

ВПЛИВ СИЛЬНОГО ЛЕГУВАННЯ ДОНОРНОЮ ДОМІШКОЮ Cu НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРМЕТАЛІЧНОГО НАПІВПРОВІДНИКА p -TiCoSb

Ю. В. Стадник¹, В. А. Ромака^{2,3}, Я. Тобола⁴, Ю. К. Гореленко¹, Л. П. Ромака¹, А. М. Горинь¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна,

²Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-б, 79060, Львів, Україна,

³Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна,

⁴Науково-технологічний університет Гірничо-металургійної академії,
30-059, Краків, Польща

(Отримано 21 листопада 2006 р.; в остаточному вигляді — 27 червня 2008 р.)

Здійснено розрахунок зонної структури, розподіл густини станів (DOS) та положення рівня Фермі інтерметалічного напівпровідника p -TiCoSb при легуванні його донорними домішками шляхом заміщення атомів Co на Cu, досліджено структурні характеристики, температурні та концентраційні залежності питомого електроопору, магнітної сприйнятливості, коефіцієнта термо-ЕРС для $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$. Експериментально виявлено передбачений розрахунками перехід провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона). Наявність магнітного впорядкування на діелектричній ділянці переходу й парамагнетизм Паулі на металічній, суттєва розбіжність величин енергій активації, отриманих із високотемпературних ділянок залежностей електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС, пояснено за допомогою моделі сильно легovanого й сильно компенсованого напівпровідника як аморфного напівпровідника.

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

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

I. ВСТУП

У запропонованій роботі, яка продовжує вивчення інтерметалічних напівпровідників зі структурою типу MgAgAs, досліджено вплив значних концентрацій донорної домішки Cu на зонну структуру та розподіл густини електронних станів (DOS), поведінку електропровідності (σ), коефіцієнта термо-ЕРС (S), магнітної сприйнятливості (χ), просторове розташування атомів у елементарній комірці напівпровідника TiCoSb при його легуванні шляхом заміщення атомів перехідних металів Co ($3d^74s^2$) на Cu ($3d^{10}4s^1$). При цьому концентрація донорів змінювалася від $N_D = 1.9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.001$) до $N_D = 7.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.4$).

У [1–7] вивчено напівпровідникові тверді розчини $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSn}$, $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ та $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$. Ці дослідження дали змогу визначити роль домішкових зон у провідності інтерметалічних напівпровідників, запропонувати моделі їх перебудови при зміні концентрації домішок, а також сформулювати умови досягнення максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* ($Z^* = S^2 \cdot \sigma$) [8]. Останній результат є надзвичайно актуальним і з практичного погляду, оскільки інтерметалічні напівпровідники з кристалічною структурою типу MgAgAs є найбільш перспективними матеріалами для елементів термоелектричних генераторів струму [9].

Звернімо увагу на технологічну особливість синтезу досліджуваних напівпровідникових сполук: це

сплавлення шихти вихідних компонентів із наступним швидким неконтрольованим охолодженням розплаву. Своєю чергою, таке охолодження розплаву є одним зі способів отримання неупорядкованих сплавів [10], що призводить, зокрема, до структурних розупорядкувань, локальних деформацій і, як результат, флюктуації країв валентної зони та зони провідності. З іншого боку, в сильно легovanому напівпровідникові енергетична схема матиме подібний вигляд внаслідок флюктуації значних концентрацій заряджених домішок [11]. У [12] запропоновано енергетичну модель повністю компенсованого кристалічного напівпровідника як модель аморфного напівпровідника.

Флюктуації зон неперервних енергій в аморфних напівпровідниках проявляються, зокрема, у такий спосіб, що величини енергій активації, визначені з температурних залежностей електроопору (ε_1^p) та коефіцієнта термо-ЕРС (ε_1^S) для однакових температурних ділянок, суттєво відрізняються [10]. У класичних, слабо легovanаних напівпровідниках, у яких відсутні флюктуації зон, величина енергетичного бар'єра не залежить від способів її визначення.

В [1–7] ми показали, що спостережувані переходи провідності діелектрик-метал у напівпровідникових твердих розчинах є переходами Андерсона [10, 11]. Своєю чергою, за наявності магнітного компонента та сильних кореляцій в електронному газі при переході Андерсона може виникнути псевдощілина, що приведе до зміни знака коефіцієнта термо-ЕРС (якщо зразок компенсований), а у діелектричному стані

кристалічна речовина буде антиферромагнетиком [10]. Два експериментально спостережені в [1–7] результати — інверсія знака $S(x)$ при переході провідності діелектрик-метал та суттєва різниця значень енергій активації ε_1^p й ε_1^s — вказують на те, що до вивчення напівпровідників можна застосувати енергетичну модель аморфного напівпровідника.

У цьому контексті ми акцентуємо увагу на слові “аморфний”, оскільки досліджуваний інтерметалічний напівпровідник $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ кристалізується в такому ж структурному типі (MgAgAs), як і раніше вивчені напівпровідники [1–7], крім того, однаковими є умови їх синтезу. Все це дає підстави застосувати до твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ модель аморфного напівпровідника.

