

В.А. Ромака^{1,2}, П. Рогль³, Ю.В. Стадник⁴, Л.П. Ромака⁴, Р.О. Корж²,
Д. Качаровський⁵, В.Я. Крайовський², А.М. Горинь⁴

Дослідження напівпровідникового твердого розчину $V_{1-x}Ti_xFeSb$. I. Особливості електрокінетичних характеристик

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

²Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна,

³Інститут фізичної хімії Віденського університету, вул. Верінгерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія, e-mail: peter.franz.rogl@univie.ac.at;

⁴Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна, e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua;

⁵Інститут низьких температур і структурних досліджень Польської Академії наук, Р.О. Бокс 1410, 50-950, Вроцлав, Польща, e-mail: D.Kaczorowski@int.pan.wroc.pl

Досліджено особливості температурних та концентраційних характеристик питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс напівпровідникового твердого розчину $V_{1-x}Ti_xFeSb$ у діапазонах температур та концентрацій: $T = 4,2 - 400$ К та $Ti_{N_A}^{Ti} \approx 9,5 \cdot 10^{19} - 3,6 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($x = 0,005 - 0,20$). Встановлено існування невідомого раніше механізму генерування структурних дефектів донорної природи, які визначають провідність n -VFeSb та $V_{1-x}Ti_xFeSb$. Підтверджено акцепторну природу структурних дефектів, генерованих у $V_{1-x}Ti_xFeSb$, при заміщенні V атомами Ti.

Ключові слова: напівпровідник, електропровідність, електронна структура.

Стаття поступила до редакції 25.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Представлені результати досліджень мають ту особливість, що завершують дискусію стосовно обставин, які визначають механізми електропровідності інтерметалічного напівпровідника n -VFeSb, а також твердих розчинів на його основі [1-6]. Саме нерозуміння особливостей кристалічної структури, зокрема, механізмів формування структурних дефектів в n -VFeSb, які власне і визначають провідності напівпровідника, а також є основою для розрахунку електронної структури, не дозволяли несуперечливо трактувати експериментальні результати та оптимізувати характеристики для отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z [7]. Мова йде про вибір оптимальних значень питомого опору, коефіцієнтів термо-ерс та теплопровідності n -VFeSb, легованого акцепторними і/або донорними домішками, які забезпечать максимальні значення Z .

В [1] при дослідженні електронної структури та кінетичних характеристик VFeSb, отримали суперечливі результати. Зокрема, значення коефіцієнта термо-ерс у діапазоні температур $T = 4,2 - 500$ К були від'ємними, що вказує на електрони

як основні носії струму, однак результати розрахунку електронної структури фіксували рівень Фермі ε_F поблизу валентної зони, що можливе лише за умови дірок як основних носіїв струму. Подібні результати розрахунків електронної структури VFeSb отримано у [2].

У [3], досліджуючи електронну структуру VFeSb методом ККР, виходили з того, що кристалічна структура сполуки є упорядкованою і всі атоми займають належні їм кристалографічні позиції у відповідності до структурного типу MgAgAs [8]. За таких умов розрахунків рівень Фермі ε_F у VFeSb фіксується біля зони провідності, що узгоджується з даними експерименту. Однак у $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0,08$ [9], розрахунки розташовують ε_F у валентній зоні, а температурні залежності питомого опору є типовими для напівпровідників, що вказує на положення рівня Фермі у забороненій зоні.

Оскільки в основі розрахунків електронної структури є побудова комірки Вігнера-Зейтца, що є оберненою до елементарної комірки, то за умови коректності використання математичного апарату неадекватність результатів експерименту та розрахунків є свідченням або не розуміння структурних особливостей напівпровідника, або

невміння ці особливості урахувати. Адже структурний дефект не лише понижує локальну симетрію, він вносить збурення у перерозподіл електронної густини. А тому при розрахунках виникає проблема, з одного боку, зберегти симетрію кристалу на макрорівні, а з іншого боку – урахувати зміну як локальної симетрії, так і перерозподіл електронної густини.

