

УДК 621.315.592

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

**МЕХАНІЗМИ ПРОВІДНОСТІ ІНТЕРМЕТАЛІЧНОГО
НАПІВПРОВІДНИКА p -TiCoSb, ЗНАЧНО ЛЕГОВАНОГО
ДОНОРНОЮ ДОМІШКОЮ V.
I. ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ЕЛЕКТРОННОЇ
ГУСТИНИ**

Ю. Стадник¹, В. Ромака^{2,3}, В. Давидов¹, В. Ромака¹

¹Львівський національний університет ім. Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail:stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua

²Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН
України, вул. Наукова, 3-б, 79060 Львів, Україна
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

³Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 790013 Львів, Україна

Розраховано розподіл електронної густини, досліджено структурні та електрокінетичні характеристики інтерметалічного напівпровідника p -TiCoSb, значно легованого донорною домішкою V ($N_D^V \approx 9,5 \cdot 10^{19} - 1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Виявлено різний ступінь зайнятості позицій атомів Co та (Ti, V) в елементарній комірці $Ti_{1-x}V_xCoSb$, що еквівалентне уведенню у напівпровідник двох сортів акцепторної домішки. Показано, що чисельні методи розрахунку адекватно описують фізичні процеси у напівпровіднику, якщо при побудові комірки Вігнера–Зейтца враховувати величину зайнятості позицій атомів в елементарній комірці.

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

У запропонованій статті викладено результати першої частини досліджень впливу значних концентрацій донорної домішки V на зміну кристалічної та зонної структур, а також на розподіл електронної густини (DOS) інтерметалічного напівпровідника p -TiCoSb.

Дослідження впливу сильного легування інтерметалічного напівпровідника p -TiCoSb донорними домішками Ni [1] та Cu [2] дали змогу визначити домінуючі механізми провідності у широких температурному та концентраційному діапазонах та з'ясувати умови виникнення максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* ($Z^* = \alpha^2 \cdot \sigma$, де α – коефіцієнт термо-ЕРС, σ – електропровідність напівпровідника) [3]. Важливість даного результату

підкреслює те, що інтерметалічні напівпровідники зі структурою типу MgAgAs є найбільш досліджуваними та перспективними матеріалами на предмет їх використання як робочих елементів термоелектричних генераторів струму. У [4] було зазначено, що з невідомих на той час причин, інтерметалічні напівпровідники TiNiSn, ZrNiSn та HfNiSn є значно легованими та компенсованими напівпровідниками *n*-типу провідності при $T \geq 1,7$ К, тоді як TiCoSb – *p*-типу при $T \leq 95$ К. Інакше кажучи, автори [4] вважали, що в основі електронного типу провідності, наприклад, ZrNiSn чи діркового TiCoSb покладено дефекти донорної чи акцепторної природи, відповідно. У запропонованій статті ми визначимо природу таких дефектів у TiCoSb.

При розрахунках розподілу електронної густини, зонного спектра, парціального вкладу кожного з компонентів в утворення зон неперервних енергій інтерметалічних напівпровідників використовували методи псевдопотенціалу та KKR-CPA-LDA. В усіх відомих нам роботах при розрахунках DOS зайнятість позицій атомів в елементарній комірці сполуки дорівнювала 1 – усі атоми займають позиції відповідно до структурного типу MgAgAs: 4 Sb в 4(*a*) 0 0 0; 4Ti в 4(*b*) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$; 4 Co в 4(*c*) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$. Як наслідок, висновки таких розрахунків часто суперечили експериментальним результатам. Ми покажемо, що чисельні методи адекватно описують фізичні процеси у досліджуваних напівпровідниках, якщо під час побудови комірки Вігнера–Зейтца врахувати реальну зайнятість позицій атомів в елементарній комірці кристалічної сполуки.