Методики отримання зразків, їх структурні дослідження, вимірювання питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термо-ЕРС щодо міді та магнітної сприйнятливості в зоні температур $80 \div 380$ К наведено в [1]. Методику розрахунку зонної структури та розпо-

ділу густини станів $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ у межах самоузгодженого методу Корінгі–Кона–Ростокера в наближенні когерентного потенціалу та локальної густини (KKR-CPA-LDA) описано в [6, 13].

II. РОЗРАХУНОК ГУСТИНИ ЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ У $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$

На рис. 1 подано результати розрахунку парціальної та сумарної густини станів для різних значень x твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$. Із розрахунків випливає, що нелегований сплав TiCoSb є напівпровідником, в якому енергетична щілина (E_g) між зоною провідності та валентною зоною утворюється внаслідок сильної гібридизації d -станів перехідних елементів (Ti та Co): електронна густина зони провідності визначається головню d -станами Ti, тоді як валентна зона — d -станами Co, що перекриваються з d -станами Ti та p -станами Sb.

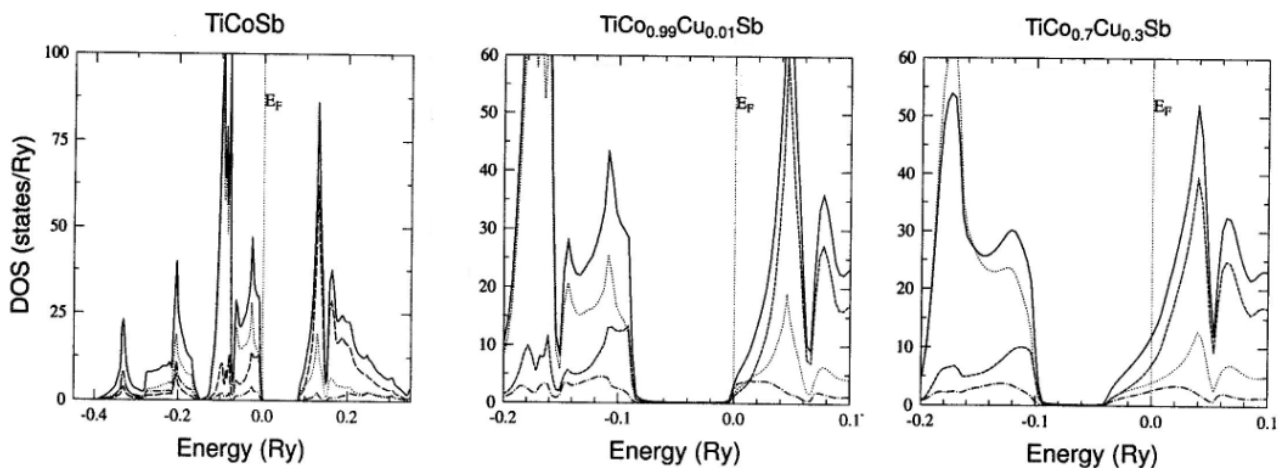


Рис. 1. Розподіл густини станів (DOS) в $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$. Сумарний DOS — суцільна лінія, внески атомів Ti, Co та Sb — пунктир, крапки та штрих-пунктир відповідно.

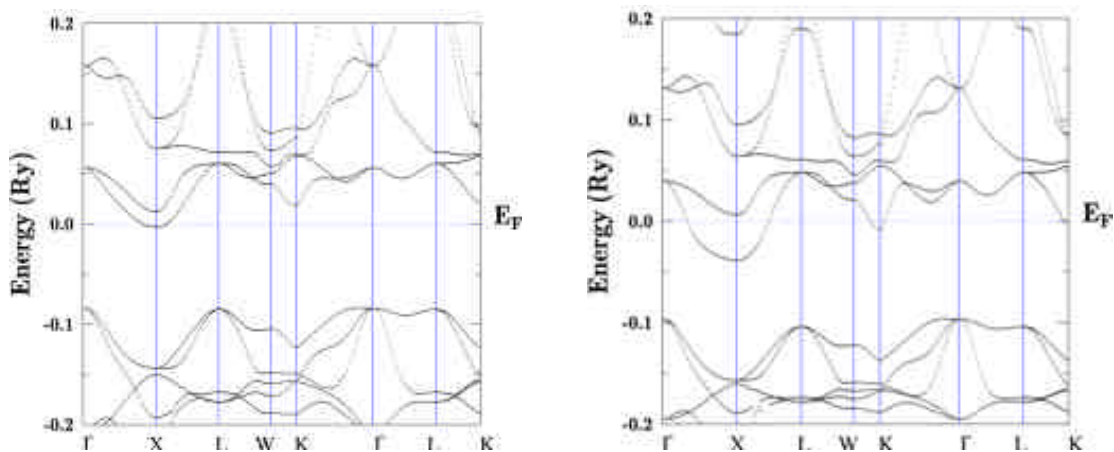


Рис. 2. Зонна структура твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$.

Аналіз дисперсійних залежностей $E(\mathbf{k})$ (рис. 2) показує, що в інтерметалічному напівпровідникові $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ непряма енергетична щілина з'являється між точками Γ та X зони Бріллюена. Розрахована величина енергетичної щілини $E_g \approx 1$ еВ. Рівень Фермі (E_F) у напівпровідникові TiCoSb розташовується в забороненій зоні поблизу вершини валентної зони (рис. 1). Отриманий результат для TiCoSb збігається з розрахунками отриманими методами псевдопотенціалу [14] та CPA-LDA [15].

