

## Особенности механизмов проводимости сильно легированного и компенсированного полупроводника $V_{1-x}Ti_xFeSb$

© В.А. Ромака<sup>†\*</sup>, Р. Rogl<sup>°</sup>, В.В. Ромака<sup>\*</sup>, D. Kaszowski<sup>□</sup>, Ю.В. Стаднык<sup>△</sup>,  
В.Я. Крайовский<sup>\*</sup>, А.М. Горынь<sup>△</sup>

<sup>†</sup> Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Пидстрыгача  
Национальной академии наук Украины,  
79060 Львов, Украина

<sup>\*</sup> Национальный университет „Львовская политехника“,  
79013 Львов, Украина

<sup>°</sup> Институт физической химии Венского университета,  
A-1090 Вена, Австрия

<sup>□</sup> Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук,  
50-950 Вроцлав, Польша

<sup>△</sup> Львовский национальный университет им. И. Франко,  
79005 Львов, Украина

E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

(Получена 20 июля 2015 г. Принята к печати 17 декабря 2015 г.)

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, энергетические и кинетические характеристики полупроводника  $n$ -VFeSb, сильно легированного акцепторной примесью Ti, в диапазонах:  $T = 4.2\text{--}400\text{ K}$ ,  $N_A^{Ti} \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{--}3.6 \cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.005\text{--}0.20$ ). Установлен сложный механизм генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы. Показано, что наличие вакансий в позиции атомов Sb в  $n$ -VFeSb порождает структурные дефекты донорной природы („априорное легирование“). Введение в VFeSb примеси Ti путем замещения V одновременно приводит к генерированию структурных дефектов акцепторной природы, уменьшению и ликвидации дефектов донорной природы на участке концентраций  $0 \leq x \leq 0.03$  при занятии атомами Sb вакансий, генерированию дефектов донорной природы в результате появления и увеличения числа вакансий. Полученный результат лежит в основе технологии получения новых термоэлектрических материалов на основе  $n$ -VFeSb. Обсуждение результатов ведется в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса.

### 1. Введение

Интерес к интерметаллическому полупроводнику  $n$ -VFeSb обусловлен высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую. Анализ предыдущих исследований, посвященных изучению области существования соединения VFeSb [1], его кристаллической и электронной структур [2,3], кинетических [2,4] и магнитных характеристик [5], выявил противоречивость выводов относительно электронной структуры полупроводника и механизмов проводимости.

Так, в [2] при исследовании кинетических характеристик и электронной структуры VFeSb получили в интервале температур  $T = 4.2\text{--}500\text{ K}$  отрицательные значения коэффициента термоэдс, что указывало на электронный тип проводимости. В то же время расчеты электронной структуры расположили уровень Ферми  $\epsilon_F$  вблизи валентной зоны, что возможно только при условии дырок как основных носителей тока. Похожие результаты расчета электронной структуры VFeSb получили в [5].

В [3] при расчете электронной структуры VFeSb исходили из того, что кристаллическая структура соединения упорядочена — все атомы занимают позиции в соответствии со структурным типом MgAgAs (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) [6]. Расчеты расположили  $\epsilon_F$  VFeSb вблизи дна зоны про-

водимости. В то же время в  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x = 0.08$ , по расчетам уровень Ферми  $\epsilon_F$  находится в валентной зоне, а эксперимент [4] дает полупроводниковую зависимость изменения удельного сопротивления с температурой.

Поскольку в основе расчета электронной структуры лежит построение ячейки Вигнера–Зейтца — обратной элементарной ячейке, то при условии корректности использования математического аппарата и граничных условий неадекватность результатов эксперимента и расчета свидетельствует либо о непонимании структурных особенностей полупроводника, либо о неумении учесть эти особенности. Ведь структурный дефект не только понижает локальную симметрию кристалла, он вносит возмущение и перераспределяет плотность электронных состояний. Это приводит к проблемам при расчетах, суть которых, с одной стороны, сохранить симметрию кристалла на макроуровне, а с другой — учесть изменения локальной симметрии и перераспределения плотности электронных состояний.

В представленной работе будет показано, что в основе противоречий [1–5,7] лежит непонимание особенностей формирования в полупроводнике  $n$ -VFeSb структурных дефектов донорной и(или) акцепторной природы, которые и определяют его свойства. Результаты данной работы лежат в основе разработки технологии получения новых термоэлектрических материалов  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ .

Заметим, что в [7,8] безуспешно искали оптимальные концентрации и примеси в  $n$ -VFeSb для получения максимальных значений термоэлектрической добротности, поскольку не смогли установить механизм генерирования структурных дефектов.

## 2. Методики исследований

Исследовалась кристаллическая структура, рассчитана плотность электронных состояний (DOS), измерены кинетические и вычислены энергетические характеристики  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ . Образцы синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Гомогенизирующий отжиг образцов проводился в вакуированных кварцевых ампулах на протяжении 720 ч при температуре 870 К. Методом рентгеноструктурного анализа (метод порошка, дифрактометр Guinier–Huber image plate system,  $CuK\alpha_1$ -излучение) с использованием программы Fullprof [9] получены значения периодов кристаллической решетки  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ . Химический и фазовый составы образцов контролировались сканирующим электронным микроскопом (SEM, Zeiss Supra 55VP) и микрозондовым анализатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Расчеты DOS проводились методом KKR в приближении когерентного потенциала (CPA) и локальной плотности (LDA) [10]. Для расчетов использовались экспериментальные значения постоянной решетки на  $k$ -сетке размером  $10 \times 10 \times 10$  и тип параметризации обменно-корреляционного потенциала Moruzzi-Janak-Williams [11]. Ширина энергетического окна, охватываемая контуром, составляла 16 эВ. Число значений энергии для расчетов DOS равно 1000. Изменялись температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ), коэффициента термоэдс ( $\alpha$ ) относительно меди в интервале температур  $T = 4.2\text{--}400$  К и концентраций примеси титана  $N_4^Ti \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{--}3.6 \cdot 10^{21}$  см $^{-3}$  ( $x = 0.005\text{--}0.20$ ).