Запропонований у [4] підхід для опису значно легованих та компенсованих напівпровідників полягає у наявності в кристалі масштабних флуктуацій потенціалу. Причиною таких флуктуацій є випадково розподілені додатньо та від'ємно заряджені центри. Виникає запитання про причини та механізми утворення таких центрів, особливо коли вони утворюються не шляхом контрольованого введення домішки, а, наприклад, в разі технологічних процесів отримання напівпровідникового матеріалу, режимів термічного відпалу тощо. Ці питання є актуальними для інтерметалічних напівпровідників, які синтезують шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів з подальшим неконтрольованим охолодженням. У запропонованій статті ми покажемо один з механізмів виникнення заряджених центрів як у нелегованому напівпровіднику *p*-TiCoSb, так і у випадку його сильного легування донорною домішкою шляхом заміщення атомів Ti ($3d^24s^2$) атомами V ($3d^34s^2$).

Досліджено структурні характеристики та розраховано розподіл електронної густини *p*-TiCoSb при легуванні донорною домішкою V з утворенням твердого розчину заміщення $Ti_{1-x}V_xCoSb$ ($N_D^V \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) – $1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,10$)). Методики отримання зразків, режими гомогенізуючого відпалу, рентгеноструктурних досліджень, розрахунку DOS у рамках самоузгодженого методу Корінгі–Кона–Ростокера у наближенні когерентного потенціалу (KKR-CPA-LDA) наведені у [1].

Рентгенівські фазовий, структурний та мікрозондовий аналізи засвідчили, що досліджувані зразки $Ti_{1-x}V_xCoSb$ є однофазними. За допомогою автоматичного рентгенівського дифрактометра HZG–4a та пакету програм CSD методом дифракції комбінованого рентгенівського випромінювання для кожного зразка визначали період елементарної комірки (*a*), уточнювали кристалічну структуру та розраховували брегівський чинник відповідності (R_{Br}) між модельним уявленням кристалічної структури $Ti_{1-x}V_xCoSb$ та експериментальними результатами за

дифракцією рентгенівського випромінювання. На рис. 1 показано модель елементарної комірки та експериментальна, розрахункова і різницева дифрактограми $Ti_{1-x}V_xCoSb$, $x=0,02$. У табл. наведені результати структурних досліджень $Ti_{1-x}V_xCoSb$. Використання методу дифракції комбінованого рентгенівського випромінювання дало підстави отримати період елементарної комірки a з точністю, яка є сумірною з результатами дифракції нейтронів. Суть структурних досліджень полягала у знаходженні варіанта розташування атомів в елементарній комірці (або їх відсутності) $Ti_{1-x}V_xCoSb$, за якого R_{Br} буде найменшим.

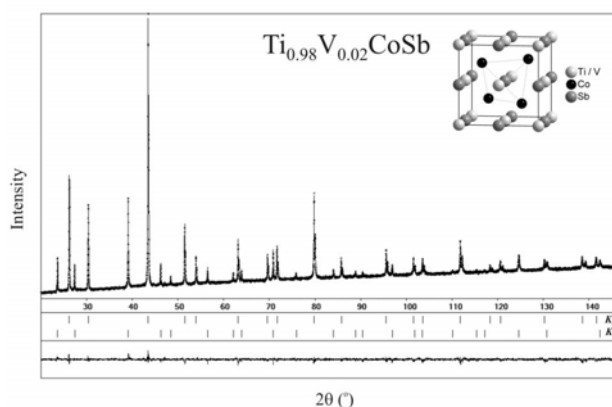


Рис. 1. Модель кристалічної структури сполуки та експериментальна, розрахункова і різницева дифрактограми $Ti_{1-x}V_xCoSb$, $x=0,02$

Таблиця

Концентраційні та структурні характеристики $Ti_{1-x}V_xCoSb$

x	a , Å	R_{Br} , %	N_D^V , см
0	5,88233(6)	4,16	0
0,005	5,88190(6)	5,77	$9,5 \cdot 10^{19}$
0,01	5,88190(6)	5,98	$1,9 \cdot 10^{20}$
0,02	5,88170(6)	8,24	$3,8 \cdot 10^{20}$
0,03	5,88129(7)	7,80	$5,7 \cdot 10^{20}$
0,04	5,88123(7)	6,79	$7,6 \cdot 10^{20}$
0,06	5,88113(6)	6,86	$1,1 \cdot 10^{21}$
0,08	5,88072(7)	5,81	$1,5 \cdot 10^{21}$
0,1	5,88042(7)	5,91	$1,9 \cdot 10^{21}$