Ми вважаємо, що невідповідність між результатами експерименту та розрахунків у n -VFeSb та твердих розчинів, зокрема, $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $VFe_{1-x}Cu_xSb$ [1-6], зумовлена нерозумінням природи дефектів структури. Як наслідок, пошук оптимальних концентрацій домішки в n -VFeSb для отримання максимальних значень Z здійснюється, наприклад, у [5, 6] методом «проб та похибок», що допустимо у наукових дослідженнях, однак є неприйнятним при розробленні технології отримання нових термоелектричних матеріалів. Представлені результати лежать в основі розроблення такої технології. У першій частині проведено аналіз результатів електрокінетичних досліджень $V_{1-x}Ti_xFeSb$. У другій частині, застосувавши метод оптимізації моделі кристалічної структури, суть якого полягає у співставленні результатів структурних, енергетичних та кінетичних характеристик [10], запропоновано механізм одночасного генерування у кристалі структурних дефектів донорної та акцепторної природи, а також встановлено їх співвідношення у залежності від концентрації Ti. Саме такий механізм дефектоутворення визначає провідність $V_{1-x}Ti_xFeSb$.

Зразки $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0 - 0,20$, синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ) та коефіцієнта термо-ерс (α) відносно міді у діапазонах температур $T = 4,2 - 400$ К та концентрацій $Ti \ N_A^{Ti} \approx 9,5 \cdot 10^{19} - 3,6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005 - 0,20$).

I. Дослідження електрокінетичних характеристик $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Спочатку проаналізуємо температурні залежності питомого опору та коефіцієнта термо-ерс n -VFeSb (рис. 1). У діапазоні $T = 4,2 - 80$ К провідність носить активаційний характер і є стрибковою провідністю зі змінною довжиною стрибка (νrh) e_3^r [11], на що вказує лінійна залежність $\ln(\rho(1/T)^{1/4})$ (вставка рис. 1), а від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс видають електрони як основні носії заряду. При підвищенні температури ($T > 80$ К) активаційна провідність переходить у зонну, яку визначають вільні електрони, а рівень Фермі ϵ_F переходить із домішкової донорної зони у зону провідності. За таких умов значення $\rho(T)$ зростають при збільшенні температури у силу механізмів розсіювання. У перехідній області від активаційної провідності до

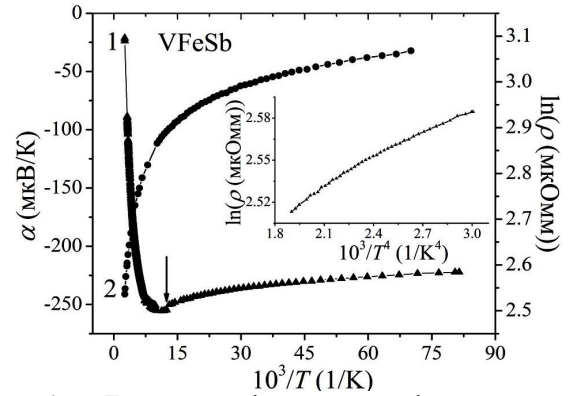


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) n -VFeSb. Вставка: залежність $\ln(\rho(1/T)^{1/4})$ у діапазоні $T = 12 - 80$ К.

зонної (стрілка на рис. 1) вдалося визначити енергію активації з рівня Фермі ϵ_F у зону провідності $e_1^r = 1,6$ меВ. З іншого боку, те, що стрибкова провідність є визначальною до 80 К, а між зоною провідності та домішковою зоною існує незначний енергетичний зазор, вказує на значну ширину домішкової зони (~ 7 меВ).

У даному контексті виникає логічне запитання, а якою є природа домішкової донорної зони у n -VFeSb? Зазначимо, що термін «домішкова зона» є умовним, оскільки це можуть бути енергетичні рівні, утворені різними дефектами донорної природи, які існують у кристалі, що спотворює краї зон, формуючи «хвости» [11]. З іншого боку, у сильно легованих та компенсованих напівпровідниках (СЛКН) урахування впливу електростатичної взаємодії різноманітних заряджених комплексів, розташування яких носить флуктуаційний характер, суттєво впливає на зонну структуру і приводить до флуктуації потенціального рельєфу та модуляції зон неперервних енергій [12, 13]. При низьких температурах легований кристалічний напівпровідник являє собою неупорядковану систему, яка нагадує аморфні системи з властивими їм «хвостами зон» [11].