## 3. Исследования кристаллической структуры $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Вначале исследовалась серия образцов соединения VFeSb. Рентгеновские фазовый и структурный анализы не выявили в них следов других фаз, а микрозондовый анализ показал дефицит атомов Sb на  $\sim 1\%$ , что согласуется с [6]. Можно предположить, что при неизменности структуры дефицит Sb означает появление в позиции 4b атомов Sb [8] дефектов в виде вакансий, а формула соединения трансформируется к виду  $VFeSb_{1-z}$ , где  $z$  — концентрация вакансий в позиции 4b. Учитывая, что атомы Sb формируют валентную зону полупроводника VFeSb, уменьшение их числа и появление вакансий эквивалентно генерированию структурных дефектов донорной природы. Наличие такого структурного дефекта в VFeSb объясняет электронный тип проводимости [2,4].

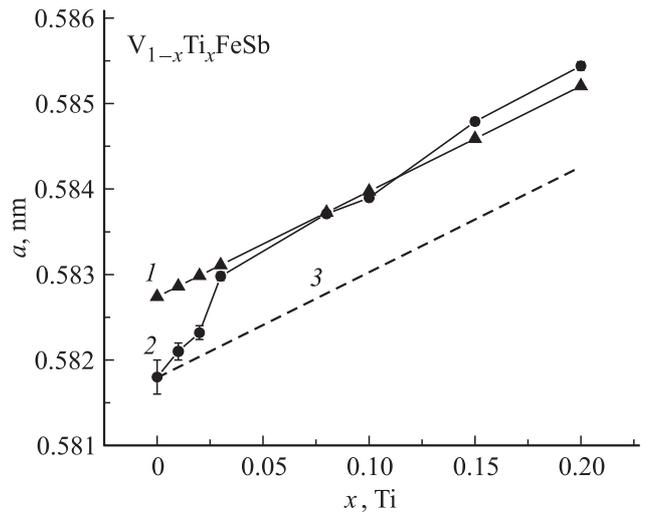


Рис. 1. Изменение значений периода кристаллической решетки  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ : 1 — результаты расчета, 2 — экспериментальные результаты, 3 — гипотетические.

Уточнение кристаллической структуры VFeSb методом порошка с одновременным уточнением изотропных параметров атомного замещения и занятости кристаллографических позиций в силу малости концентрации дефектов не позволило идентифицировать вакансии. Так, значения коэффициента несоответствия модели кристаллической структуры и массива брегговских отражений находились в пределах ошибки как для варианта модели структуры со 100% занятием атомами своих позиций (упорядоченная модель), так и для варианта наличия  $\sim 1\%$  вакансий в позиции 4b.

Исходя из упорядоченной модели структуры VFeSb рассчитано [6] значение периода кристаллической решетки (рис. 1). Оказалось, что это значение превосходит таковое, полученное экспериментальным путем:  $a_{calc} = 0.5827$  нм и  $a_{exper} = 0.5818$  нм. Если вспомнить, что микрозондовый анализ выявил в образцах VFeSb дефицит Sb на  $\sim 1\%$  [8], то разница в значениях периода решетки VFeSb служит весомым аргументом в подтверждение предположения о генерировании вакансий в позиции 4b атомов Sb.

На втором этапе исследовались образцы твердого раствора  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x \leq 0.20$ , которые по результатам рентгеноструктурного анализа не содержали следов других фаз, а уточнение кристаллической структуры не выявило отклонений в решетке, кроме факта замещения V на Ti. Исходя из электронного строения V ( $3d^34s^2$ ) и Ti ( $3d^24s^2$ ) понятно, что в кристалле  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  будут генерироваться структурные дефекты акцепторной природы, поскольку Ti имеет на один  $3d$ -электрон меньше.

Учитывая, что атомный радиус Ti ( $r_{Ti} = 0.146$  нм) превосходит таковой в V ( $r_V = 0.135$  нм), легко предсказать увеличение значений периода кристаллической решетки  $a(x)$   $V_{1-x}Ti_xFeSb$  при увеличении содержания

Ti (рис. 1). Особо обращаем внимание на характер изменения  $a(x)$  на участке концентраций  $0 \leq x \leq 0.03$ . Если в VFeSb присутствуют вакансии в позиции 4b атомов Sb и их число при легировании оставалось бы неизменным, то изменение  $a(x)$  описывалось бы гипотетической зависимостью (рис. 1, кривая 3), проходящей через точку  $a_{\text{expt}}$  параллельно, но ниже расчетной. Однако на участке концентраций  $0 \leq x \leq 0.03$  амплитуда изменения значений  $a(x)$  намного превосходит расчетную (большой угол наклона  $a(x)$ ). Такое „ускоренное“ увеличение значений  $a(x)$   $V_{1-x}Ti_xFeSb$  на участке  $0 \leq x \leq 0.03$  указывает на сложные изменения как кристаллической, так и электронной структур полупроводника.

