

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, СИЛЬНО ЛЕГОВАНОГО
ДОНОРНОЮ ДОМІШКОЮ V.
II. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ**

В. Ромака^{1,2}, Ю. Стадник³, А. Горинь³, Ю. Гореленко³

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики
ім. Я. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-б, 79060 Львів, Україна
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

²Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, 790013 Львів, Україна

³Львівський національний університет ім. Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua

Досліджено температурні та концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС інтерметалічного напівпровідника p -TiCoSb, значно легованого донорною домішкою V ($N_D^V \approx 9,5 \cdot 10^{19} - 1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $T=80-380 \text{ K}$). Виявлено перехід провідності діелектрик–метал–діелектрик, зумовлений різними швидкостями уведених у кристал донорних домішок та одночасно утворених структурних дефектів акцепторної природи за механізмом, установленим у праці [1].

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

У запропонованій статті викладено результати другої частини досліджень впливу значних концентрацій донорної домішки V на електрокінетичні характеристики інтерметалічного напівпровідника p -TiCoSb.

Дослідження впливу значного легування інтерметалічного напівпровідника p -TiCoSb донорною домішкою V на структурні характеристики та розподіл електронної густини (DOS) $Ti_{1-x}V_xCoSb$ дало змогу встановити різний ступінь заповнення позицій атомів (дефектність кристалічної структури) залежно від складу твердого розчину. Незайняті позиції атомів Co та Ti є вакансіями, що еквівалентне уведенню у напівпровідник двох сортів акцепторної домішки, концентрація якої сумірна з концентрацією вакансій. Отже, контрольоване уведення у p -TiCoSb донорної домішки V супроводжується одночасною генерацією кількох сортів компенсуючої акцепторної домішки. При цьому концентрація цієї домішки змінюється за іншим, ніж донорна домішка, законом. Як результат, легування інтерметалічного напівпровідника p -TiCoSb донорною домішкою V супроводжується зміною ступеня компенсації, що, своєю чергою,

повинно супроводжуватися зміною взаємного розташування рівнів Фермі та протікання зони провідності, а також механізми провідності.

У запропонованій статті ми покажемо, як результати структурних досліджень та розподілу електронної густини в $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ дають змогу зрозуміти механізми провідності p - TiCoSb , сильно легованого донорною домішкою V. Досліджувалися температурні та концентраційні залежності питомого опору та коефіцієнта термо-ЕРС p - TiCoSb під час легування донорною домішкою V з утворенням твердого розчину заміщення $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ ($N_D^V \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x=0,005$)– $1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x=0,10$)).

Температурні залежності питомого опору $\ln \rho(1/T)$ та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ для деяких досліджуваних зразків $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ показані на рис. 1, 2, відповідно. Проаналізуємо наведені результати. Спочатку розглянемо нелегований напівпровідник p - TiCoSb .

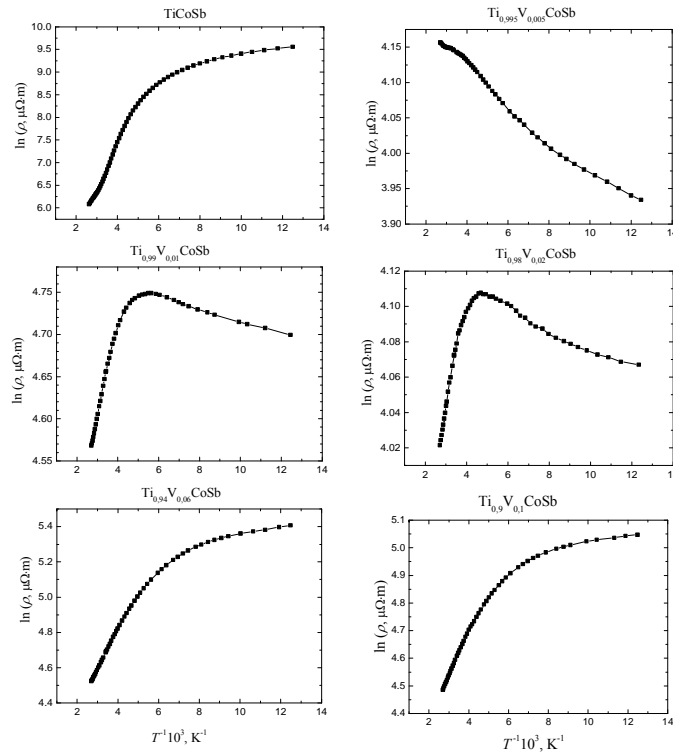


Рис. 1. Температурні залежності питомого опору (ρ) $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$

