

Ю. Стадник¹, В.А. Ромака², А. Горинь¹, Л. Ромака¹, В. Крайовський²,
І. Романів¹, М. Рокоманюк²

Дослідження напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, Львів, Україна,
e-mail: stadnyku@gmail.com

²Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна

Досліджено вплив легування сполуки $TiCoSb$ (структурний тип $MgAgAs$) атомами Mo на особливості структурних характеристик та поведінку кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ ($x = 0 - 0,06$) в інтервалі температур 80 - 400 К. Показано, що уведення атомів Mo ($r_{Mo} = 0,140$ нм) до структури сполуки $TiCoSb$ шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Ti ($r_{Ti} = 0,146$ нм) супроводжується немонотонною зміною значень періоду елементарної комірки $a(x)$, вказуючи на непрогнозовані структурні зміни. На основі аналізу зміни значень питомого опору, коефіцієнта термо-ерс, магнітної сприйнятливості та енергетичних характеристик зроблено висновок про одночасне генерування у кристалі структурних дефектів донорної та акцепторної природи (донорно-акцепторні пари), які породжують відповідні енергетичні рівні у забороненій зоні напівпровідника та визначають його електропровідність.

Ключові слова: твердий розчин, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі.

Стаття постуила до редакції 15.10.2019; прийнята до друку 15.12.2019.

Вступ

З метою розширення числа матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну досліджено напівпровідниковий твердий розчин на основі фази напів-Гейслера $TiCoSb$, отриманий шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Ti ($3d^24s^2$) на атоми Mo ($4d^55s^1$). Найперше, стояло завдання встановити, чи існує такий твердий розчин, якою є його протяжність, а також якої трансформації зазнає його кристалічна структура. Адже необхідно брати до уваги, що Ti розташовується у IV групі Періодичної системи хімічних елементів, а Mo у VI групі. Іншими словами, ми прагнемо синтезувати твердий розчин, заміщаючи у позиції $4a$ атоми з великою різницею в електронегативності.

Іншою обставиною є те, що енергетично вигідним для утворення сполуки $TiCoSb$ [1-3] є наявність структурних дефектів у вигляді вакансій у позиціях атомів Ti та Co , що відповідає формулі

сполуки $(Ti_{0,992})(Co_{0,986})Sb$. Наявність вакансій у позиціях атомів Ti та Co , хвильові функції яких формують зону провідності, є еквівалентним генеруванню вакансій – структурних дефектів акцепторної природи. При цьому рівень Фермі ϵ_F лежить у забороненій зоні ϵ_g в утвореній домішкової акцепторній зоні ϵ_A . Таке розташування рівня Фермі ϵ_F вказує на дірковий тип провідності напівпровідникового матеріалу.

Дослідження твердого розчину $Ti_{1-x}V_xCoSb$ [4-6], отриманого шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Ti атомами V , який розташований в V групі Періодичної системи хімічних елементів, встановило, що домішкові атоми V змінюють ступінь зайнятості позицій атомів Co та $Ti(V)$ в її комірці. Виявилось, що уведення до структури сполуки $TiCoSb$ атомів V приводить до одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, а їхня концентрація змінюється за різними законами.

Такими є стартові умови дослідження твердого розчину $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$.

I. Методики дослідження

Зразки твердого розчину $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не менше 99,9 мас. %) в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Рентгенофазовий аналіз зразків проводили з використанням дифрактометра Huber Image Plate (CoKa-випромінювання). Для розрахунку кристалографічних параметрів використовували комплекс програм Fullprof Suite [7]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали за допомогою металографічного аналізу (скануючий електронний мікроскоп РЕММА-102-02). Для моделювання електронної структури $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ використано метод функцій Гріна (метод Корінгі-Кона-Ростокера (KKR)) у наближенні когерентного потенціалу (Coherent Potential Approximation, далі CPA) та локальної густини (Local Density Approximation, LDA) [8]. Для розрахунків методом KKR використано ліцензоване програмне забезпечення AkaiKKR та SPR-KKR у наближенні LDA для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW) [9]. Зона Бріллюена розбивалася на 1000 k -точок, які використовувались для моделювання енергетичних характеристик шляхом розрахунку DOS. Ширина енергетичного вікна складала 22 еВ і вибиралася так, щоб захопити всі напів-остовні (semi-core) стани p -елементів. При розрахунках методом лінійної МТ орбіталі (Linear Muffin-Tin Orbital, LMTO) використовували повний потенціал (Full Potential, FP) у представленні плоских хвиль. В якості обмінно-кореляційного потенціалу також використовували наближення LDA з параметризацією MJW. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 6$ меВ. Температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ), і коефіцієнта термо-ерс (α) відносно міді вимірювали в інтервалі температур $T = 80 - 400$ К. Вимірювання магнітної сприйнятливості (χ) зразків $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ ($x = 0,01 - 0,06$) проведено методом Фарадея за кімнатної температури.