Поскольку атомный радиус Ti превосходит таковые в V и Fe ( $r_{Fe} = 0.127$  нм), но уступает атомному радиусу Sb ( $r_{Sb} = 0.159$  нм), то резкое увеличение значений  $a(x)$   $V_{1-x}Ti_xFeSb$  логично связать с изменениями в подрешетке наибольшего атома Sb. Учитывая, что зависимость  $a(x)$  при  $x \approx 0.03$  практически выходит на расчетную траекторию для случая замещения атомов V на Ti, то разумным выглядит предположение, что на участке концентраций  $0 \leq x \leq 0.03$  одновременно происходят два процесса: замещение V на Ti, что генерирует структурные дефекты акцепторной природы, и занятие атомами Sb вакансий в собственной кристаллографической позиции (4b), что уменьшает концентрацию структурных дефектов донорной природы („залечивание дефектов“). В этом случае формула соединения трансформируется в  $V_{1-x}Ti_xFeSb_{1-z}$ , где  $z$  — концентрация вакансий в позиции 4b. Из этого следует, что в  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  в диапазоне  $0 \leq x \leq 0.03$  должно происходить ускоренное увеличение степени компенсации полупроводника как за счет уменьшения числа доноров при их компенсации акцепторами, так и уменьшения числа структурных дефектов донорной природы при занятии атомами Sb вакансий в позиции 4b.

Микронзондовый анализ образцов  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x \geq 0.03$ , не выявил дефицита Sb, что подтверждает предположение о механизме занятия атомами Sb вакансий в позиции 4b (уменьшение числа доноров). Однако исследования выявили дефицит теперь атомов Fe, который увеличивался с ростом концентрации примеси Ti. В данном случае разумно связать дефицит Fe с наличием вакансий в позиции 4c атомов Fe, а формула соединения трансформируется в  $V_{1-x}Ti_xFeSb_{1-z}$ , где  $z$  — концентрация вакансий в позиции 4c. Поскольку атомы Fe принимают участие в формировании валентной зоны, то появление вакансий в позиции 4c эквивалентно генерированию структурных дефектов донорной природы, концентрация которых увеличивается, в чем убедимся далее, однако скорость генерирования доноров уступает таковой акцепторов.

Подводя итог исследованиям структуры  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ , можем заключить, что они не позволили однозначно идентифицировать особенности структурных дефектов,

поскольку точность рентгеновских методов исследования структуры лежит за пределами их концентраций. Тем не менее полученные результаты стали основой для предложения моделей формирования таких дефектов. Так, в VFeSb присутствуют вакансии в позиции 4b атомов Sb, что эквивалентно генерированию дефектов донорной природы. Введение в VFeSb примеси Ti путем замещения атомов V приводит к:

- генерированию структурных дефектов акцепторной природы в позиции 4a;
- уменьшению и ликвидации структурных дефектов донорной природы на участке концентраций  $0 \leq x \leq 0.03$  при занятии атомами Sb вакансий в позиции 4b;
- генерированию структурных дефектов донорной природы в результате появления и увеличения числа вакансий в позиции 4c атомов Fe.

#### 4. Исследование кинетических характеристик $V_{1-x}Ti_xFeSb$

Для начала проведем анализ температурных зависимостей удельного сопротивления  $\ln(\rho(1/T))$  и коэффициента термоэдс  $\alpha(1/T)$   $n$ -VFeSb на примере одного из образцов (рис. 2). В диапазоне  $T = 4.2-80$  К проводимость является прыжковой с переменной длиной прыжка ( $vrh$ )  $\epsilon_3^0$  [12,13], на что указывает линейная зависимость  $\ln(\rho(1/T)^{1/4})$  (см. вставку на рис. 2). Напомним, что структурные исследования указывали на наличие дефектов донорной природы, энергетические уровни которых могут формировать примесную зону и обеспечить прыжковую проводимость.

При повышении температуры ( $T > 80$  К) активационная проводимость  $n$ -VFeSb трансформируется в зонную, указывая на пересечение уровней Ферми  $\epsilon_F$  и

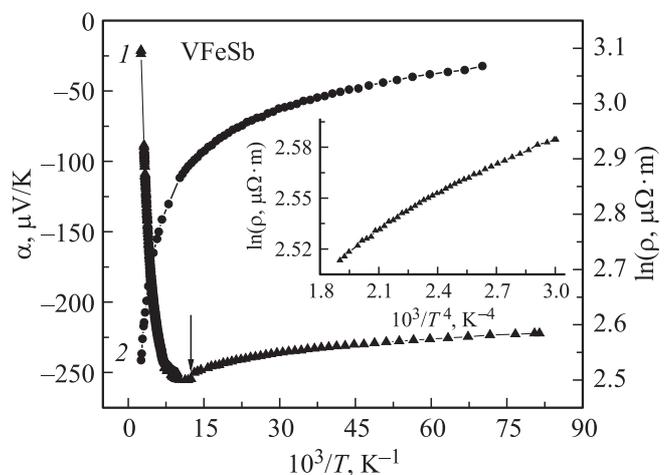


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\ln(\rho(1/T))$  (I) и коэффициента термоэдс  $\alpha(1/T)$  (2)  $n$ -VFeSb. На вставке — зависимость  $\ln(\rho(1/T)^{1/4})$  в диапазоне  $T = 12-80$  К.

протекания зоны проводимости. На это указывают отрицательные значения коэффициента термоэдс и рост значений  $\rho(T)$  при увеличении температуры в силу механизмов рассеивания. В переходной области от активационной проводимости к металлической удалось определить энергию активации электронов с уровня Ферми  $\varepsilon_F$  на уровень протекания зоны проводимости:  $\varepsilon_1^0$  мэВ (показано стрелкой на рис. 2).