Залежності $\ln \rho(1/T)$ і $\alpha(1/T)$ p - TiCoSb є типовими для легованих напівпровідників і на них можна виділити високо- та низькотемпературні активаційні ділянки, що засвідчують наявність, як мінімум, двох активаційних механізмів провідності. Це – активація електронів із рівня Фермі (ϵ_F) на рівень протікання зони провідності (ϵ_1^p) [1] та стрибки електронів (ϵ_3^p) [2] за станами з енергіями, близькими до рівня Фермі (дрібномасштабні флуктуації зони провідності є ізольованими). Той факт, що в p - TiCoSb при $T \approx 95 \text{ K}$ має місце зміна знаку $\alpha(1/T)$ засвідчує близькість концентрацій іонізованих акцепторів та донорів – ступінь компенсації є максимальною. Доказом такої близькості є також

найбільше значення енергії активації $\varepsilon_1^p=106,1$ меВ. Відповідно до розрахунків [3], у значно легovanому та повністю компенсованому напівпровіднику рівень Фермі розташовується посередині забороненої зони, а тому енергія активації з рівня Фермі на рівень протікання буде найбільшою. З таблиці видно, що ε_1^p є найбільшою з усіх досліджуваних зразків.

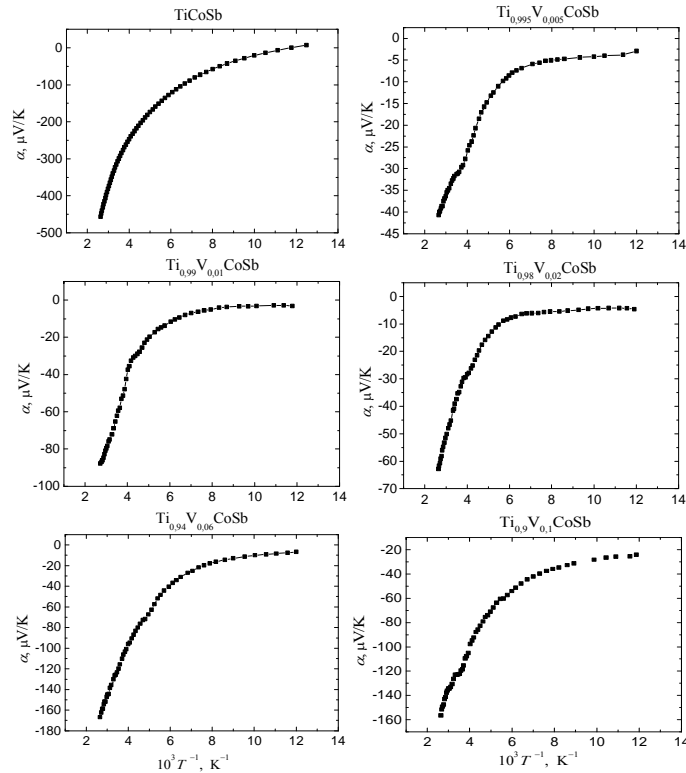


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта термо-ЕРС (α) $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$

Легування p -TiCoSb найменш досяжними в експерименті концентраціями донорної домішки, що відповідає складу $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$, $x=0,005$, призводить до перекомпенсації напівпровідника з діркового на електронний тип провідності і реалізації переходу провідності діелектрик–метал. На залежності $\ln \rho(1/T)$ відсутні активаційні ділянки (рис. 1). Такий тип поведінки $\ln \rho(1/T)$ є зрозумілим, неодноразово ми спостерігали під час легування p -TiCoSb донорними домішками Ni [4] та Cu [5] і пов'язаний з перетином рівнів Фермі та протікання зони провідності [1, 3], а також ”залиттям” основними носіями дрібномасштабних флуктуацій [2].