Легування інтерметалічного напівпровідника TiCoSb донорною домішкою Cu приводить до дрейфу E_F у напрямку до дна зони провідності (рис. 1, 2). Розрахунки показують, що вже при $x = 0.01$ рівень Фермі розташовується на краю рухливості зони провідності. Подальше збільшення концентрації донорних домішок супроводжується входженням E_F у зону провідності та дрейфом по зоні. Для концентрації домішки, що відповідає складу $\text{TiCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{Sb}$, рівень Фермі розташовується глибоко в зоні провідності (рис. 1, 2). Розрахунок положення E_F та розподілу густини станів, при умові повного заміщення в сполуці TiCoSb атомів Co на Cu (гіпотетична сполука TiCuSb), спричиняє зникнення забороненої зони внаслідок перекриття зон провідності та валентної (рис. 1).

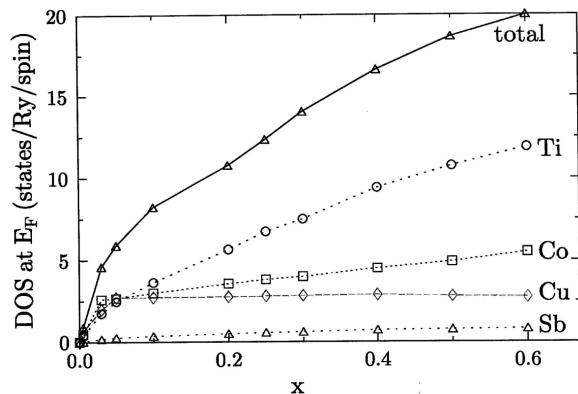


Рис. 3. Внесок різних компонентів напівпровідникового твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ у сумарну величину густини станів на рівні Фермі.

Як впливає з рис. 3, внесок різних компонентів напівпровідникового твердого розчину заміщення $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ в сумарну величину електронної густини на рівні Фермі ($n(E_F)$) не є однаковим. Додавання в напівпровідник TiCoSb вже незначної домішки Cu приводить до різкого збільшення $N(E_F)$, головню, через внесок d -станів Cu. При концентраціях домішки Cu, що відповідають складам $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$, $x > 0.1$, внесок d -станів атомів Ti та Co в $N(E_F)$ збільшується, тоді як внесок d -станів атомів Cu практично не змінюється. Розрахунки показують, що найбільша зміна густини станів на рівні Фермі при легуванні інтерметалічного напівпровідника TiCoSb донорною домішкою Cu відбувається при концентраціях, що відповідають складам $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$, $x < 0.1$ (рис. 3).

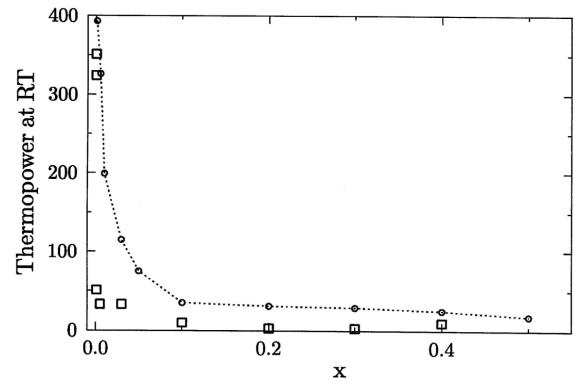


Рис. 4. Розрахована (○) ($T = 300$ K) та експериментальна залежності коефіцієнта термо-ЕРС ($\mu\text{V}/\text{K}$) напівпровідникового твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ від його складу.

Застосовуючи співвідношення Мотта для коефіцієнта термо-ЕРС [10]:

$$S = \frac{2\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2 T}{e} \cdot \left. \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right|_{(E=E_F)}$$

у випадку, коли провідність напівпровідника визначається рухом електронів на рівні Фермі, ми також розраховували величини коефіцієнта термо-ЕРС напівпровідникового твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ (рис. 4) в залежності від його складу при $T = 300$ K. Наведена залежність Мотта передбачає, що електропровідність напівпровідника $\sigma(E)$ пропорційна величині DOS на рівні Фермі ($\sigma(E) \sim N(E) \cdot \mu(E)$); припускається, що рухливість носіїв $\mu(E)$ мало залежить від енергії. У такому випадку нахил залежності коефіцієнта термо-ЕРС від складу визначатиметься наведеним вище співвідношенням ($S/T \sim \partial \ln \sigma(E) / \partial E$ при $E = E_F$). Тоді стає зрозумілою подібність у поведінці залежностей $1/N(E_F) = f(x)$ та $S = f(x)$. З аналізу результатів, поданих на рис. 1–3, можна прогнозувати, що оскільки E_F у TiCoSb розташовується поблизу валентної зони, то ми маємо справу з аналогом напівпровідника діркового типу провідності, у якого рівень Фермі фіксується кулонівською щілиною домішкової акцепторної зони. У такому випадку термо-ЕРС має бути позитивною.