Перейдем к анализу температурных и концентрационных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента термоэдс  $n$ -VFeSb, легированного Ti. Нас интересуют процессы, происходящие при  $T \geq 80$  К, когда наиболее ярко видны закономерности, определяющие механизмы проводимости  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ . Значения  $\rho(T)$  в диапазоне концентраций  $N_A^{Ti} \approx 9.5 \cdot 10^{19} - 3.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.005 - 0.02$ ) увеличиваются при росте температуры (рис. 3, а), указывая на расположение уровня Ферми  $\varepsilon_F$  выше уровня протекания зоны проводимости, что подтверждает отрицательные значения коэффициента термоэдс (рис. 4, б, 5, а).

С другой стороны, вызывает удивление тот факт, что при фиксированной температуре в этом же диапазоне концентраций значения  $\rho(x)$  уменьшаются (рис. 4, а). Так, при  $T = 160$  К значения  $\rho(x)$  уменьшаются от  $\rho(x = 0.005) = 5.262 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$  до  $\rho(x = 0.02) = 5.138 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ . Оказывается, введя в  $n$ -VFeSb гигантское число акцепторов ( $N_A^{Ti} \approx 3.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ), мы не только не смогли „опустить“ уровень Ферми  $\varepsilon_F$  ниже уровня протекания зоны проводимости [14,15], а удивительным образом увеличили проводимость полупроводника, что возможно только при росте числа свободных электронов по неизвестному механизму. Данный результат противоречит предположению, сделанному выше, об ускоренном уменьшении числа доноров при их компенсации акцепторами в диапазоне концентраций  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $0 \leq x \leq 0.03$ . Последнее дает право предположить, что в кристалле одновременно с акцепторами генерируются доноры, компенсируя часть введенных акцепторов и определяя тем самым свойства полупроводника. Напомним, что при исследовании структуры  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x \geq 0.03$ , выявлен дефицит Fe, что было основой предположения о генерировании доноров в виде вакансий в позиции 4с атомов Fe. Полученные результаты указывают, что это может иметь место и при меньших концентрациях Ti.

При концентрациях  $N_A^{Ti} \approx 5.7 \cdot 10^{20} - 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.03 - 0.10$ ) температурные зависимости удельного сопротивления типичны для полупроводников (рис 3, б), а значения удельного сопротивления  $\rho(x)$  резко увеличиваются (рис. 4, а). Положительные значения  $\alpha(1/T)$  и  $\alpha(x)$  указывают, что  $\varepsilon_F$  не просто покинул зону проводимости, а фиксируется вблизи валентной зоны (рис. 4, б, 5, б). Металлизация проводимости при  $0.10 < x \leq 0.20$  (рис. 3, а) свидетельствует о пересечении уровней Ферми и протекания валентной зоны, а свободные дырки становятся основными носителями тока (рис. 4, б, 5, б). Таким образом, в  $V_{1-x}Ti_xFeSb$

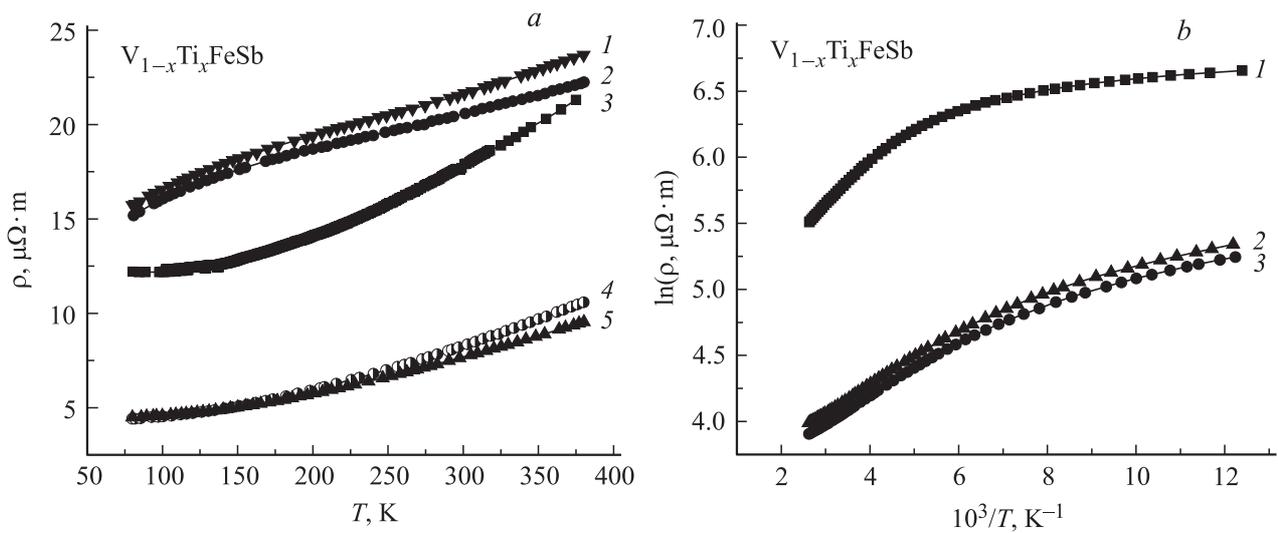
в диапазоне концентраций  $x = 0.005 - 0.20$  реализуется переход проводимости металл–диэлектрик–металл (переход Андерсона [13]).