Головним результатом структурних досліджень є визначення факту різного ступеня зайнятості позицій атомів (дефектність кристалічної структури) залежно від складу $Ti_{1-x}V_xCoSb$ (рис. 2). Зазначимо, що використаний метод дослідження не дає змоги розрізнити атоми Ti та V, а тому ми наводимо зайнятість позиції (Ti, V). З рис. 2 робимо висновок, що вже кристалічна структура сполуки p -TiCoSb є дефектною – атомні позиції Co та Ti зайняті лише 95,8 та 93,3%, відповідно. Незайняті позиції атомів Co та Ti є вакансії, еквівалентні уведенню у

напівпровідник двох сортів акцепторної домішки, концентрація якої сумірна з концентрацією вакансій. Отриманий результат дає відповідь на запитання щодо механізму “апріорного легування” TiCoSb акцепторною домішкою.

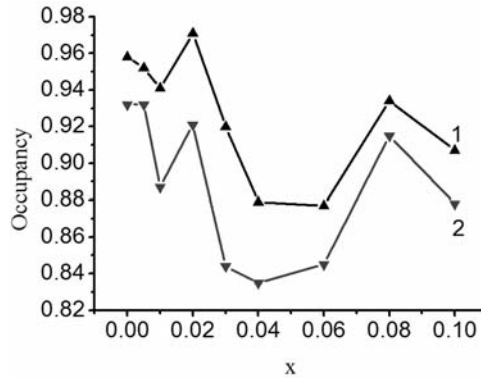


Рис. 2. Залежності ступеня зайнятості позицій атомів Co (1) та (Ti, V) (2) від складу $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$

Уведення у $p\text{-TiCoSb}$ донорної домішки V суттєво впливає на ступінь зайнятості позицій атомів Co та (Ti, V) в елементарній комірці напівпровідника. З наведених на рис. 2 результатів можемо зробити висновок щодо динаміки зміни концентрацій акцепторної та донорної домішок. Зменшення зайнятості позицій при збільшенні x означає, що швидкість генерації акцепторної домішки переважає швидкість введення донорної домішки. Своєю чергою, незначна зміна зайнятості позицій (для атомів Co у діапазоні $x \approx 0,04\text{--}0,06$ та для атомів (Ti, V) $x \approx 0,03\text{--}0,06$) свідчить про однакову швидкість появи акцепторної та донорної домішок. І, зрештою, збільшення зайнятості позицій атомів ($x > 0,06$) засвідчує, що швидкість генерації донорної домішки переважає таку для акцепторної домішки.

Отож, контрольоване введення у $p\text{-TiCoSb}$ донорної домішки V супроводжується одночасною генерацією кількох сортів компенсуючої акцепторної домішки. При цьому концентрація акцепторної домішки змінюється за іншим, ніж донорна домішка законом і близьким до залежностей 1 та 2 рис. 2. Як результат, отримуємо сильно легований та значно компенсований кристалічні напівпровідники з частковим структурним розупорядкуванням – локальною аморфізацією.

Співвідношення концентрацій акцепторної та донорної домішок (ступінь компенсації) визначатиме електрокінетичні та магнітні властивості досліджуваного напівпровідника.