Електропровідність напівпровідників при низьких температурах має носити активаційний характер, тому що рівень Фермі у сплавах $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$, $x < 0.01$ розташовується поза зонами неперервних енергій, тобто існує стрибковий механізм електропровідності по домішковій зоні (аж до металізації провідності в домішковій зоні [10]) та активація носіїв струму в зоні неперервних енергій і на край рухливості зони провідності. При $x \geq 0.01$, коли E_F фіксується краєм рухливості зони провідності або проникає у зону, дрейфуючи по ній, провідність $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ визначатиметься вільними електронами в досліджуваному температурному інтервалі. Отже, легування інтерметалічного напівпровідника TiCoSb донорною домішкою Cu спричинить зміну механізмів провідності — від активаційного до металічного (тобто реалізацію переходу Андерсона [10, 11]).

**III. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ
ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

Рентгенівський фазовий та структурний аналізи досліджених зразків підтвердили, що всі сплави $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ є однофазними, а розподіл атомів у них відповідає структурному типові MgAgAs (просторова група $F43m$): 4 (Co,Cu) в $4(c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$; 4 Sb в $4(a) 0 0 0$; 4 Ti в $4(b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

Температурній залежності питомого електроопору нелегованого зразка p -TiCoSb (рис. 5) властивий активаційний характер — на графіку $\ln \rho(1/T)$ спостерігаємо кілька активаційних ділянок, які для слабо легованих напівпровідників можна пов'язати з активацією електронів із рівня Фермі в нелокалізовані стани зони провідності (високі температури), активацією електронів з E_F на край рухливості зони провідності (проміжні температури) та стрибковою провідністю (ділянка низьких температур).

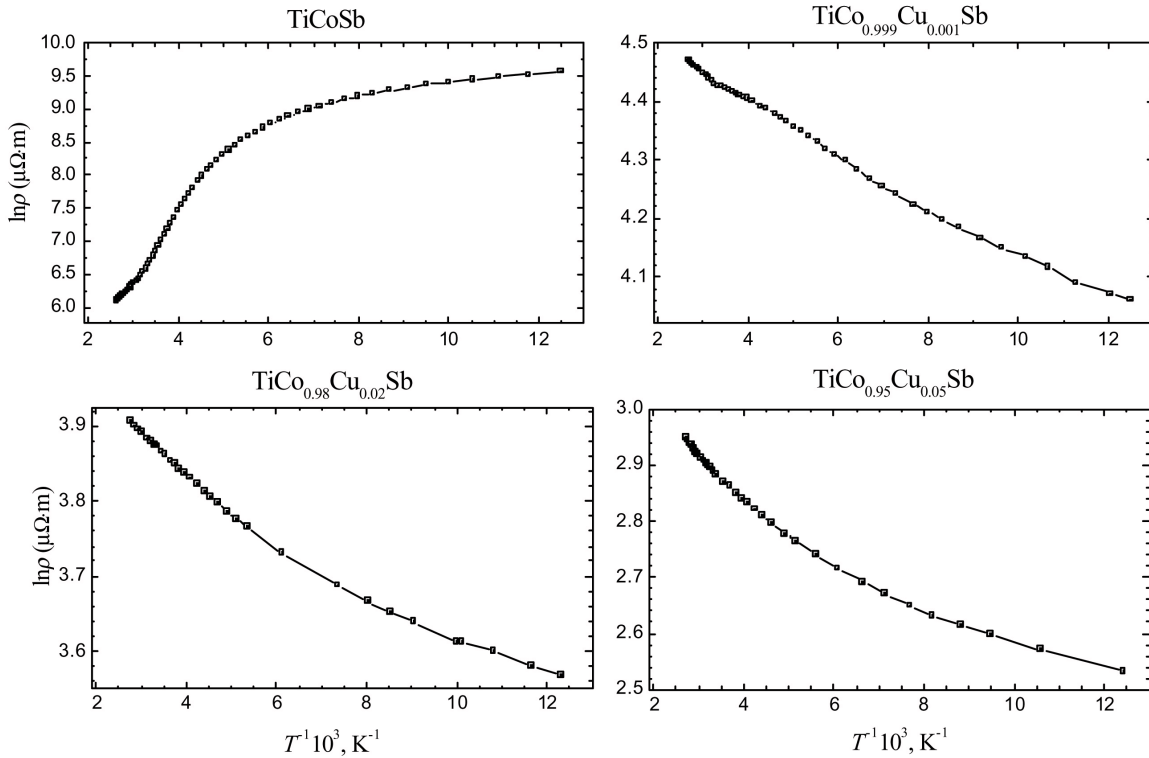


Рис. 5. Температурні залежності питомого електроопору (ρ).

Висновок про напівпровідниковий характер провідності p -TiCoSb підтверджується також температурною залежністю коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 6). Додатний знак коефіцієнта при $T \leq 90$ К слід очікувати з результатів розрахунку, а від'ємний, при $T > 90$ К, свідчить, що досліджуваний зразок є сильно легованим та компенсованим і містить значні концентрації неконтрольованих донорних та акцепторних домішок. Зауважимо, що ми не виявили ні рентгенівським, ні мікроструктурним аналізами інших фаз, окрім TiCoSb [16,17].