Перейдем к анализу энергетических характеристик, полученных с активационных участков зависимостей  $\ln(\rho(1/T))$  и  $\alpha(1/T)$   $V_{1-x}Ti_xFeSb$ . В [16] показано, что в СЛКП значения энергий активации  $\varepsilon_1^\alpha$  и  $\varepsilon_3^\alpha$ , определенные с высоко- и низкотемпературных активационных участков зависимостей  $\alpha(1/T)$ , пропорциональны амплитуде модуляции крупномасштабной флуктуации зон непрерывных энергий и потенциальной яме мелкомасштабной флуктуации соответственно: чем выше степень компенсации полупроводника, тем больше амплитуда модуляции [14,15]. Так, в случае  $n$ -VFeSb усредненное значение амплитуды крупномасштабной флуктуации равно  $\varepsilon_1^\alpha = 41.5$  мэВ, а глубина потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации  $\varepsilon_3^\alpha = 0.2$  мэВ.

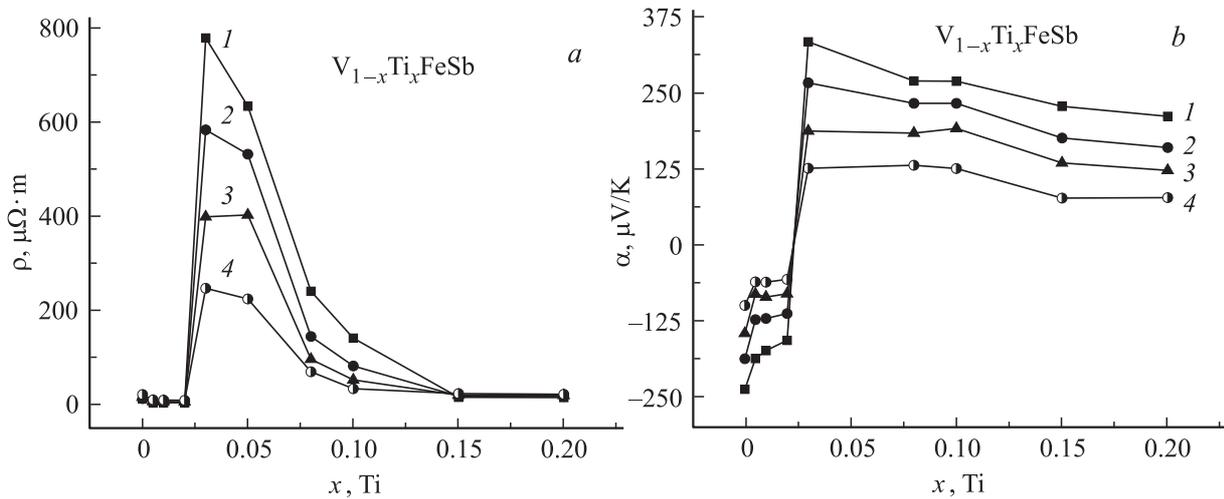
Легирование  $n$ -VFeSb акцепторной примесью Ti понижает увеличивает степень компенсации, на что указывает рост зависимости  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  на участке  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x = 0 - 0.02$  (рис. 6, а). Наибольшее значение  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  получено в  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x = 0.03$ , однако это уже полупроводник дырочного типа. Поскольку степень компенсации — соотношение числа ионизированных доноров и акцепторов, оценим границы концентрации доноров, связанные с уровнями вакансий в позиции 4с атомов Fe:  $3.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.02$ )  $< N_D^{Fe} < 5.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.03$ ). В диапазоне концентраций  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $0.03 < x \leq 0.20$ , число акцепторов превышает концентрацию доноров, что приведет к уменьшению степени компенсации, а зависимость  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  спадает (рис. 6, а). Этот результат также подтверждает вывод, что скорость генерирования акцепторов (замещение V на Ti) превосходит скорость генерирования доноров (рост числа вакансий в позиции 4с).

Характер изменения энергии активации  $\varepsilon^0(x)$  описывает динамику дрейфа уровня Ферми  $\varepsilon_F$  к уровню протекания валентной зоны (рис. 6, а). Видно, что значения  $\varepsilon_1^0(x)$  уменьшаются от  $\varepsilon_1^0(x = 0.03) = 33.1$  мэВ до  $\varepsilon_1^0(x = 0.10) = 15.1$  мэВ, а металлизация проводимости при  $x > 0.10$  как раз свидетельствует о переходе Андерсона [13].