II. Дослідження кристалографічних характеристик $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$

Згідно результатів проведеного рентгенівського аналізу зразки твердого розчину $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ належать до структурного типу MgAgAs [10] і не містять слідів інших фаз (рис. 1а). Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ показав їхню відповідність вихідному складу шихти. Оскільки атомні радіуси Ti ($r_{Ti} = 0,146$ нм) та Mo ($r_{Mo} = 0,140$ нм) є близькими, очікувалося незначне зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$. Однак, результати структурних досліджень $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ виявили складну поведінку періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 1б). Така поведінка $a(x)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ виявилася неочікуваною. Уточнення кристалічної структури в силу незначного вмісту домішки, концентрація якої є далеко за межами точності приладу, не дозволило встановити спосіб входження атомів Mo у матрицю сполуки TiCoSb: чи відбувається упорядкування структури і атоми займають властиві їм позиції, чи одночасно домішкові атоми займають різні кристалографічні позиції, а структура залишиться неупорядкованою.

Отриманий експериментальний результат показує, що у кристалічній структурі $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ відбулися зміни, які породили структурні дефекти, а поведінка періоду елементарної комірки $a(x)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ є лише проявом цих змін. Наше завдання полягає в ідентифікації таких змін та розумінні процесів трансформації структури $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$, що дозволить коректно моделювати енергетичні та кінетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину.

A priori, лише з характеру поведінки періоду комірки $a(x)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ може здатися, що незначна зміна значень $a(x)$ за $x > 0,03$ є ознакою відсутності розчинності атомів Mo (кінець твердого розчину заміщення). Однак, якщо згадати, що атомні радіуси Ti та Mo незначно відрізняються, і відбувається заміщення саме у позиції $4a$ атомів Ti, то аргумент щодо відсутності розчинності за концентрації $x > 0,03$ є малоймовірним.

З іншого боку, якщо врахувати результати

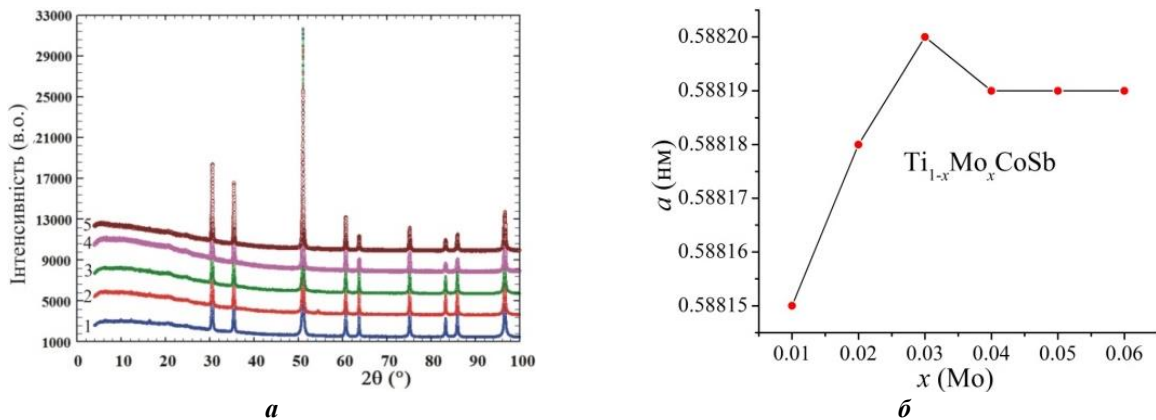


Рис. 1. Дифрактограми зразків $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$: 1 - $x = 0,01$, 2 - $x = 0,02$, 3 - $x = 0,03$, 4 - $x = 0,04$, 5 - $x = 0,06$ (а) та зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (б).

структурних досліджень сполуки $TiCoSb$ [1-3], яка містить вакансії у позиціях атомів Ti та Co , то при уведенні атомів Mo до структури сполуки $TiCoSb$ виникає низка цікавих запитань: домішкові атоми Mo займають вакансії у позиції $4a$, чи витісняють атоми Ti з цієї позиції? Якщо атоми Mo займають вакансії у позиції $4a$ або заміщають у ній атоми Ti , то у структурі $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ в обох випадках генеруються структурні дефекти донорної природи (атом Mo ($4d^55s^1$) має більше d -електронів, ніж атом Ti ($3d^74s^2$)). При цьому у забороненій зоні поблизу зони провідності ϵ_C утворюється домішковий донорний рівень (зона) ϵ_D^2 .

Якщо ж домішкові атоми Mo займають вакансії у позиції $4c$ атомів Co , то у кристалі також генеруються структурні дефекти донорної природи. Однак, якщо атоми Mo заміщають атоми Co ($3d^74s^2$), то у структурі генеруються дефекти акцепторної природи (атом Mo містить менше d -електронів, ніж атом Co), які породять у забороненій зоні домішкову акцепторну зону (рівень) ϵ_A . Зауважимо, що це практично єдиний спосіб генерування у $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ акцепторів.

III. Моделювання електронної структури та характеристик $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$

Для прогнозування поведінки енергії Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g , кінетичних характеристик $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ здійснено розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) (рис. 2) для упорядкованого варіанту його структури [10], в якій проходить заміщення у позиції $4a$ атомів Ti на Mo . Оскільки у $TiCoSb$ за низьких температур рівень Фермі ϵ_F розташовується біля валентної зони ϵ_V , то за найменших концентрацій донорної домішки Mo рівень Фермі ϵ_F $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ починає дрейфувати до зони провідності ϵ_C , яку перетне за $x \approx 0,03$. При цьому відбудеться перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [6], а електрони в $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ будуть основними носіями електрики. Така поведінка рівня Фермі ϵ_F $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ є логічною, оскільки у напівпровіднику за таких умов генеруються донори.

Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для упорядкованої структури $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ дозволяє моделювати поведінку питомого опору $\rho(x,T)$, коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$, коефіцієнта теплопровідності $\kappa(x,T)$ тощо. На рис. 3а, як приклад, наведено результати моделювання поведінки коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ з використанням рівняння (1) [11].

$$\alpha = \frac{2\pi^2 k^2 T}{3 e} \left(\frac{d}{d\epsilon} \ln g(\epsilon_F) \right), \quad (1)$$

де $g(\epsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі ϵ_F . Результати

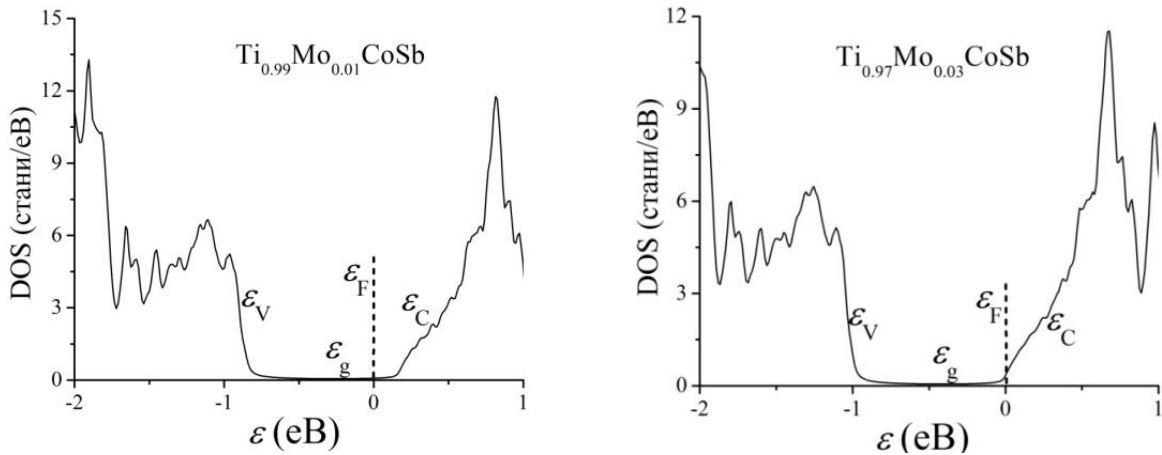


Рис. 2. Розподіл густини електронних станів $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ для упорядкованого варіанта кристалічної структури.

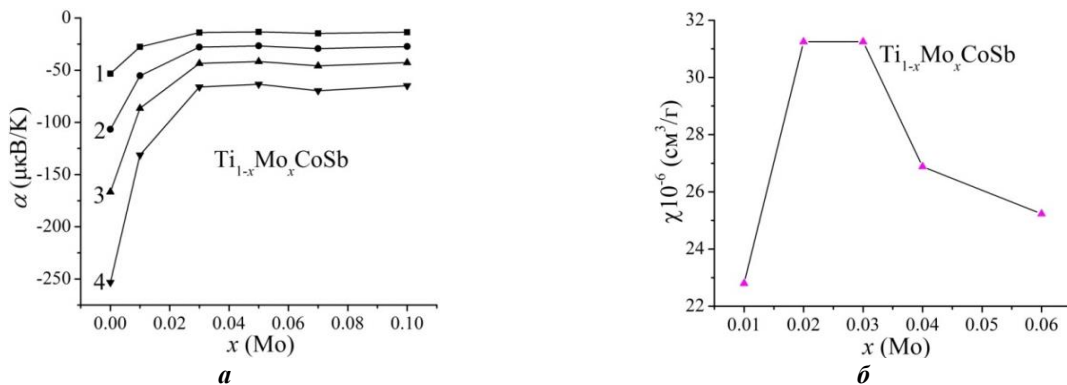


Рис. 3. Моделювання поведінки коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (а) та зміна значень магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (б) $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$.