Розрахунок розподілу електронної густини у $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ здійснювали як для випадку упорядкованої кристалічної структури – усі атоми займають позиції відповідно до структурного типу MgAgAs , так і з урахуванням локальної аморфізації – неупорядкована структура. Для останнього випадку у разі побудови комірки Вігнера–Зейтца враховували зайнятість позицій атомів Co та (Ti, V). Кристалічний потенціал та електронну зарядову густину вибирали сферично-симетричними всередині сфери та незмінними у проміжній області (метод “muffin-tin”). У напівпровідниках зі структурою MgAgAs три з чотирьох можливих атомні

позиції з симетрією $F\bar{4}3m$ є заповненими. Для збільшення щільності упаковки комірки Вігнера-Зейтца уведено додаткову порожню сферу навколо четвертої, незайнятої позиції. Радіуси сфер, що не перетинаються, вибирали з урахуванням максимального заповнення комірки. Розраховували як сумарну густину станів, так і парціальні внески від різних сортів атомів та електронних оболонок з $l_{max}=2$ для всіх типів атомів. Процедуру самоузгодження здійснювали доти, доки різниця значень потенціалу не досягала 10^{-4} Ry.

Результати розрахунку DOS (рис. 3) для обох випадків засвідчили, що нелегований зразок TiCoSb є напівпровідником, у якого енергетична щільність між зоною провідності та валентною зоною утворюється у наслідок значної гібридизації d -станів перехідних металів Ti та Co. Електронну густину зони провідності визначають, головню, d -станами Ti, а валентну – d -станами Co, які перетинаються з d -станами Ti та p -станами Sb. Рівень Фермі (ϵ_F) розташовується поблизу стелі валентної зони, що в експерименті має забезпечити додатний знак коефіцієнта термо-ЕРС.

Розрахунок DOS $Ti_{1-x}V_xCoSb$ для випадку упорядкованої структури засвідчив дрейф ϵ_F у напрямі зони провідності вже за найменших концентрацій донорної домішки, а при $x \approx 0,02$ рівень Фермі фіксує край рухливості зони провідності. Подальше збільшення концентрації донорної домішки супроводжується входженням рівня Фермі у зону провідності і дрейфом по зоні.

Керуючись тим, що в $Ti_{1-x}V_xCoSb$, $x < 0,02$, рівень Фермі розташовує поза зонами неперервних енергій, електропровідність напівпровідника може мати активаційний характер – стрибковий механізм перенесення заряду та активація носіїв струму з рівня Фермі на рівень протікання [5]. При $x \geq 0,02$, коли рівні Фермі та протікання зони провідності перетнуться, активаційні ділянки на температурних залежностях провідності $Ti_{1-x}V_xCoSb$ будуть відсутні.

Врахування локальної аморфізації кристалічної структури $Ti_{1-x}V_xCoSb$ у разі здійснення розрахунків розподілу електронної густини призводить до принципово інших результатів. Як бачимо з рис. 3, поблизу валентної зони з'являється новий максимум густини станів, пов'язаний з утворенням вакансій позицій атомів Co та (Ti, V), який фіксує положення ϵ_F . Легування TiCoSb донорною домішкою V і одночасна

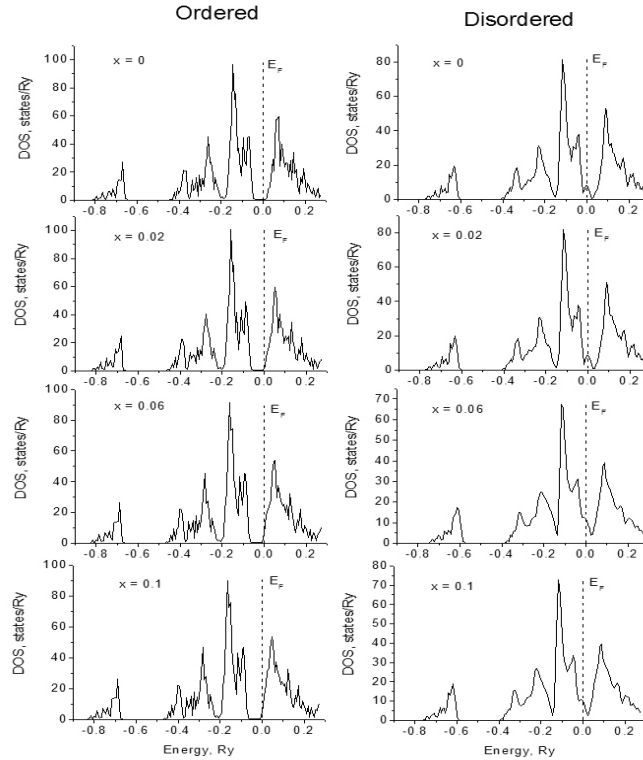


Рис. 3. Розподіл сумарної електронної густини для упорядкованого та неупорядкованого розташування атомів в елементарній комірці $Ti_{1-x}V_xCoSb$