Перейдемо тепер до аналізу температурних та концентраційних залежностей питомого електроопору та коефіцієнта $V_{1-x}Ti_xFeSb$. Нас цікавлять процеси, що відбуваються при $T \geq 80$ К, оскільки саме за таких температур можна виявити закономірності, що визначають механізми провідності СЛКН [12, 13]. Виходячи з електронної будови V ($3d^34s^2$) та Ti ($3d^24s^2$) зрозуміло, що заміщення V на Ti генеруватиме дефекти акцепторної природи, оскільки Ti має на один $3d$ -електрон менше. Значення $\rho(T)$ у діапазоні концентрацій $N_A^{Ti} \approx 9,5 \cdot 10^{19} - 3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005 - 0,02$) зростають з ростом температури (рис. 2,а), що можливо за умови перебування ϵ_F у зоні провідності. На це вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс (рис. 3,б, 4,б). З іншого боку, викликає подив той факт, що при фіксованій температурі у цьому ж діапазоні концентрацій значення $\rho(x)$ зменшуються

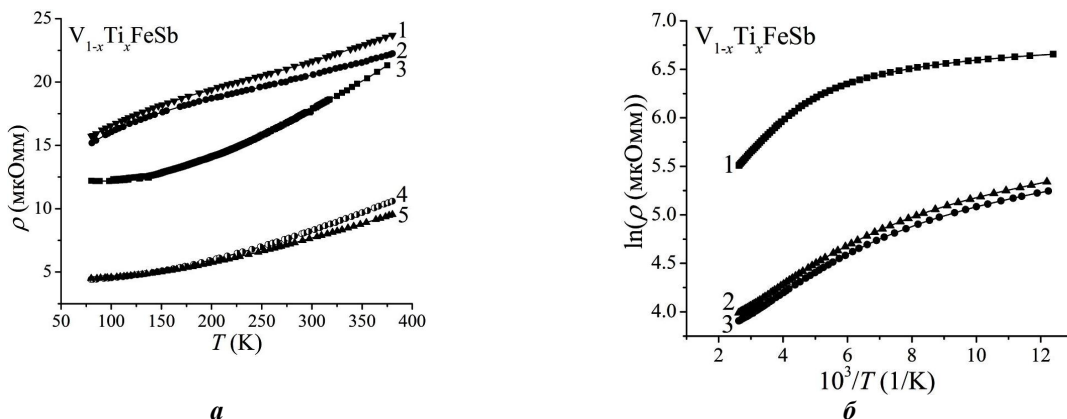


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору ρ $V_{1-x}Ti_xFeSb$: **a**: 1 – $x = 0,15$, 2 – $x = 0,20$, 3 – $x = 0,4$ – $x = 0,005$, 5 – $x = 0,02$; **б**: 1 – $x = 0,03$, 2 – $x = 0,08$, 3 – $x = 0,10$.

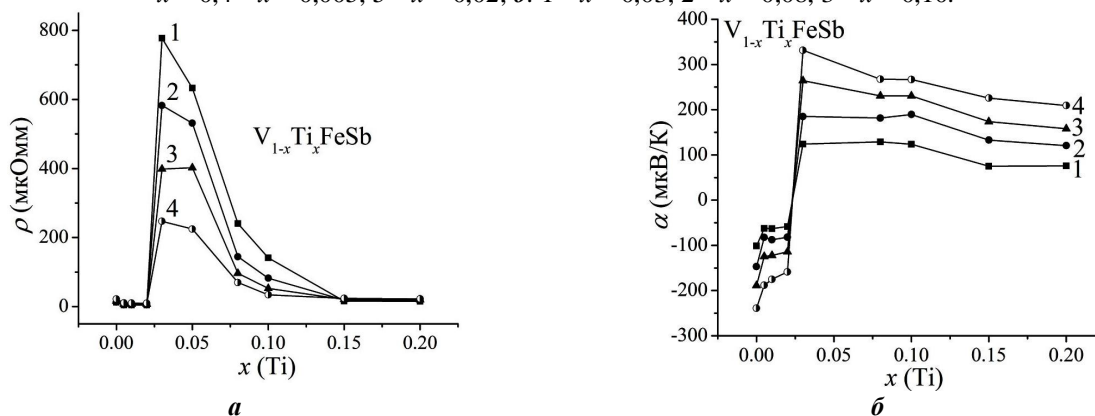


Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору ρ (**a**) та коефіцієнта термо-ерс α (**б**) $V_{1-x}Ti_xFeSb$ при різних температурах: 1 – $T = 80$ К, 2 – $T = 160$ К, 3 – $T = 250$ К, 4 – $T = 380$ К.