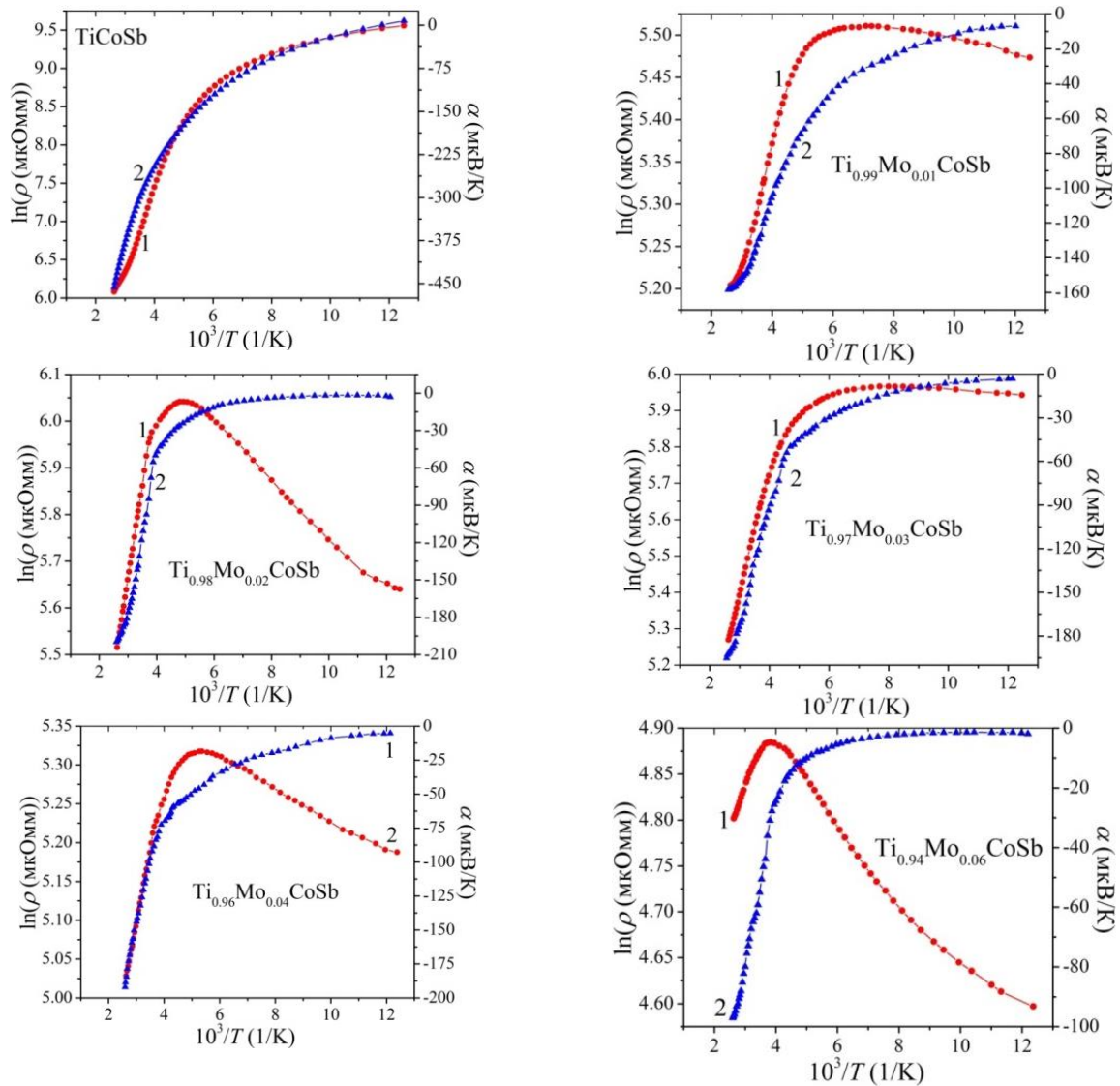


Рис. 4. Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$.

моделювання поведінки коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ показують стрімке зменшення значень з ростом концентрації домішки Мо. За цих умов в експерименті маємо отримати від'ємні значення $\alpha(x)$, а на температурних залежностях питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ зникнуть активаційні ділянки, оскільки рівні Фермі ϵ_F та протікання зони провідності ϵ_C перетнуться. Результати електрокінетичних, енергетичних та магнітних досліджень $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ покажуть відповідність цих розрахунків процесам у напівпровіднику.

IV. Дослідження магнітної сприйнятливості $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$

Цікавими є результати вимірювання значень магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ за температури $T = 300$ К (рис. 3б). Дослідження показали, що зразки $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ є парамагнетиками Паулі, в яких значення $\chi(x)$ визначаються

електронним газом і пропорційні густині станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Як видно з рис. 3б, залежність $\chi(x)$ у деталях повторює характер зміни значень структурних та, забігаючи наперед, енергетичних параметрів $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$.

Так, за $x > 0,01$ залежність $\chi(x)$ стрімко змінює нахил, виходить на плато і практично не змінюється до $x = 0,03$. Тобто, збільшення концентрації домішки Мо практично не змінює значень густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Така поведінка $\chi(x)$ ($\chi \sim g(\epsilon_F)$) можлива лише за умови появи у $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ носіїв струму протилежного знаку як результат генерування донорно-акцепторних пар, що зумовить незмінність густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. За концентрацій атомів Мо, $x > 0,03$, концентрація електронів збільшується швидше, ніж дірок, рівень Фермі ϵ_F підходить до рівня протікання зони провідності ϵ_C , що зумовить зменшення густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$.