Із високотемпературних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ та $S(1/T)$ для p -TiCoSb визначено величини енергій активації відповідно ε_1^p та ε_1^S відповідно, які у слабо легованих напівпровідниках відображають величину енергетичного бар'єра між дном зони провідності та положенням рівня Фермі, зафіксованим кулонівською щільною домішковою зоною. Для p -TiCoSb розрахунки дають: $\varepsilon_1^p \approx 106$ меВ та $\varepsilon_1^S \approx$

196 меВ (таблиця). Отриманий результат, із урахуванням наведеного вище зауваження, свідчить, що в досліджуваних зразках p -TiCoSb водночас наявні часткові розупорядкування [10] та флюктуації заряджених домішок [11,12], які викликають, відповідно, флюктуації зон неперевних енергій, і тому традиційні підходи до аналізу слабо легованих напівпровідників у нашому випадку є неприйнятними.

Легування p -TiCoSb донорною домішкою, що відповідає складам $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ ($x \geq 0.001$), приводить до ліквідації активаційних ділянок на залежностях $\ln \rho(1/T)$ (рис. 5), і отже, можемо припустити, що провідність напівпровідника набуває типово металічного характеру вже при найменш досяжних під час синтезу концентраціях донорної домішки Cu. З іншого боку, як впливає з рис. 6, для досліджених зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ на залежностях $S(1/T)$ є чітко означені високотемпературні активаційні ділянки.

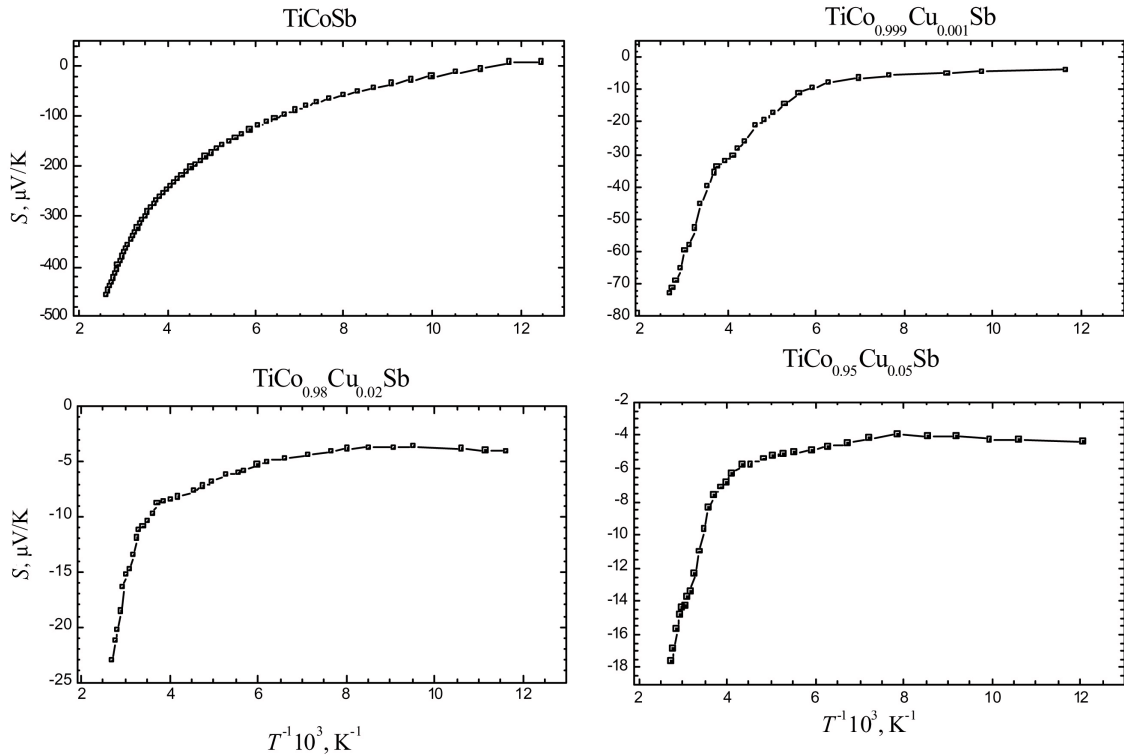


Рис. 6. Температурні залежності коефіцієнта термо-ЕРС (S).

Звернімо увагу на інверсію знака коефіцієнта термо-ЕРС вже при найменших концентраціях донорних домішок, доданих у p -TiCoSb. Це свідчення того, що відбулася перекомпенсація напівпровідника, а ступінь компенсації нелегованого атомами Cu напівпровідника p -TiCoSb є найвищим з усіх наявних зразків. Точка повної компенсації напівпровідника ($N_A = N_D$) є в межах $0 < x < 0.001$. Цей висновок якісно збігається з результатами розрахунку розподілу густини станів у $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$. Використовуючи наведене раніше співвідношення Мотта [10] для коефіцієнта термо-ЕРС, із залежностей $S(1/T)$ ми визначили величини енергій активації для різних концентрацій донорної домішки в сплавах $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ (таблиця).

