацій в  $p$ -TiCoSb, проте пояснень цьому не маємо.

Як показано на рис. 1, легування напівпровідника  $p$ -TiCoSb незначними концентраціями донорних домішок, що відповідають складам  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  ( $x \geq 0,001$ ), призводить до ліквідації активаційних ділянок на залежностях  $\ln \rho(1/T)$ . Подібну поведінку  $\ln \rho(1/T)$  ми простежували при легуванні інтерметалічного напівпровідника  $n$ -ZrNiSn донорними домішками Cu [3].

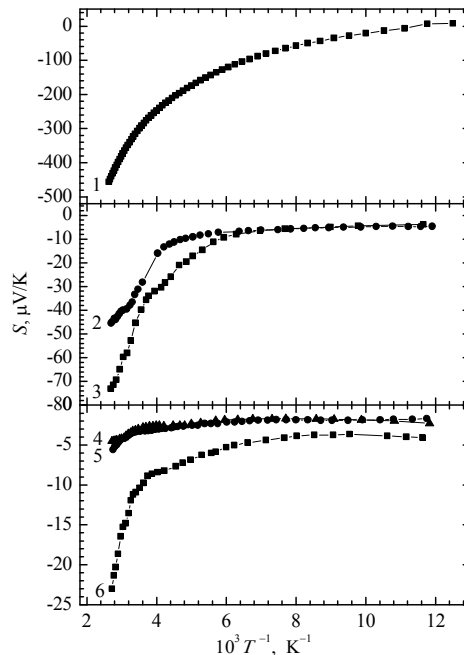


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$ )  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  для різних концентрацій донорної домішки, що відповідають складам  $x$ : 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,005; 4 – 0,02; 5 – 0,3; 6 – 0,4

Принагідно зазначимо, що легування  $p$ -TiCoSb донорною домішкою “менш електронного” Ni не призводило до ліквідації активаційних ділянок на залежностях  $\ln \rho(1/T)$  аж до концентрацій домішок Ni, які на порядок перевищували концентрацію домішки Cu в  $p$ -TiCoSb [1]. З поведінки залежностей  $\ln \rho(1/T)$  для  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  можна припустити, що провідність інтерметалічного напівпровідника  $p$ -TiCoSb набуває типово металічного характеру вже за найменш досяжних в експерименті концентрації донорної домішки Cu.

З іншого боку, як бачимо з рис. 2, для досліджуваних зразків  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$   $0 \leq x \leq 0,02$  на залежностях  $\alpha(1/T)$  мають місце чітко виражені активаційні ділянки, які, як ми вважаємо, свідчать про активацію електронів з рівня Фермі кулонівської щільності домішкової донорної зони на край рухливості зони провідності. Крім того, легування напівпровідника  $p$ -TiCoSb донорною домішкою призводить до зміни типу провідності з діркового на електронний при  $T \leq 85$  К (рис. 2, 3). Це означає, що відбулася перекомпенсація напівпровідника і, як видно з розрахунку електронної структури  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ , має місце дрейф рівня Фермі з кулонівської щільності домішкової акцепторної зони для нелегованого  $p$ -TiCoSb в напрямку зони провідності, перехід та фіксація  $E_F$  спочатку в кулонівській щільності домішкової донорної зони з подальшим входженням у зону провідності. Це, своєю чергою, має спричинити зміну величин енергій активації, зокрема, стрибкової провідності та активації з рівня Фермі на край рухливості зони провідності та в саму зону провідності [2, 4].