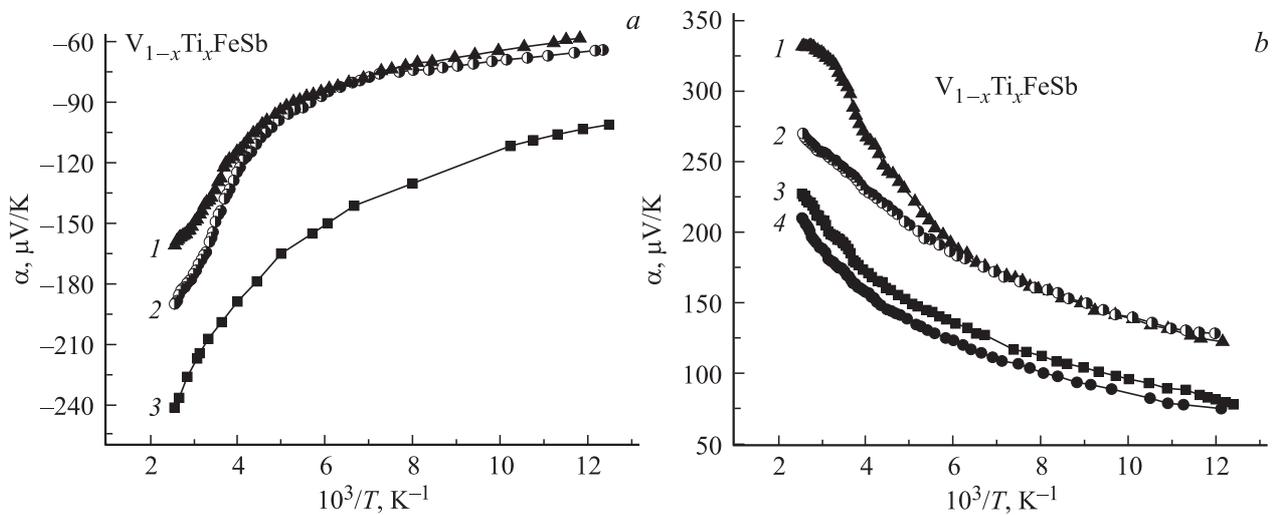
Понятным образом изменяются значения энергий активации прыжковой проводимости  $\varepsilon_3^0(x)$  (рис. 6, б) в диапазоне  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $0.03 \leq x \leq 0.08$ . То, что при  $x > 0.08$  значения  $\varepsilon_3^0(x)$  начинают уменьшаться и равны нулю, при  $x > 0.10$  мы связываем с увеличением перекрытия волновых функций акцепторов из-за значительной их концентрации ( $N_A^{Ti} \approx 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.10$ )). В то же время глубина потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации, значения которой пропорциональны энергии  $\varepsilon_3^\alpha$ , начинает уменьшаться только при пересечении уровней Ферми  $\varepsilon_F$  и протекания валентной зоны (рис. 6, б). Такое поведение  $\varepsilon_3^\alpha(x)$  как раз свидетельствует о появлении в полупроводнике  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  уже дырочного типа проводимости доноров в виде вакансий в позиции 4с, которые „гормозят“ уменьшение степени



**Рис. 3.** Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$   $V_{1-x}Ti_xFeSb$  *a*: 1 —  $x = 0.15$ , 2 —  $x = 0.20$ , 3 —  $x = 0$ , 4 —  $x = 0.005$ , 5 —  $x = 0.02$ ; *b*: 1 —  $x = 0.03$ , 2 —  $x = 0.08$ , 3 —  $x = 0.10$ .



**Рис. 4.** Изменение значений удельного сопротивления  $\rho$  (*a*) и коэффициента термоэдс  $\alpha$  (*b*)  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  при разных температурах: 1 —  $T = 80$  К, 2 —  $T = 160$  К, 3 —  $T = 250$  К, 4 —  $T = 380$  К.



**Рис. 5.** Температурные зависимости коэффициента термоэдс  $\alpha$   $V_{1-x}Ti_xFeSb$ . *a*: 1 —  $x = 0.02$ , 2 —  $x = 0.005$ , 3 —  $x = 0$ ; *b*: 1 —  $x = 0.03$ , 2 —  $x = 0.08$ , 3 —  $x = 0.15$ , 4 —  $x = 0.20$ .

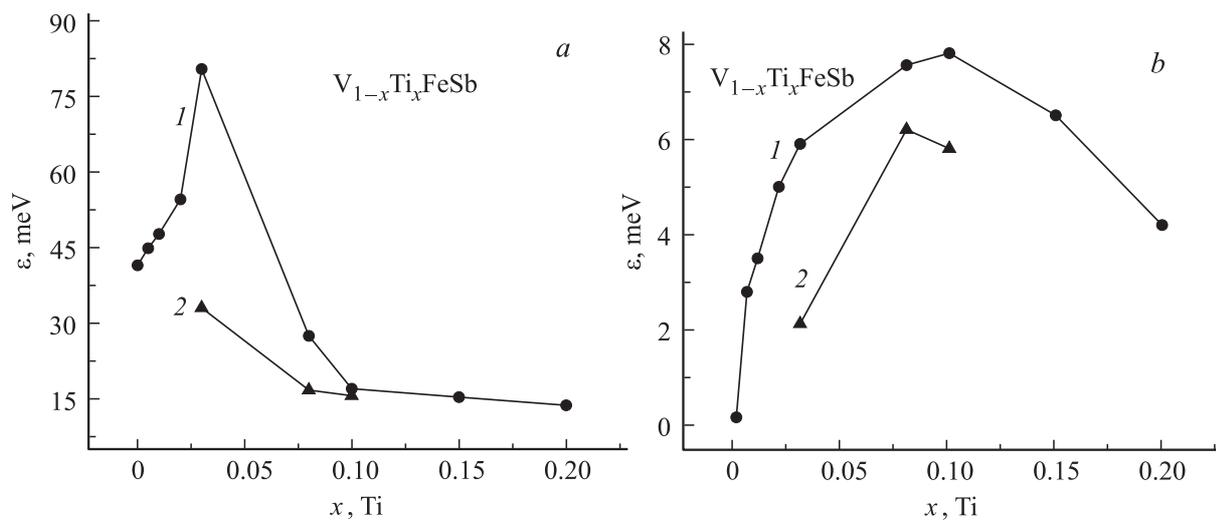


Рис. 6. Изменение значений энергий активации  $\varepsilon_1^a$  (1),  $\varepsilon_1^o$  (2) (a) и  $\varepsilon_3^a$  (1),  $\varepsilon_3^o$  (2) (b).