Обговорення отриманих експериментальних результатів почнімо з визначення принципової відмінності між електрокінетичним явищем провідності та термоелектричним — коефіцієнтом термо-ЕРС — для сильно легovanого напівпровідника, в якому маємо флюктуації зон неперервних енергій. Якщо у слабо легovanому напівпровідникові на носії струму діє лише одна зовнішня сила — градієнт температури ΔT , то у випадку сильного легування напівпровідника великомасштабні флюктуації концентрованої домішки створюють потенціал, що набагато перевищує різницю потенціалів між двома точками в напівпровіднику за наявності градієнта температури [11, 12]. Отже, виміряна величина ε_1^S в сильно легovanому та компенсованому напівпровідникові сумірна з усередненою амплітудою флюктуації зон неперервних енергій.

Оскільки електропровідність напівпровідника головно визначається концентрацією носіїв (n) та їх рухливістю ($\sigma(E) \sim n(E)\mu(E)$), то розрахована вели-

чина ε_1^p в сильно легovanому та компенсованому напівпровідникові сумірна з енергетичною щільною між рівнями Фермі та протікання. Отже, у сильно легovanому та компенсованому напівпровідникові значення ε_1^S змінюється на величину зміни амплітуди флюктуації зон, а значення ε_1^p — на величину зміни взаємного розташування між рівня Фермі та протікання.

Такий підхід приводить до того, що величина ε_1^S має бути більшою за ε_1^p , що ми і спостерігали в експерименті ($\varepsilon_1^p \approx 106$ меВ та $\varepsilon_1^S \approx 196$ меВ). Далі, при додаванні у напівпровідник незначних концентрацій донорної домішки, які не спричиняють перекомпенсації напівпровідника, збільшується ступінь його компенсації і E_F змінюється пропорційно $n^{2/3}$, а потенціальний рельєф зростає, оскільки електронне екранування послаблюється [11].

| x | ε_1^p , меВ | ε_1^S , меВ | ε_3^p , меВ | ε_3^S , меВ |
|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0 | 106 | 196 | 5.2 | 4.8 |
| 0.001 | — | 40.9 | — | 0.52 |
| 0.005 | — | 26.3 | — | 0.32 |
| 0.02 | — | 25.1 | — | 0.22 |
| 0.05 | — | 14.6 | — | 0.68 |
| 0.1 | 9.7 | 10.3 | — | 0.51 |
| 0.3 | — | 0.9 | — | — |
| 0.4 | — | 2.8 | — | — |

Таблиця. Енергії активації ε_1^p , ε_1^S , ε_3^p та ε_3^S , визначені з високо- та низькотемпературних ділянок залежностей $\rho(T)$ й $S(T)$.

За повної компенсації напівпровідника, ($N_A \approx N_D$), амплітуда модуляцій зон неперервних енергій є максимальною і дорівнює половині ширини забороненої зони напівпровідника, а E_F розташовується посередині забороненої зони [12]. У такій ситуації величина енергії активації ε_1^p з рівня Фермі на рівень протікання є максимальною й дорівнює тій же половині ширини забороненої зони. Той факт, що нелегований напівпровідник p -TiCoSb змінює знак коефіцієнта термо-ЕРС з додатного на від'ємний уже при $T \geq 90$ К, свідчить про близькість концентрацій акцепторів та донорів, а значить, ступінь компенсації цього, нелегованого, напівпровідника, є максимально високою. На це, зокрема, вказує як найбільша амплітуда флюктуації зон (~ 196 меВ), так і найбільша відстань між рівнями Фермі та протікання (~ 106 меВ).

За перекомпенсації напівпровідника подальше збільшення концентрації донорної домішки, тепер уже в напівпровідникові електронного типу провідності, зменшить ступінь компенсації, збільшить енергію Фермі (як $n^{2/3}$), а потенціальний рельєф зменшиться внаслідок зменшення радіуса електронного екранування r_0 [12]. Саме таку динаміку зміни амплітуди модуляції зон неперервних енергій ми спостерігали в експерименті (таблиця). Відсутність активаційних ділянок на залежностях $\ln \rho(1/T)$ для всіх легованих напівпровідників свідчить, що взаємне розташування рівнів Фермі та протікання змінилося — реалізувався перехід провідності діелектрик–метал (перехід Андерсона). Такий перехід, зокрема, був передбачений розрахунками.

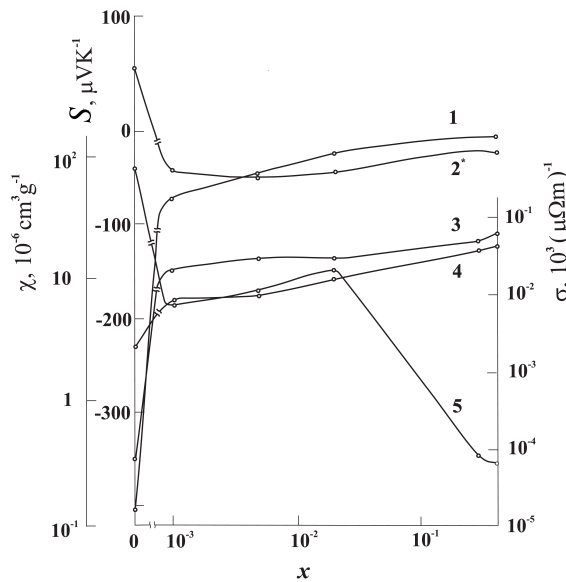


Рис. 7. Залежності коефіцієнта термо-ЕРС (S) при 350 К (1) та 80 К (2*), електропровідності σ при 80 К (3) та 350 К (4), магнітної сприйнятливості χ при 300 К (5) від складу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$; * — масштаб по осі ординат збільшено в 10 разів.