Із залежностей  $\alpha(1/T)$  ми визначили величини енергій активації для різних концентрацій донорних домішок, що відповідають складам твердого розчину  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ : для  $x=0$   $\epsilon_1^a \approx 96$  меВ,  $x=0,001$   $\epsilon_1^a \approx 40$  меВ,  $x=0,005$   $\epsilon_1^a \approx 26$  меВ,  $x=0,02$   $\epsilon_1^a \approx 25$  меВ. Монотонне зменшення величини енергій активації з підвищенням концентрації донорної домішки Cu, введених у напівпровідник  $p$ -TiCoSb, однозначно вказує на дрейф рівня Фермі у напрямку зони провідності з ростом концентрації домішки. І лише за концентрацій домішки Cu, що відповідають складам  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  для  $x \geq 0,3$ , активаційні ділянки відсутні як на залежностях  $\ln \rho(1/T)$ , так і  $\alpha(1/T)$ , що свідчить про входження рівня Фермі у зону провідності. Останнє пояснює металічний тип провідності інтерметалічного напівпровідника  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  для  $x \geq 0,3$ .

Поведінка магнітної сприйнятливості  $\chi$  від концентрації донорної домішки Cu в  $p$ -TiCoSb (рис. 3) також свідчить про те, що залежності  $\alpha(1/T)$  більш адекватно описують процеси провідності, ніж залежності  $\ln \rho(1/T)$ .

Той факт, що за концентрацій донорних домішок, які відповідають складам  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$   $x \geq 0,001$  провідність має металічний тип, а на залежностях  $\alpha(1/T)$  простежено активаційні ділянки, пояснюється в [4] рухливістю вільних електронів, які з'являються у зоні провідності і дають внесок у загальну провідність напівпровідника, але не впливають на величину термо-ЕРС; залежність  $\alpha(T)$  менш чутлива до змін параметрів напівпровідника, ніж  $\rho(T)$ .

Отож, металічний характер провідності  $p$ -TiCoSb, легуваного донорною домішкою Cu, свідчить про перехід  $E_F$  з домішкової акцепторної зони у домішкову донорну зону з подальшим переходом в зону провідності, що відповідає результатам розрахунків електронної структури  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ .

При легуванні інтерметалічного напівпровідника  $n$ -ZrNiSn донорною домішкою Cu відбулося монотонне зменшення величин стрибкової провідності  $\epsilon_3$

залежно від концентрації домішки [3]. Для випадку легування  $p$ -TiCoSb донорною домішкою Cu залежність  $\varepsilon_3$  від концентрації домішки має протилежний характер:  $\varepsilon_3^{\alpha}_{x=0,001} \approx 0,05$  меВ;  $\varepsilon_3^{\alpha}_{x=0,005} \approx 0,4$  меВ;  $\varepsilon_3^{\alpha}_{x=0,02} \approx 0,4$  меВ. Зазначимо, що величина стрибкової провідності  $\varepsilon_3$  для концентрацій донорної домішки, що відповідають складам  $x=0,005$  та  $x=0,02$  збігаються з точністю до похибки експерименту. Збільшення  $\varepsilon_3$  в інтервалі концентрацій  $x \leq 0,005$  та незмінність при  $0,005 < x \leq 0,02$  стає зрозумілою під час використання підходів для аналізу сильно легованих напівпровідників, викладених у [4].

Напівпровідники  $n$ -ZrNiSn та  $p$ -TiCoSb принципово відрізняються за типом провідності, і тому введення у них домішок, наприклад, донорного типу призведе до протилежних результатів стосовно глибини і ширини потенціального рельєфу. Якщо припустити, що концентрація неконтрольованих акцепторів та донорів в зразках  $n$ -ZrNiSn та  $p$ -TiCoSb є величиною постійною, а також сталими є умови отримання зразків, то збільшення концентрації донорних домішок у випадку сильно легованого напівпровідника  $n$ -ZrNiSn призведе до збільшення енергії Фермі, як  $n^{2/3}$ , а потенціальний рельєф зменшиться через збільшення радіусу електронного екранування  $r_0$ .