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

x	$N_D^V, \text{см}^{-3}$	$\varepsilon_1^p, \text{меВ}$	$\varepsilon_1^\alpha, \text{меВ}$	$\varepsilon_3^p, \text{меВ}$	$\varepsilon_3^\alpha, \text{меВ}$
0	0	106,1	196,2	5,2	10,67
0,005	$9,5 \cdot 10^{19}$	–	12,9	–	0,3
0,01	$1,9 \cdot 10^{20}$	10,4	43,6	–	0,2
0,02	$3,8 \cdot 10^{20}$	6,4	34,1	–	0,3
0,03	$5,7 \cdot 10^{20}$	27,1	53,3	3,1	1,4
0,04	$7,6 \cdot 10^{20}$	22,1	51,6	0,3	0,4
0,06	$1,1 \cdot 10^{21}$	20,0	50,2	1,6	1,7
0,08	$1,5 \cdot 10^{21}$	17,4	42,1	1,5	1,8
0,1	$1,9 \cdot 10^{21}$	15,2	46,2	0,8	2,6

Найбільшою цікавістю є вигляд залежностей $\ln \rho(1/T)$ з подальшими концентраціями донорної домішки V. *A priori* можна було припустити, що збільшення концентрації донорної домішки у напівпровіднику $Ti_{1-x}V_xCoSb$ тепер вже *n*-типу не змінить металічного характеру залежностей $\ln \rho(1/T)$. Однак результати, показані на рис. 1, свідчать про зрив металічної провідності та появи на залежностях $\ln \rho(1/T)$ високотемпературних активаційних ділянок (для $x=0,01$ та $x=0,02$), а при $x \geq 0,03$ – і низькотемпературних. Зрив металічної провідності у напівпровіднику електронного типу провідності можливий лише за умови уведення в зразок компенсуючої акцепторної домішки [1]. Ми ж легуємо зразки *p*- $TiCoSb$ донорною домішкою V. Зрозуміти та якісно пояснити поведінку залежностей $\ln \rho(1/T)$ $Ti_{1-x}V_xCoSb$ для $x \geq 0,01$ без залучення результатів структурних досліджень та розрахунку розподілу електронної густини неможливо. Саме механізм синхронної появи у кристалі компенсувальних донорної (V) та акцепторної (вакансії) домішок забезпечує напівпровідниковий тип залежностей $\ln \rho(1/T)$ в усьому діапазоні концентрацій легуючої донорної домішки – до $N_D^V = 1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Аналіз залежностей ступеня зайнятості позицій атомів Co та (Ti, V), а також зміна величини енергії активації ε_1^p від складу $Ti_{1-x}V_xCoSb$ (рис. 3) засвідчує, що різкий ріст $\varepsilon_1^p(x)$ має місце на ділянці найменшої зайнятості позицій атомів Co та (Ti, V). Своєю чергою, зростання енергії активації ε_1^p свідчить про збільшення енергетичного бар'єра між рівнями Фермі та протікання зони провідності – рівень Фермі дрейфує у напрямку валентної зони. Така поведінка ε_F можлива лише у разі зміни ступеня компенсації напівпровідника, причому швидкість генерації акцепторної домішки перевищує швидкість зміни концентрації донорної домішки V. Останній результат підтверджується типом зміни ступеня зайнятості позицій атомів від концентрації донорної домішки (рис. 3). Практично лінійне зменшення величини енергії активації ε_1^p починається у разі рівності швидкостей генерації акцепторної та донорної домішок, що засвідчує реверс рівня Фермі та його дрейф тепер у напрямку зони провідності.

А це є можливим лише у разі збільшення концентрації донорної домішки над акцепторною, що є також зрозумілим з наведених вище результатів. Отже, знаходить своє підтвердження висновок, зроблений на підставі результатів розрахунку розподілу електронної густини, – легування *p*-TiCoSb донорною домішкою V та одночасна генерація компенсуючої акцепторної домішки спричинюють різний ступінь компенсації напівпровідника та змінює взаємне розташування рівнів Фермі та протікання зони провідності.

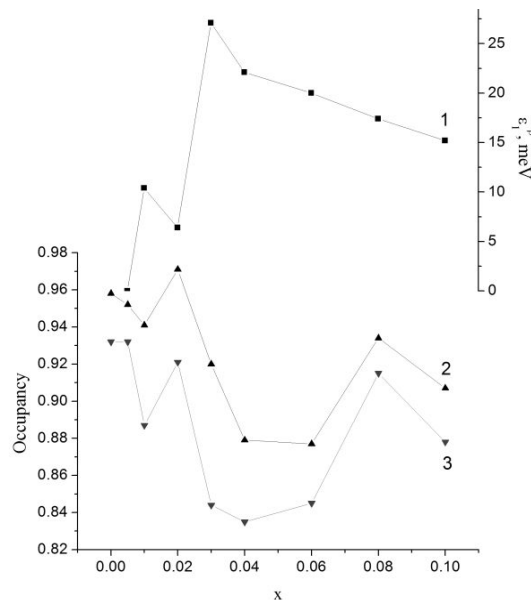


Рис. 3. Залежності ступеня зайнятості позицій атомів Co (2), (Ti, V) (3) та зміни енергії активації ε_1^p (1) від складу $Ti_{1-x}V_xCoSb$