Поведінка залежності магнітної сприйнятливості від концентрації донорної домішки Cu в p -TiCoSb (рис. 7) має складний характер. Як показано в [16], у зразках нелегованого напівпровідника TiCoSb спостерігаємо слабе магнітне впорядкування, а тому методом Фарадея вдалося поміряти χ лише у слабкому магнітному полі $\mu_0 H = 0.2$ Тл, тоді як для легованих зразків χ була визначена при $\mu_0 H = 1$ Тл. Дослідження польових та температурних залежностей магнітної сприйнятливості показало, що зразки $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$, ($x > 0.1$) є парамагнетиками Паулі. З цього випливає, що в таких легованих зразках зміна χ з температурою або складом повинна бути адекватною зміні густини станів на рівні Фермі ($\chi \sim N(E_F)$).

Зменшення, практично на порядок, величини χ в $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ між точками $x = 0$ та $x = 0.1$ не можна трактувати як зменшення $\sim N(E_F)$, оскільки ці сплави не є парамагнетиками Паулі. Як показують розрахунки, при $x \leq 0.1$ відбувається різке збільшен-

ня $N(E_F)$ з виходом на квазінасичення, що, можливо, пов'язано з перетином рівнем Фермі рівня протікання зони провідності. Водночас, за температур, коли E_F є нижче від рівня протікання ($T = 80$ К), залежність $S(x)$ у концентраційному інтервалі $0 \leq x \leq 0.001$ (рис. 7, крива 2) за характером поведінки збігається зі залежністю густини станів на рівні Фермі від складу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ ($S \sim 1/N(E_F)$). З іншого боку, для x у межах 0–0.1 зменшення $\chi(x)$ корелює зі зростанням $N(E_F)$ і, можливо, пов'язане з руйнуванням магнітного впорядкування. Наступне зменшення $\chi(x)$ для складу $0.1 \leq x \leq 0.2$ можна пояснити повним заповненням електронами $3d$ -станів Co до конфігурації $3d^{10}$.

Отже, спостережувані зміна знака $S(x)$ при переході провідності діелектрик–метал та магнітне впорядкування в TiCoSb також підтверджують, що досліджені інтерметалічні напівпровідники $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ можна класифікувати як “аморфні” напівпровідники.

Для зразків, у яких на залежностях $\ln \rho(1/T)$ та $S(1/T)$ є низькотемпературні активаційні ділянки, визначено енергії активації, відповідно, ε_3^p та ε_3^s відповідно, (таблиця), котрі, як ми вважаємо, у сильно легуваних напівпровідниках сумірні з амплітудою дрібномасштабних флюктуацій (“тонкої структури” флюктуації). Для легування p -TiCoSb донорною домішкою Cu залежність ε_3 від концентрації зменшується (таблиця). При легуванні інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn такою ж донорною домішкою Cu також відбувалося монотонне зменшення величини стрибкової провідності ε_3 залежно від концентрації [7]. Таке, майже на порядок, зменшення величини ε_3 вказує на суттєве зменшення глибини дрібномасштабної флюктуації при введенні в напівпровідник p -типу найменших досягнутих в експерименті концентрацій донорних домішок ($x = 0.001$). Як видно з рис. 6 та 7, за таких концентрацій донорних домішок відбулася перекомпенсація напівпровідника з p - на n -тип [12].

Напівпровідники n -ZrNiSn та p -TiCoSb відрізняються принципово за типом провідності, введення в них домішок, наприклад, донорного типу, за певних концентрацій мало б дати протилежні результати стосовно амплітуди потенціального рельєфу. Якщо припустити, що концентрація неконтрольованих акцепторів та донорів у зразках n -ZrNiSn та p -TiCoSb є величиною сталою, а також однаковими є умови синтезу зразків, то збільшення концентрації донорних домішок у випадку сильно легуваного напівпровідника n -ZrNiSn приведе до збільшення енергії Фермі та зменшення потенціального рельєфу (амплітуди флю-

ктуації). У випадку p -TiCoSb зростання концентрації донорної домішки до моменту перекомпенсації напівпровідника мало б спричинити збільшення потенціального рельєфу. За концентрацій донорної домішки, що змінюють тип провідності з p - на n -, подальше збільшення концентрації цієї домішки, як і у випадку n -ZrNiSn, повинно б викликати зменшення потенціального рельєфу та відповідне зменшення $\varepsilon_3(x)$.

Як ми вже відзначали, нелегований напівпровідник TiCoSb має максимальний ступінь компенсації, що проявляється, зокрема, як у найбільшій амплітуді флюктуацій зон неперервних енергій (~ 196 меВ), так і найбільшій амплітуді її дрібномасштабної флюктуації (~ 5 меВ). Найменші концентрації донорної домішки ($x = 0.001$), доданої у TiCoSb, перекомпенсують його з p - на n -тип, і тому ми не спостерігаємо очікуваного збільшення амплітуди флюктуації в напівпровідникові p -типу при легуванні.