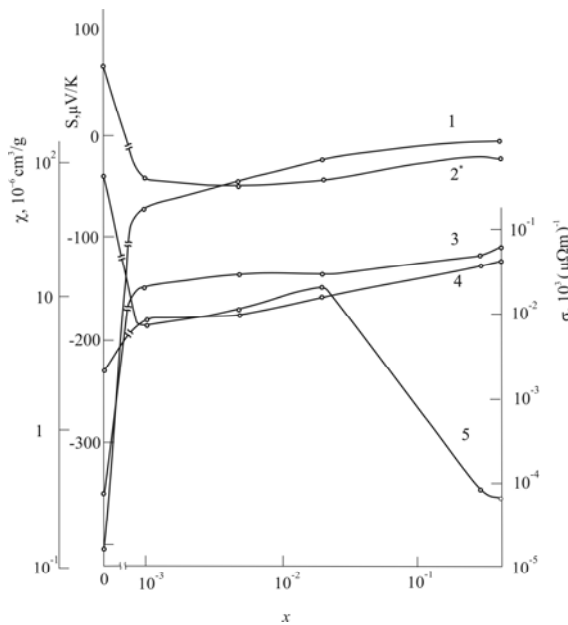


Рис. 3. Залежності коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$ ) при 350 К (1) та 80 К (2\*), електропровідності  $\sigma$  при 80 К (3) та 350 К (4), магнітної сприйнятливості  $\chi$  при 300 К (5) від складу  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ , – масштаб по осі ординат збільшено у 10 разів

Для випадку напівпровідника  $p$ -TiCoSb, легування донорними домішками спочатку спричинить до збільшення потенціального рельєфу через зменшення  $r_0$  (до перекомпенсації напівпровідника). При концентраціях донорних домішок, що

призводить до зміни типу провідності напівпровідника з  $p$ - на  $n$ -тип, подальше збільшення концентрації донорних домішок, як і у випадку  $n$ -ZrNiSn, зумовить зменшення потенціального рельєфу та збільшення  $r_0$ . Оскільки  $\epsilon_3 \sim 1/r_0$ , то для випадків  $n$ -ZrNiSn та перекомпенсованого  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  ( $0,005 < x < 0,02$ ) зі збільшенням концентрації донорних домішок  $r_0$  збільшується, а для випадку  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  ( $x \leq 0,005$ ) – зменшується, що пояснює отримані результати для залежності  $\epsilon_3(x)$ .

Ми визначили [5], що умовою виникнення максимальної термоелектричної потужності  $Z^*$  ( $Z^* = \alpha^2 \cdot \sigma$ ) в інтерметалічних напівпровідниках структурного типу MgAgAs є їх сильне легування акцепторними і/або донорними домішками до концентрацій, за яких  $E_F$  фіксують краєм рухливості однієї із зон неперервних енергій (залежно від типу домішок). Крім того, було встановлено, що легування інтерметалічних напівпровідників донорними домішками шляхом заміщення атомів перехідних  $3d$ -металів на атоми сусідніх елементів, наприклад, атомів Co на Ni чи Ni на Cu, домішкова донорна зона перетинається з краєм рухливості зони провідності за концентрацій донорних домішок, які відповідають складу  $x \approx 0,05$ .

Як свідчать результати легування  $p$ -TiCoSb шляхом заміщення атомів Co на Cu, наведено на рис. 4, вихід залежностей 4, 5 на квазінасичення простежено при концентраціях донорної домішки, що є на порядок менші, ніж для випадків заміщення атомів Co на Ni чи Ni на Cu.

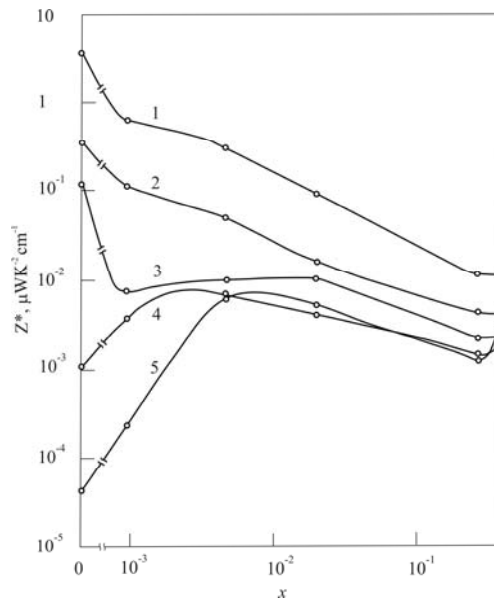


Рис. 4. Залежність коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  від складу  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  за температур: 350 К (1), 250 К (2), 150 К (3), 80 К (4), 110 К (5)