(рис. 3,*a*). Так, при $T = 160$ К значення $\rho(x)$ зменшувалися від $\rho(x = 0,005) = 5,262$ мкОм·м до $\rho(x = 0,02) = 5,138$ мкОм·м, а при $T = 250$ К – від $\rho(x = 0,005) = 6,995$ мкОм·м до $\rho(x = 0,02) = 6,687$ мкОм·м. Тобто, увівши у n -VFeSb гігантське число акцепторів ($N_A^{Ti} \approx 3,6 \cdot 10^{20}$ см⁻³) ми не лише не «втягнули» рівень Фермі ε_F у заборонену зону, але й збільшили провідність, що можливо лише при збільшенні числа вільних електронів. Даний результат дозволяє припустити, що у кристалі одночасно з акцепторами генеруються донори за невідомим механізмом.

При концентраціях $N_A^{Ti} \approx 5,7 \cdot 10^{20} - 1,9 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($x = 0,03 - 0,10$) температурні залежності питомого електроопору $V_{1-x}Ti_xFeSb$ набувають напівпровідникового характеру вказуючи, що ε_F знаходиться у забороненій зоні (рис. 2,*б*). Це є причиною стрімкого збільшення значень $\rho(x)$ (рис. 3,*a*). У той же час, характер зміни значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ (рис. 3,*б*) свідчить, що рівень Фермі розташовується тепер біля валентної зони, а значення $\alpha(x) > 0$. Подальше збільшення концентрації акцепторів у n -VFeSb ($0,10 < x \leq 0,20$) прогнозовано призведе до металізації провідності – реалізується перехід Андерсона [11], а вільні дірки стають основними носіями струму.

Отже, аналіз кінетичних характеристик n -VFeSb та $V_{1-x}Ti_xFeSb$ вказує на наявність невідомого досі

механізму генерування донорів, що визначає провідність напівпровідника.

II. Дослідження енергетичних характеристик $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Перейдемо до аналізу енергетичних характеристик $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0 - 0,02$. У [14] показано, що у СЛКН значення енергій активації e_1^a та e_3^a , визначені з високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежностей $a(1/T)$, пропорційні, відповідно, амплітуді модуляції великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та потенціальній ямі дрібномасштабної флуктуації: чим вищим є ступінь компенсації, тим більшою є амплітуда модуляції [12, 13]. У випадку n -VFeSb значення амплітуди великомасштабної флуктуації становить $e_1^a = 41,5$ меВ, а глибина потенціальної ями $e_3^a = 0,2$ меВ.

Легування n -VFeSb акцепторною домішкою Ті логічно супроводжується збільшенням ступеню компенсації, на що вказує ріст залежності $e_1^a(x)$ на ділянці $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0 - 0,02$ (рис. 5,*a*). Найбільше значення $e_1^a(x)$ отримано у $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $x = 0,03$,

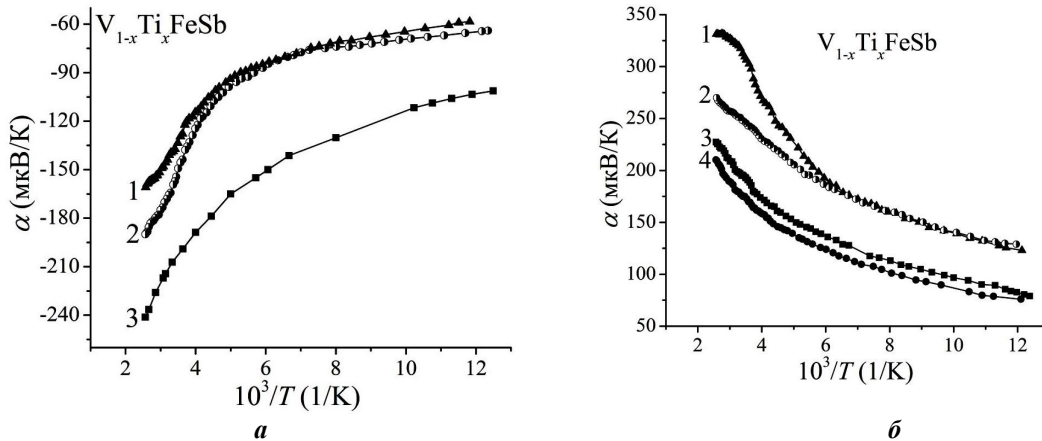


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс α $V_{1-x}Ti_xFeSb$: (а): 1 – $x = 0,02$, 2 – $x = 0,005$, 3 – $x = 0$; (б): 1 – $x = 0,03$, 2 – $x = 0,08$, 3 – $x = 0,15$, 4 – $x = 0,20$.