Таким чином, на прикладі інтерметалічних напівпровідників уперше експериментально виявлено кореляцію між ступенем їх легування та параметрами флюктуації зон неперервних енергій.

Подані результати свідчать, що спостережений перехід провідності діелектрик-метал у напівпровідникові p -TiCoSb, легуваному донорною домішкою Cu, є переходом Андерсона і відбувається за набагато менших концентрацій донора порівняно з нашими попередніми дослідженнями [1–7]. Збіг теоретичних розрахунків із результатами експерименту свідчить про адекватність запропонованої моделі зонної структури інтерметалічного напівпровідника $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$.

-
- [1] Yu. V. Stadnyk, V. A. Romaka, Yu. K. Gorelenko, L. P. Romaka, D. Fruchart, V. F. Chekurin, J. Alloys. Comp. **400**, 29 (2005).
- [2] В. А. Ромака, Ю. В. Стадник, М. Г. Шеляпина, Д. Фрушарт, В. Ф. Чекурин, Л. П. Ромака, Ю. К. Гореленко, Физ. техн. полупр. **40**, 136 (2006).
- [3] В. А. Ромака, М. Г. Шеляпина, Ю. К. Гореленко, Д. Фрушарт, Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, В. Ф. Чекурин, Физ. техн. полупр. **40**, 676 (2006).
- [4] В. А. Ромака, М. Г. Шеляпина, Ю. В. Стадник, Д. Фрушарт, Л. П. Ромака, В. Ф. Чекурин, Физ. техн. полупр. **40**, 796 (2006).
- [5] L. P. Romaka, M. G. Shelyapina, Yu. V. Stadnyk, D. Fruchart, V. A. Romaka, J. Alloys. Comp. **416**, 46 (2006).
- [6] Yu. V. Stadnyk, V. A. Romaka, M. G. Shelyapina, D. Fruchart, Yu. K. Gorelenko, L. P. Romaka, A. V. Tkachuk, V. F. Chekurin, J. Alloys. Comp. **421**, 19 (2006).
- [7] В. А. Ромака, М. Г. Шеляпина, Д. Фрушарт, Ю. К. Гореленко, Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, В. Ф. Чекурин, А. М. Горинь, Укр. фіз. журн. **52**, 40 (2007).
- [8] В. А. Ромака, Д. Фрушарт, М. Г. Шеляпина, Ю. В. Стадник, В. Ф. Чекурин, Л. П. Ромака, Ю. К. Гореленко, Физ. техн. полупр. **40**(11), 1309 (2006).
- [9] G. S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, Mater. Res. Soc. Bull. **31**(3), 199 (2006).
- [10] Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах* (Мир, Москва, 1982).
- [11] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников* (Наука, Москва, 1979).
- [12] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. Журн. эксп. теор. физ. **62**, 1156 (1972).
- [13] H. Akai, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 8045 (1989).
- [14] S. Ogut, K. M. Rabe, Phys. Rev. B **51**, 10443 (1995).
- [15] J. Tobola, J. Pierre, J. Alloys. Comp. **296**, 243 (2000).
- [16] Yu. Stadnyk, Yu. Gorelenko, A. Tkachuk, A. Goryn, V. Davydov, O. Bodak. J. Alloys. Comp., **329**, 37 (2001).
- [17] Yu. Stadnyk, L. Romaka, A. Goryn, A. Tkachuk, Yu. Gorelenko, P. Rogl, J. Alloys. Comp., **387**, 251 (2005).

THE INFLUENCE OF HEAVY DOPING BY Cu DONOR IMPURITIES OF THE p -TiCoSb INTERMETALLIC SEMICONDUCTOR ON THE ELECTRONIC STRUCTURE AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES

Yu. V. Stadnyk¹, V. A. Romaka^{2,3}, J. Tobola⁴, Yu. K. Gorelenko¹, L. P. Romaka¹, A. M. Horyn¹

¹*Ivan Franko Lviv National University, 6, Kyryla i Mefodija St., Lviv, UA-79005, Ukraine,*

²*Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics Academy of Sciences of Ukraine, 3-b, Naukova St., Lviv, UA-79053, Ukraine,*

³*National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera St., Lviv, UA-79013, Ukraine*

⁴*AGH University of Science and Technology, 30-059, Kraków, Poland*

e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua, e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua, e-mail: tobola@ftj.agh.edu.pl

The calculations of band structure, distribution of the electronic density of states (DOS), and position of the Fermi level in the p -TiCoSb intermetallic semiconductor caused by its doping with donor impurity by means of substituting the Cu atoms for the Sb ones were carried out. The structure characteristics, temperature and concentration dependencies of the resistivity, magnetic susceptibility, and Seebeck coefficient in the $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ solid solution were investigated. The predicted transition of conductivity insulator-metal (Anderson transition) was found experimentally. The presence of the magnetic ordering at the dielectric side of the transition, the Pauli paramagnetism susceptibility behavior at the metallic one, substantial noncoincidence in values of activation energy, inferred both from the high temperature linear section of conductivity and thermopower were explained in terms of the model of a heavy doped and strongly compensated semiconductor viewed as an amorphous semiconductor.