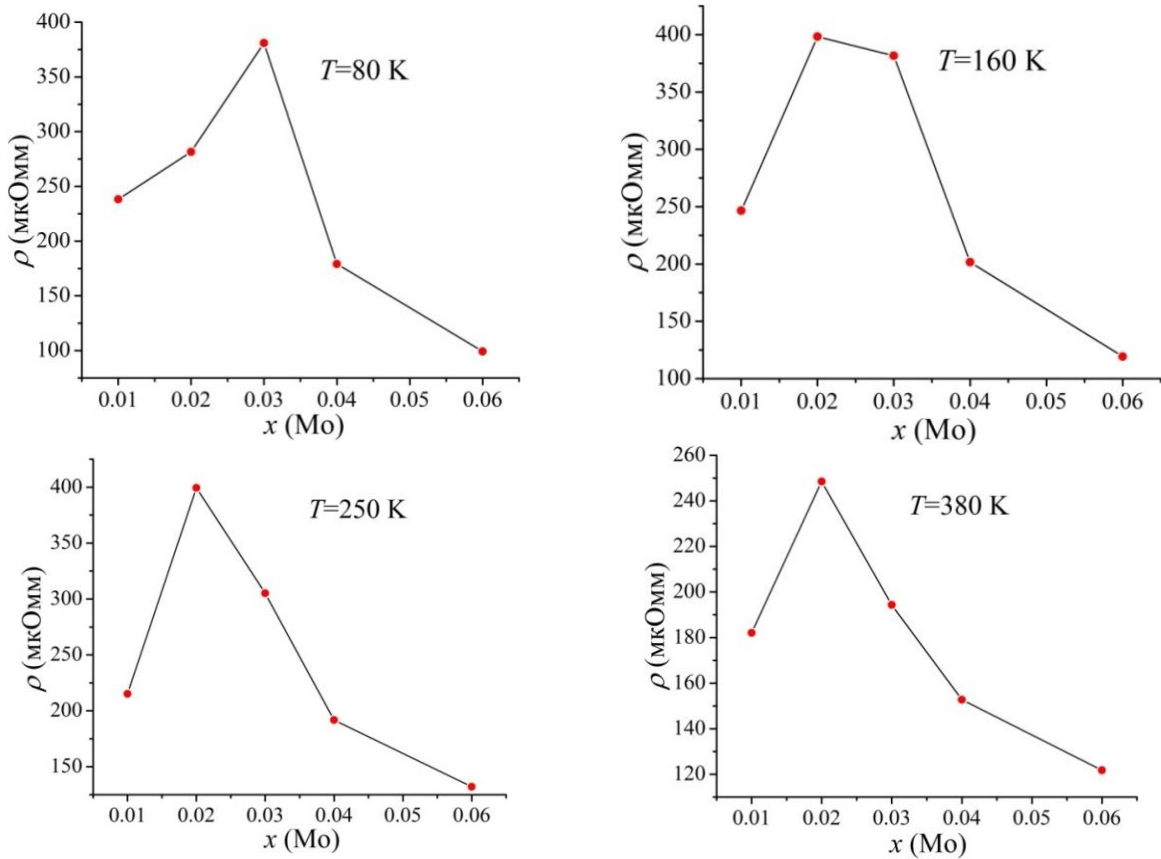


Рис. 5. Зміна значень питомого опору $\rho(x, T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ за різних температур.

V. Дослідження кінетичних та енергетичних характеристик $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$

Температурні та концентраційні залежності питомого опору $\rho(T, x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ наведені на рис. 4-6. Легування напів-Гейслерової фази $TiCoSb$ атомами Mo змінює поведінку температурних та концентраційних залежностей питомого опору $\rho(T, x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ у спосіб, який не відповідає результатам моделювання енергетичних характеристик напівпровідника. Так, моделювання електронної структури показувало, що заміщення атомів Ti на Mo буде генерувати у $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ структурні дефекти донорної природи, чому відповідатимуть від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$. Дійсно, значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ за всіх концентрацій та температур залишаються від'ємними. Окрім того, генерування донорів мало би привести до росту концентрації вільних електронів, що зумовить зменшення значень питомого опору $\rho(x, T)$.

Неочікуваним було збереження за високих температур активаційних ділянок на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ для всіх досліджених зразків $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ (рис. 4). Наявність високотемпературної активації на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ вказує на розташування рівня

Фермі ϵ_F у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника. З іншого боку, від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ свідчать, що рівень Фермі ϵ_F лежить у забороненій зоні біля зони провідності ϵ_C .

Отриманий результат не відповідає результатам DOS $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ для упорядкованого варіанту структури, коли проходить заміщення у позиції $4a$ атомів Ti на Mo , що генерує структурні дефекти донорної природи. Адже згідно розрахунків (рис. 7), вже за концентрацій $x \geq 0,03$ рівні Фермі ϵ_F та протікання зони провідності ϵ_C перетнуться, що привело б до металізації провідності.

Залежності $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ (рис. 4) є типовими для сильно легуваних та сильно компенсованих напівпровідників [12], а наявні активаційні ділянки вказують на кілька механізмів переносу заряду. Такими механізмами є активація носіїв струму з рівня Фермі ϵ_F у зони неперервних енергій (високі температури) та стрибова провідність по енергетичних станах, близьких до рівня Фермі ϵ_F (низькі температури). Залежності $\ln(\rho(1/T))$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ описує відоме співвідношення [12]:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_1^p}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_3^p}{k_B T}\right), \quad (2)$$

де перший член за високих температур описує активацію носіїв струму ϵ_1^p з рівня Фермі ϵ_F на рівні протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибоку провідність ϵ_3^p .

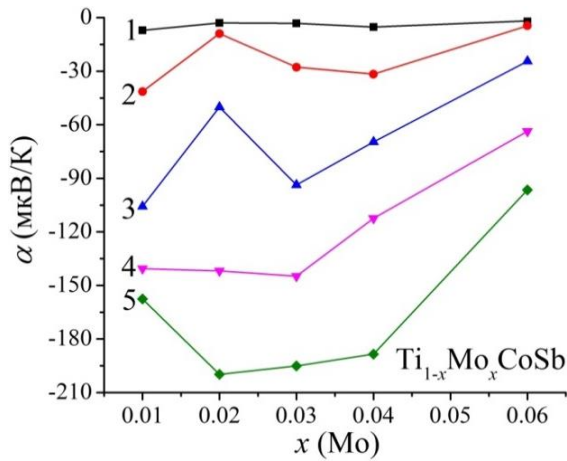


Рис. 6. Зміна значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ за різних температур: 1 – 80 К, 2 - 160 К, 3 – 250 К, 4 – 300 К, 5 – 380 К.