Можемо припустити, що вплив донорної домішки Cu чи то на суттєве зменшення потенціального рельєфу [2], чи на глибину залягання сформованої домішкової донорної зони [4]  $p$ -TiCoSb є на порядок суттєвішим, ніж у раніше

розглянутих напівпровідниках. Ми не можемо узагальнити цей висновок на всі інтерметалічні напівпровідники леговані перехідними  $3d$ -металами, які не є найближчими сусідами атомів, що заміщаються, оскільки це питання потребує додаткового вивчення.

Крім того, з рис. 4 робимо висновок, що при  $T \geq 150$  К рівень Фермі фіксують порогом рухливості зони провідності навіть для не легованого напівпровідника. Цей факт підтверджує висловлене припущення про адитивність впливу температури та концентрації домішок на досягнення максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  [5].

Отже, представлені результати свідчать, що спостережуваний перехід провідності діелектрик–метал в інтерметалічних напівпровідниках  $p$ -TiCoSb при легуванні донорною домішкою Cu є переходом Андерсона і відбувається при набагато менших концентраціях донорних домішок порівняно з раніше дослідженими випадками. Цей перехід зумовлено перебудовою домішкової зони сильно легованого та компенсованого напівпровідника під час проходження  $E_F$  з кулонівської щільності домішкової донорної зони на край рухливості зони провідності (злиття домішкової зони з краєм рухливості зони провідності) з подальшим входженням у зону провідності. Збіг основних результатів теоретичних розрахунків та результатів експерименту свідчить про адекватність запропонованої моделі перебудови домішкової зони під час легування напівпровідника  $p$ -TiCoSb донорною домішкою Cu.

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

- 
1. *Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Shelyapina M.G., Fruchart D. et al.* Impurity band effect on TiCo $_{1-x}$ Ni $_x$ Sb conduction. Donor impurities // J. of Alloys and Compounds. 2006. Vol. 421. P. 19–23.
  2. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
  3. *Ромака В.А., Шеляпина М.Г., Фрушарт Д., Гореленко Ю.К.* та ін. Механізми провідності інтерметалічного напівпровідника  $n$ -ZrNiSn, сильно легованого донорною домішкою Cu // Укр. фіз. журн.- прийнято до друку 06.2006 р.
  4. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с.
  5. *Ромака В.А., Фрушарт Д., Шеляпина М.Г., Стаднык Ю.В.* и др. Условия достижения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности в интерметаллических полупроводниках структурного типа MgAgAs // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. Вып. 11. С. 1309–1315.

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

**II. EXPERIMENTAL**

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

<sup>1</sup>*Ivan Franko Lviv National University  
Kyryl & Mephody Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: stadnyk\_yuriy@franko.lviv.ua*

<sup>2</sup>*Ya. Pidstryhach Institute of Applied  
Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine  
3-b Naukova Str., 79060 Lviv, Ukraine*

Temperature and concentration dependences of resistivity, Seebeck coefficient, and power factor in semiconducting  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  solid solution in the 80–380 K temperature range were investigated. The transition of conductivity insulator-metal, predicted by calculations, that was conditioned by the Fermi level displacement from impurity band to the conduction band due to the increase of donor impurity concentration, was found.

*Key words:* donor impurity, electric conductivity, Seebeck coefficient, magnetic susceptibility.

Стаття надійшла до редколегії 27.09.2006  
Прийнята до друку 09.06.2008