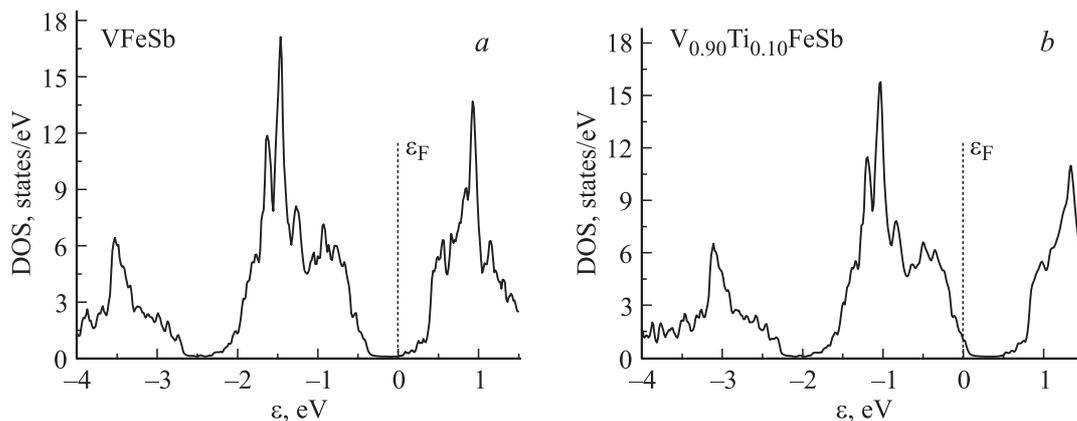


Рис. 7. Расчет плотности электронных состояний DOS для варианта упорядоченной структуры  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  и 100% занятия атомами своих позиций.

компенсации. Понятно также, что скорость генерирования доноров уступает таковой для акцепторов.

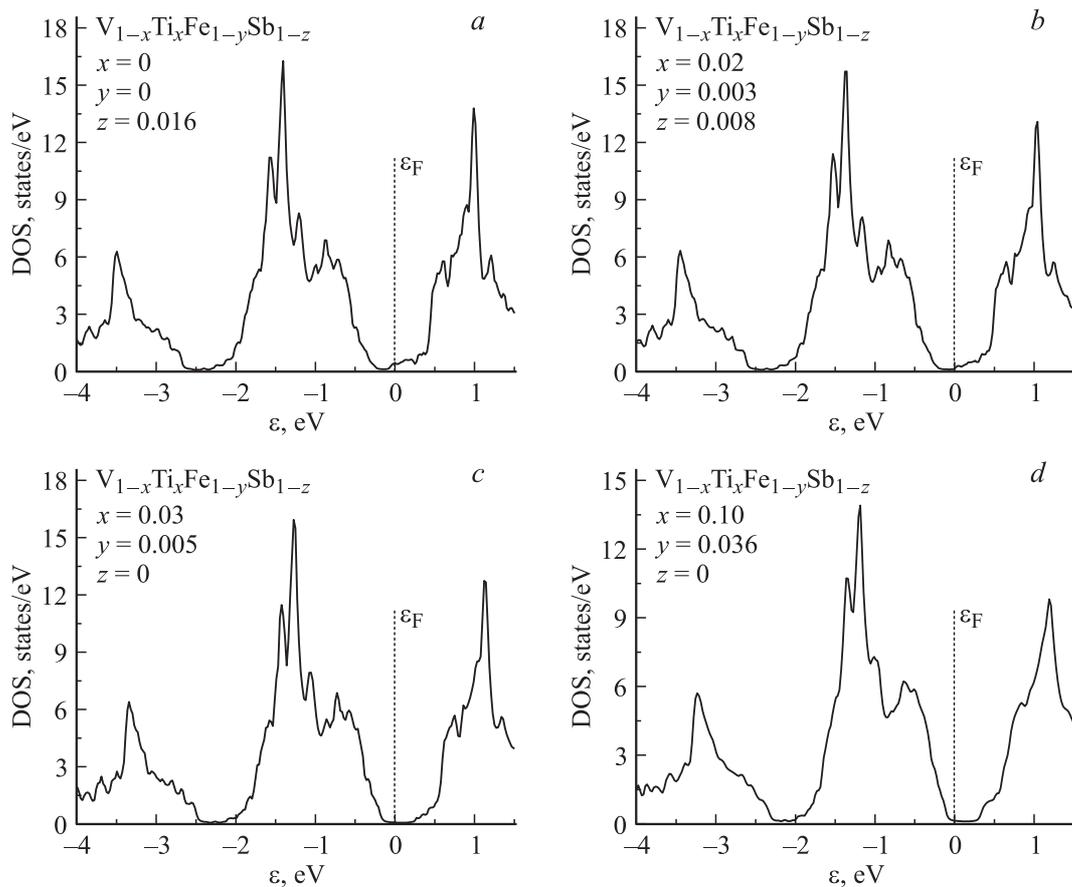
Таким образом, анализ кинетических характеристик  $n$ -VFeSb, легированного акцепторной примесью Ti, подтверждает выводы и предположения структурных исследований о наличии в полупроводнике нескольких механизмов генерирования структурных дефектов различной природы. Моделирование электронной структуры полупроводника с учетом предложенных механизмов структурных изменений  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  покажет степень адекватности результатов расчета и эксперимента.