Для зразків, у яких на залежностях $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ наявні активаційні ділянки та використовуючи вираз Мотта [6] для коефіцієнта термо-ЕРС,

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2 T}{e} \cdot \frac{\partial \ln n(\varepsilon_F)}{\partial E},$$

визначені величини енергій активації ε_1^p , ε_1^a , ε_3^p та ε_3^a (див. табл.). Наведені результати вкладаються у рамки запропонованого в [4] підходу для опису параметрів флуктуації – амплітуди флуктуації та усередненої глибини потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації (тонкої структури флуктуації).

Для зразків, у яких на залежностях $\ln \rho(1/T)$ немає низькотемпературних активаційних ділянок ($0 \leq x \leq 0,02$), глибина дрібномасштабної флуктуації є незначною ($\varepsilon_3^a \approx 0,3$ меВ) і ми не спостерігаємо стрибкового механізму провідності ε_3^p – основні носії “заливають” дрібномасштабний рельєф [2]. У разі збільшення ступеня компенсації напівпровідника (збільшення концентрації акцепторної домішки у напівпровіднику *n*-типу) збільшується амплітуда флуктуації, а також глибина потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації. А це, своєю чергою, призводить до появи стрибкового механізму перенесення струму. Складна

залежність ступеня компенсації зразків від концентрації донорної домішки, тим не менше, дає змогу простежити залежність між концентрацією домішки, з одного боку, та амплітудою флуктуації і усередненою глибиною потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації, з іншого боку, як це було в інтерметалічних напівпровідниках $ZrNiSn_{1-x}In_x$ [7].

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

1. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Переход от металлической проводимости к активационной в компенсированных полупроводниках // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 61. Вып. 2. С. 816–825.
2. Шкловский Б. И. Прыжковая проводимость сильно легированных полупроводников // Физ. и техн. полупроводн. 1973. Т. 7. Вып. 1. С. 112–118.
3. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 62. Вып. 3. С. 1156–1165.
4. Ромака В. А., Шеляпина М. Г., Стадник Ю. В. и др. Роль примесной зоны при переходе диэлектрик-металл при изменении состава сильно легированного и компенсированного полупроводникового твердого раствора $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ // Физ. и техн. полупроводн. 2006. Т. 40. Вып. 7. С. 796–801.
5. Ромака В. А., Стадник Ю. В., Фрушарт Д., Тобола Я. та ін. Особливості легування інтерметалічного напівпровідника p - $TiCoSb$ донорною домішкою Sn . II. Експериментальні дослідження // Укр. фіз. журн. 2007. Т. 52. № 7. С. 650–656.
6. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные переходы в некристаллических полупроводниках. М.: Мир, 1982. 368 с.
7. Ромака В. А., Стадник Ю. В., Ромака В. В. та др. Особенности проводимости сильно легированного акцепторной примесью In интерметаллического полупроводника n - $ZrNiSn$ // Физ. и техн. полупроводн. 2007. Т. 41. Вып. 9. С. 1059–1065.

**THE CONDUCTION MECHANISMS IN *p*-TiCoSb INTERMETALLIC
SEMICONDUCTOR HEAVILY DOPED WITH A V DONOR IMPURITY
II. ELECTRO-TRANSPORT INVESTIGATIONS**

V. Romaka^{1,2}, Yu. Stadnyk³, A. Horyn³, Yu. Gorelenko³

¹*Ya. Pidstryhach Institute of Applied Problems of Mechanics and Mathematics National
Academy of Sciences of Ukraine,*

3-b Naukova Str., 79060 Lviv, Ukraine

²*National University "Lvivska Politechnika",*

Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine

³*Ivan Franko Lviv National University,*

Kyryl & Mephodiy Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine

Temperature and concentration dependences of the resistivity and thermopower of the *p*-TiCoSb intermetallic semiconductor, heavy doped with the V donor impurity (concentration $N_D^{(V)} \approx 9,5 \cdot 10^{19} - 1,9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), in the temperature range 80–380 K were presented. The transition of conductivity insulator-metal caused by different rates of doping the samples by the donor impurity and simultaneous formation the structural defects with the acceptor nature was found. The data analysis was carried out within the framework of the heavy doped and compensated semiconductor of the Shklovskiy-Efros model.

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

Стаття надійшла до редколегії 23.11.2007

Прийнята до друку 08.07.2008