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ описуються залежністю [11]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\epsilon_i}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (3)$$

де γ – параметр, що залежить від механізмів розсіювання. З високотемпературних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації ϵ_i^a , які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій, а з низькотемпературних – значення енергій активації ϵ_3^a , які пропорційні амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛКН [12,13].

Додавання найменших концентрацій атомів Мо до сполуки $TiCoSb$ збільшує значення питомого опору $\rho(x,T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ (рис. 5), зумовленого зміною концентрації основних носіїв струму. Це у напівпровіднику є можливим лише за умови появи значного числа акцепторів, які захоплюють вільні електрони та зменшують їхню концентрацію у зоні провідності ϵ_c (ефект «виморожування» електронів на акцепторні рівні [12]). У випадку твердого розчину $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ генерування структурних дефектів акцепторної природи є можливим при зайнятті атомами Мо ($4d^55s^1$) кристалографічної позиції 4с атомів Со ($3d^74s^2$) (атом Мо має менше 3d-електронів, ніж Со).

Отже, отриманий експериментальний результат дозволяє зробити важливий висновок щодо структурних особливостей $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$: уведення атомів Мо до структури сполуки $TiCoSb$ не приводить до її упорядкування, а домішкові атоми займають одночасно різні кристалографічні позиції.

Зміна значень питомого опору $\rho(x,T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ за різних температур дозволяє отримати інформацію щодо співвідношення концентрацій іонізованих донорів та акцепторів у напівпровіднику. За температури 80 К максимум на залежності $\rho(x,T)$ (рис. 5) досягається за концентрації атомів Мо, $x \approx 0,03$. За вищої температури ($T = 250$ К) цей максимум є розмитим у діапазоні $x = 0,02 \div 0,03$. За ще більших температур він розташовується за

концентрації $x \approx 0,02$.

Той факт, що значення питомого опору $\rho(x,T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ за температури 160 К є більшими, ніж за температури 80 К, засвідчує, що кількість носіїв струму зменшилася. Зменшення концентрації електронів не узгоджується з прогнозованим генеруванням донорів, які поставляють електрони. З одного боку, це підтверджує висновок щодо одночасного генерування у $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ донорів та акцепторів, а з іншого дозволяє констатувати, що глибина залягання у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника домішкового донорного рівня (зони) є більшою, ніж акцепторного, і для іонізації донора потрібні вищі температури.

Що це означає?

Що у напівпровіднику $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ є щонайменше два донорних рівні (зони): мілкий ϵ_D^1 та глибокий ϵ_D^2 . За температури 80 К іонізовані стани мілкового донорного рівня ϵ_D^1 створили у зоні провідності певне число вільних електронів. Максимум на залежності $\rho(x,T)$ за температури $T = 80$ К (рис. 5) показує, що концентрації наявних у напівпровіднику іонізованих акцепторів та донорів урівноважені (кількість місць на акцепторних рівнях ненабагато менша за число вільних електронів). За температури 80 К необхідно увести домішку за вмісту Мо $x = 0,03$, яка генерує акцептори, щоб концентрації дірок та електронів були близькими. За вищих температур проходить іонізація глибоких донорів, що збільшує їхню концентрацію, тому максимум на залежності $\rho(x,T)$ з'являється за менших концентрацій Мо (максимум $\rho(x,T)$ з температурою зсувається вліво). При аналізі структурних характеристик $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ ми з'ясували, що існує три варіанти генерування донорів у напівпровіднику: зайняття атомами Мо вакансій у позиції 4а, заміщення у цій позиції атомів Ті або зайняття вакансій у позиції 4с атомів Со. Об'єм проведених досліджень не дозволяє встановити відповідність між природою структурного дефекту донорної природи та глибиною залягання генерованого ним домішкового донорного рівня (зони) у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$. Цьому буде присвячено окреме дослідження.

Отже, у напівпровіднику $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ концентрація іонізованих донорів переважає концентрацію іонізованих акцепторів і, цілком логічно, загальне число структурних дефектів донорної природи є більшим, ніж акцепторної

Цей висновок підтверджують результати вимірювань значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ за різних концентрацій та температур (рис. 6). За температури $T=80$ К значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ змінюються незначно: від $\alpha(x=0,01)=-7,1$ мкВ/К до $\alpha(x=0,03)=-3,1$ мкВ/К та $\alpha(x=0,06)=-1,9$ мкВ/К. Така поведінка $\alpha(x,T)$ показує, що напівпровідник $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ за температури $T=80$ К є сильно компенсованим: значна частина вільних електронів, джерелом яких є мілкі донори, «виморожена» на акцептори. З ростом температури відбувається іонізація глибших донорних рівнів (зони), що збільшує концентрації електронів, а значення $\alpha(x,T)$ зростають.