генерація компенсуючої акцепторної домішки не призводять до монотонного дрейфу рівня Фермі у напрямі зони провідності, як це мало місце у випадку упорядкованої структури. Оскільки до значень $x \approx 0,06$ одночасно збільшуються концентрації як донорної, так і акцепторної домішок, то провідність та тип носіїв струму значно легованого напівпровідника $Ti_{1-x}V_xCoSb$ визначатиметься ступенем компенсації.

Розрахунки також свідчать, що різка зміна густини станів на рівні Фермі $n(\epsilon_F)$ простежено у разі $x \geq 0,01$. Для менших значень x (менших концентрацій домішки) $n(\epsilon_F)$ визначається d -електронами Ti з суттєвим вкладом d -станів V . Для $x > 0,01$ визначальним є вклад d -електронів V .

Отже, легування напівпровідника $TiCoSb$ донорною домішкою V супроводжується одночасною генерацією дефектів акцепторної природи, зміною ступеня компенсації напівпровідника, що, своєю чергою, змінює взаємне розташування рівнів Фермі та протікання зони провідності, а також механізми провідності.

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

1. 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.
2. Ромака В. А., Стадник Ю. В., Фрушарт Д., Тобола Я. та ін. Особливості легування інтерметалічного напівпровідника $p\text{-TiCoSb}$ донорною домішкою Cu. 1. Розрахунок електронної структури // *Укр. фіз. журн.* 2007. Т. 52. № 5. С. 455–459.
3. Ромака В. А., Фрушарт Д., Шеляпина М. Г., Стадник Ю. В. и др. Условия достижения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности в интерметаллических полупроводниках структурного типа MgAgAs // *Физ. и техн. полупровод.* 2006. Т. 40. Вып. 11. С. 1309–1315.
4. Ромака В. А., Стадник Ю. В., Ромака В. В., Fruchart D. и др. Особенности проводимости сильно легированного акцепторной примесью In интерметаллического полупроводника $n\text{-ZrNiSn}$ // *Физ. и техн. полупровод.* Т. 41. Вып. 9. С. 1059–1065.
5. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников // М.: Наука, 1979. 406 с.

**THE CONDUCTION MECHANISMS IN $p\text{-TiCoSb}$ INTERMETALLIC SEMICONDUCTOR HEAVILY DOPED WITH A V DONOR IMPURITY
I. THE STRUCTURAL AND ELECTRON DENSITY INVESTIGATIONS**

Yu. Stadnyk¹, V. Romaka^{2,3}, V. Davydov¹, V. Romaka²

¹*Ivan Franko Lviv National University,
Kyryl & Mephody Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

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

³*National University “Lvivska Politechnika”,
Bandera Str.,12, 79013 Lviv, Ukraine*

Crystal structure characterization and the calculation of the electronic density of states (DOS) for TiCoSb intermetallic semiconductor heavy doped with V donor impurity (where concentration $N_D^{(V)}$ varied from $9,5 \cdot 10^{19}$ to $1,9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) were performed. The variable occupation numbers of the Co and (Ti, V) atomic positions in the $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ crystal lattices were estimated. This seems as an introduction inside this semiconductor the two sorts of the acceptor impurity. It was shown that numerical simulation of the investigated physical phenomena should be adequate, if for the choice of the Wigner-Seitz cell we had taken in consideration the variable occupation number of the atomic lattice sites in the unit cell.

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

Стаття надійшла до редколегії 23.11.2007
Прийнята до друку 08.07.2008