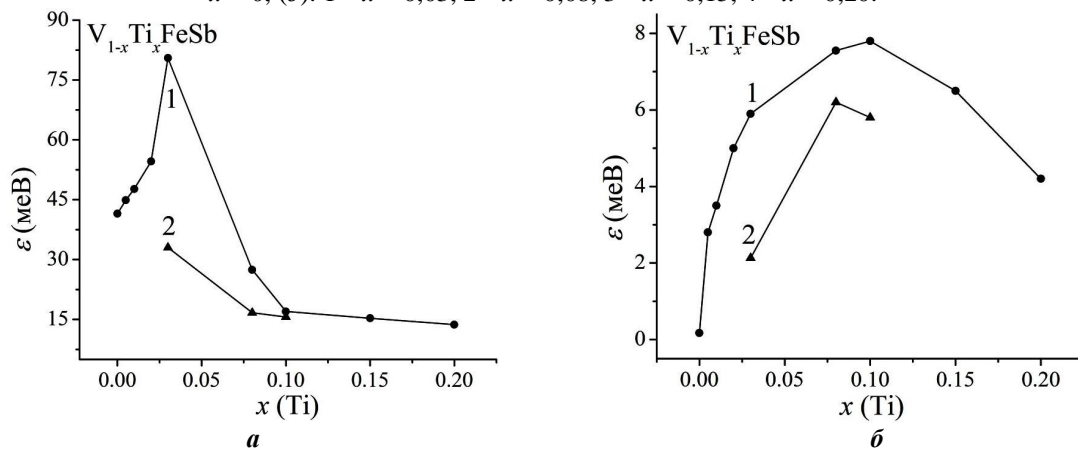


Рис. 5. Зміна значень енергій активації e_1^a (1) і e_1^r (2) (а) та e_3^a (1) і e_3^r (2) (б) $V_{1-x}Ti_xFeSb$.

однак тепер це напівпровідник діркового типу. Оскільки ступінь компенсації показує відношення числа донорів і акцепторів, можемо оцінити межі концентрації неконтрольованих донорів N_D у $V_{1-x}Ti_xFeSb$: $3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,02$) $< N_D < 5,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,03$).

У напівпровіднику $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $0,03 < x \leq 0,20$, концентрація акцепторів перевищує концентрацію донорів, що зменшує ступінь компенсації, а залежність $e_1^a(x)$ прогнозовано спадає (рис. 5,а). Факт дрейфу рівня Фермі ε_F до валентної зони, яку згодом перетне, показує характер зміни значень енергії активації $e_1^r(x)$ з рівня Фермі ε_F зони (рис. 5,а). Видно, що значення $e_1^r(x)$ монотонно зменшуються від $e_1^r(x = 0,03) = 33,1 \text{ меВ}$ до $e_1^r(x = 0,10) = 15,1 \text{ меВ}$. Металізація провідності $V_{1-x}Ti_xFeSb$ при $x > 0,10$ є свідченням перетину рівнем Фермі ε_F валентної зони – реалізувався перехід провідності Андерсона [11].

Прогнозованою є поведінка енергії активації стрибкової провідності $e_3^r(x)$ у діапазоні $V_{1-x}Ti_xFeSb$, $0,03 \leq x \leq 0,08$. Те, що при $x > 0,08$ значення енергії

$e_3^r(x)$ зменшуються і рівні нулю при $x > 0,10$ пов'язано із збільшенням перекриття хвильових функцій акцепторів у силу значної їх концентрації ($N_A^{Ti} \approx 1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,10$)). Натомість глибина потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації, яка пропорційна e_3^a , починає зменшуватися лише при перетині ε_F валентної зони. Така поведінка $e_3^a(x)$ вказує на появу у напівпровіднику $V_{1-x}Ti_xFeSb$ тепер діркового типу провідності донорів за невідомим механізмом, які «сповільнюють» зменшення ступеню компенсації. Зрозуміло, що швидкість генерування донорів поступається швидкості генерування акцепторів при заміщенні V на Ti.

Таким чином, аналіз електрокінетичних та енергетичних характеристик n - $VFeSb$, легованого Ti, вказує на наявність у напівпровіднику структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які визначають його провідність. Якою є природа донорів і у який спосіб вони генеруються ми дослідимо у наступній роботі.