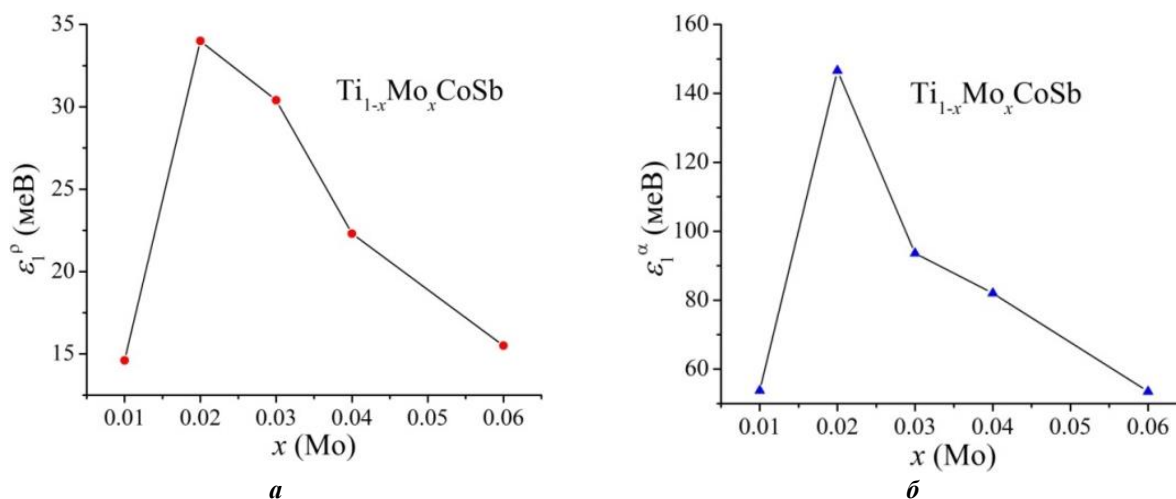


Рис. 7. Зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ (а) та $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (б) $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$.

Наявність максимуму на залежності $\alpha(x, T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ за концентрації $x \approx 0,02$ у температурному діапазоні $160 \div 250$ К (рис. 6, залежності 2 та 3) вказує на зменшення концентрації електронів за вказаних концентрацій та температур при їхньому виморожуванні на акцептори. За вищих температур, коли іонізуються глибокі домішкові донорні стани напівпровідника, концентрація вільних електронів значно переважає кількість акцепторних рівнів у забороненій зоні ε_g і максимум на залежності $\alpha(x, T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ зникає.

Висновок про одночасну участь у електропровідності $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ електронів та дірок випливає також з аналізу енергетичних характеристик напівпровідника. Оскільки температурні залежності $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників з наявними активаційними ділянками, які вказують на кілька механізмів переносу заряду, можемо обчислити їхні енергетичні параметри, використовуючи відомі співвідношення (2) і (3) [12,11]. З активаційних ділянок залежностей $\ln(\rho(1/T))$ з використанням рівняння (2) розраховано енергію активації ε_1^ρ електронів з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зони провідності ε_C , що дозволяє, зокрема, визначити положення рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ (рис. 7а).

З високо- та низькотемпературних ділянок залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ на основі рівняння (3), обчислено енергії активації ε_1^α та ε_3^α , значення яких, відповідно, пропорційні амплітуді модуляції зон неперервних енергій та амплітуді дрібномасштабної флуктуації легованого та компенсованого напівпровідника (рис. 7б).

Зміна значень енергії активації ε_1^ρ з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зони провідності ε_C показує, що на ділянці концентрацій $x = 0,01 \div 0,02$ рівень Фермі ε_F віддаляється від зони провідності. За $x = 0,01$ глибина залягання рівня Фермі ε_F становила $\varepsilon_1^\rho(x = 0,01) = 14,6$ меВ, а за більшої концентрації атомів Мо ($x = 0,02$) рівень Фермі ε_F «втікає» від зони

провідності ε_C на відстань $\varepsilon_1^\rho(x = 0,02) = 34,1$ меВ. Це можливо, коли у напівпровідник електронного типу провідності уводять акцепторну домішку, що зменшує концентрацію вільних електронів, понижуючи положення рівня Фермі ε_F відносно дна зони провідності ε_C . Як зазначалося вище, для $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ це можливо лише у випадку, коли атоми Мо заміщують у позиції 4с атоми Со.

Однак за концентрації $x = 0,03$ рівень Фермі ε_F повертає свій рух і знову наближається до рівня протікання зони провідності ε_C на відстань $\varepsilon_1^\rho(x = 0,03) = 30,4$ меВ. Тобто, на ділянці концентрацій $x = 0,01 \div 0,02$ швидкість генерування структурних дефектів акцепторної природи переважає швидкість генерування донорів. І лише за концентрацій $x \geq 0,03$ швидкість зростання концентрації донорів є більшою, ніж швидкість збільшення акцепторів. За наступних концентрацій атомів Мо рівень Фермі ε_F рухається до зони провідності ε_C і за концентрації $x = 0,06$ підходить до її рівня протікання на відстань $\varepsilon_1^\rho(x = 0,06) = 15,5$ меВ.

Такий висновок випливає також з характеру зміни значень енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$, яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ (рис. 7б) та відображає ступінь компенсації напівпровідника [12]. Адже одночасне генерування у кристалі структурних дефектів донорної та акцепторної природи супроводжується зміною ступеню компенсації, а також зміною амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛКН [1,9] за законом, що відображає співвідношення іонізованих акцепторів та донорів. З рис. 7б видно, що на ділянці концентрацій $x = 0,01 \div 0,02$ значення амплітуди модуляції зростає з $\varepsilon_1^\alpha(x = 0,01) = 53,8$ меВ та досягає максимуму за $x = 0,02$ $\varepsilon_1^\alpha(x = 0,02) = 146,6$ меВ. Тобто, за концентрації $x = 0,02$ досягається стан найвищої компенсації: концентрації іонізованих донорів та акцепторів є максимально близькими.

За більших концентрацій домішкових атомів Мо амплітуда модуляції зон неперервних енергій

$Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ зменшується від $\varepsilon_1^\alpha(x = 0,03) = 93,6$ меВ до $\varepsilon_1^\alpha(x = 0,06) = 53,5$ меВ, показуючи, що ступінь компенсації напівпровідника зменшується через вищу швидкість генерування донорів, ніж акцепторів.

Висновки

Отже, результати структурних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних досліджень напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ дозволяють говорити про складний механізм одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи (донорно-акцепторні пари). Зазначимо, що структурні дослідження $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ не виявили таких дефектів, оскільки їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівських методів дослідження. Важливо зрозуміти механізм одночасного генерування донорно-акцепторних пар, тобто які зміни відбуваються у кожній

кристалографічній позиції елементарної комірки твердого розчину $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$. Дане питання вимагає подальших досліджень і розрахунків розподілу густини електронних станів для практично усіх варіантів просторового розташування атомів у $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$. Варіант розрахунку, в якого поведінка енергетичних характеристик відповідатиме результатам експерименту і буде максимально близьким до реальної структури кристалу.

Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Ромака В.А. – професор, д.т.н., к.ф.-м.н.;
Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник;
Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Крайовський В.Я. - к.т.н., доцент, проректор;
Романів І.М. – аспірант;
Рокоманюк М.В. – аспірант.

- [1] V.A. Romaka, M.G. Shelyapina, Yu.V. Stadnyk, D. Frushart, L.P. Romaka, V.F. Chekurin, *Semiconductors*, 40(7), 776 (2006). (<https://doi.org/10.1134/S1063782606070074>).
- [2] L.P. Romaka, M.G. Shelyapina, Yu.V. Stadnyk, D. Fruchart, E.K. Hlil, V.A. Romaka, *J. Alloys Compd.* 416, 46 (2006). (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.08.051>).
- [3] Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, M. Shelyapina, Yu. Gorelenko, L. Romaka, D. Fruchart, A. Tkachuk, V. Chekurin, *J. Alloys Compd.* 421, 19 (2006). (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.008>).
- [4] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.G. Akselrud, V.V. Romaka, D. Frushart, P. Rogl, V.N. Davydov, Yu.K. Gorelenko, *Semiconductors* 42(7), 753 (2008). (<https://doi.org/10.1134/S1063782608070014>).
- [5] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, П. Рогль, Л.Г. Аксельруд, В.М. Давидов, В.В. Ромака, Ю.К. Гореленко, А.М. Горинь, *Укр. фіз. журн.* 53(2), 158 (2008).
- [6] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, П. Рогль, D. Fruchart, Ю.К. Гореленко, Л.П. Ромака, А.М. Горинь, *Укр. фіз. журн.* 53(9), 889 (2008).
- [7] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7*, 378-381, 118 (2001). (<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>).
- [8] M. Schrueter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, *Phys. Rev. B* Vol. 52, 188 (1995). (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.188>).
- [9] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, *Calculated electronic properties of metals* (Pergamon Press, NY, 1978).
- [10] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, *Станіди рідкісноземельних та перехідних металів* (Видавництво Львівської політехніки, Львів, 2015).
- [11] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer, NY, 1984).
- [12] N.F. Mott and E.A. Davis, *Electron Processes In Non-crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979).

Yu. Stadnyk¹, V.A. Romaka², A. Horyn¹, L. Romaka¹, V. Krayovskyy²,
I. Romaniv¹, M. Rokomanuk²

Investigation of $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ Semiconducting Solid Solution

¹*Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine,*

e-mail: stadnykyu@gmail.com

²*National University "Lvivska Politechnika", Lviv, Ukraine*

The effect of doping of the $TiCoSb$ compound (MgAgAs structure type) by Mo atoms on the features of the structural characteristics and behavior of the electrokinetic, energetic and magnetic properties of the $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ semiconducting solid solution ($x=0-0.06$) in the temperature interval 80-400 K was studied. It was shown that including of Mo atoms ($r_{Mo}=0.140$ nm) in the $TiCoSb$ structure by substitution of Ti atoms ($r_{Ti}=0.146$ nm) in $4a$ position is accompanied with non-monotonous variation of the lattice parameter values $a(x)$, indicating unpredictable structural changes. Based on analysis of the variation of the electric resistivity values, thermopower coefficient, magnetic susceptibility and energetic characteristics, it was concluded that simultaneous generation in the crystal of the structural defects of the donor and acceptor nature (donor-acceptor pairs), which generate corresponding energy levels in the band gap of semiconductor and determine its electrical conductivity.

Keywords: solid solution, electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level.