Ромака В.А. - д.т.н., професор, ст.н.сп;
Рогль П. (Rogl Peter) - доктор фізики, професор, директор Інституту фізичної хімії Віденського університету (Відень, Австрія);

Качаровський Д. (Kaczorowski Darius) - доктор фізики, професор, директор Інституту низьких температур та структурних досліджень ПАН;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;

Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Корж Р.О. - к.т.н., доцент, керуючий справами;
Крайовський В.Я. - к.т.н., проректор;
Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник.

- [1] D.P. Young, P. Khalifah, R. J. Cava, A. P. Ramirez, J. Appl. Phys. 87, 317 (2000).
- [2] K. Kaczmarek, J. Pierre, J. Beille, J. Tobola, R.V. Skolozdra, G.A. Melnik, J. Magnetism and Magnetic Materials 187, 210 (1998).
- [3] Yu. Stadnyk, A. Horyn, V. Sechovsky, L. Romaka, Ya. Mudryk, J. Tobola, T. Stopa, S. Kaprzyk, A. Kolomiets, J. Alloys Compd. 402, 30 (2005).
- [4] V.V. Romaka, L. Romaka, Yu. Stadnyk, V. Gvozdzetskii, R. Gladyshevskii, N. Skryabina, N. Melnychenko, V. Hlukhyi, T. Fässler, Eur. J. Inorg. Chem. 2588 (2012).
- [5] Chenguang Fu, Hanhui Xie, Yintu Liu, T.J. Zhu, Jian Xie, X.B. Zhao, Intermetallics 32, 39 (2013).
- [6] Minmin Zou, Jing-Feng Li, Takuji Kita, J. Solid State Chem., 198, 125 (2013).
- [7] L.I. Anatyshuk. Termojelementy i termojelektricheskie ustrojstva (Naukova dumka, K., 1979).
- [8] R. Ferro and A. Saccone. Intermetallic Chemistry (Elsevier, Amsterdam, 2008).
- [9] Yu. Stadnyk, L. Romaka, Yu. Gorelenko, A. Tkachuk, J. Pierre, Intern. Conf. on Thermoelectrics. Proceed. 8-11 June, 2001, Beijing, China, P. 251-253.
- [10] V.A. Romaka, V.V. Romaka, Ju.V. Stadnik, Intermetalichni napivprovidniki; vlastivosti ta zastosuvannja (L'vivs'ka politehnika, L'viv, 2011).
- [11] N.F. Mott. Metal-insulator transitions (Taylor & Francis, London-Bristol, 1990).
- [12] B.I. Shklovskij, A.L. Jefros, ZhJeTF 61, 816 (1971).
- [13] B.I. Shklovskij, A.L. Jefros. ZhJeTF 62, 1156 (1972).
- [14] D. Fruchart, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Yu.K. Gorelenko, M.G. Shelyapina, V.F. Chekurin, J. Alloys Compd. 438, 8 (2007).

V.A. Romaka^{1,2}, P. Rogl³, Yu.V. Stadnyk⁴, L.P. Romaka⁴, R.O. Korzh²,
 D. Kaczorowski⁵, V.Ya. Krayovskyy², A.M. Horyn⁴

Investigation of $V_{1-x}Ti_xFeSb$ Semiconductor Solid Solution. I. Peculiarities of Electrokinetic Characteristics

¹Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, NAS of Ukraine, Naukova str., 3-b, Lviv, 79060, Ukraine;

²National University "Lvivska Politehnika", Bandera str., 12, Lviv, 79013, Ukraine;

³Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Währingerstrasse, 42, Wien, A-1090, Austria;

⁴Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 6, Lviv, 79005, Ukraine;

⁵Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950, Wrocław, Poland

The peculiarities of the temperature and concentration characteristics of resistivity and thermopower of $V_{1-x}Ti_xFeSb$ semiconductor solid solution were investigated in the temperature and concentration ranges of $T = 4.2 - 400$ K and $Ti N_A^{Ti} \approx 9.5 \cdot 10^{19} - 3.6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.005 - 0.20$), respectively. The existence of previously unknown mechanism for the generation of structural defects with donor nature which determined the conduction of $n-VFeSb$ and $V_{1-x}Ti_xFeSb$ was established. The acceptor type of structural defects generated in $V_{1-x}Ti_xFeSb$ by substitution of V atoms by Ti ones was confirmed.

Keywords: semiconductor, electrical conduction, electronic structure.