## 5. Расчет плотности электронных состояний $V_{1-x}Ti_xFeSb$

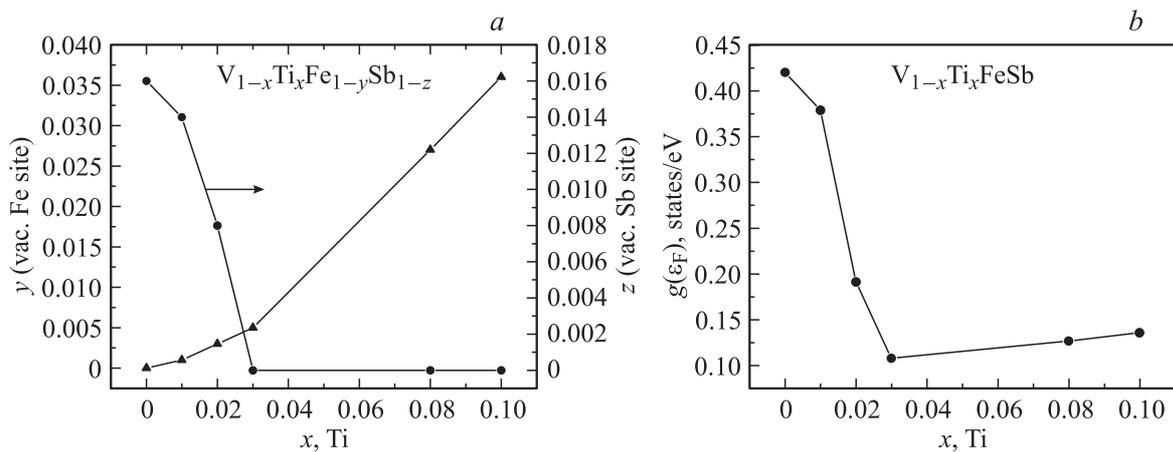
Расчет DOS в  $n$ -VFeSb для упорядоченной модели со 100% занятостью кристаллографических позиций рас-

полагает уровень Ферми  $\varepsilon_F$  вблизи зоны проводимости (рис. 7, a), что согласуется с данными эксперимента и [3]. В то же время, например, для  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x = 0.10$ , результаты расчета для упорядоченной модели указывают на расположение уровня Ферми  $\varepsilon_F$  глубоко в валентной зоне (рис. 7, b), что противоречит результатам экспериментальных исследований, указывающих на расположение  $\varepsilon_F$  выше уровня протекания валентной зоны на  $\sim 16.7$  мэВ (рис. 6, a).

Для установления механизмов образования дефектов  $V_{1-x}Ti_xFeSb$  и снятия выявленных противоречий проведены расчеты DOS для разных вариантов как расположения атомов в узлах элементарной ячейки, так и степени занятости кристаллографических позиций (наличие вакансий). Реперными точками были результаты кинетических исследований, в частности динамика изменения степени компенсации (амплитуда флуктуации  $\varepsilon_1^a(x)$ ), энергии активации  $\varepsilon_1^o(x)$  с уровня Ферми  $\varepsilon_F$  на уровень протекания валентной зоны.



**Рис. 8.** Расчет плотности электронных состояний DOS  $n$ -VFeSb, легированного Ti, с учетом структурных дефектов:  $x$  — концентрация примеси Ti в позиции  $4a$  атомов V;  $y$  — концентрация вакансий в позиции  $4c$  атомов Fe;  $z$  — концентрация вакансий в позиции  $4b$  атомов Sb.



**Рис. 9.** Изменение значений концентрации структурных дефектов (a) и плотности состояний на уровне Ферми  $g(\epsilon_F)$  с учетом структурных дефектов (b)  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ .

Исходя из предположения, что адекватность результатов расчета DOS результатам эксперимента возможна только при условии соответствия модели структуры вещества пространственному расположению атомов в реальном кристалле [12], удалось получить информацию

о структуре и дефектах  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ , которая недоступна при использовании структурных методов исследования.

На рис. 8 частично приведены результаты таких расчетов. Так, в случае  $n$ -VFeSb уровень Ферми  $\epsilon_F$  располагается в „хвосте“ зоны проводимости, энерге-

тические уровни которого образованы структурными дефектами донорной природы в виде вакансий в позиции  $4b$  атомов Sb. Такое расположение  $\varepsilon_F$  обеспечивает, с одной стороны, реализацию прыжкового механизма проводимости  $\varepsilon_3^p$ , а с другой — активацию электронов в зону непрерывных энергий при  $T \geq 80$  К с минимальными энергетическими затратами, что и наблюдалось в эксперименте. При концентрации акцепторов, соответствующих составу  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x = 0.02$ , уровень Ферми все еще находится в примесной донорной зоне, а указанное на рис. 8 соотношение концентраций вакансий в позициях  $4b$  и  $4c$  атомов Sb и Fe соответственно дает результат, совпадающий с экспериментальными данными.

Результаты DOS для случая  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x = 0.03$ , концентрации вакансий в позиции  $4c$  ( $y = 0.005$ ) и их отсутствия в позиции  $4b$  ( $z = 0$ ) размещают уровень Ферми  $\varepsilon_F$  в запрещенной зоне вблизи валентной зоны. Такое расположение  $\varepsilon_F$  согласуется с результатами кинетических исследований, поскольку дырки становятся основными носителями тока и имеет место активация дырок с уровня Ферми  $\varepsilon_F$  на уровень протекания валентной зоны. Для случая  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $x = 0.10$ , и концентрации вакансий в позиции  $4c$  атомов Fe,  $y = 0.036$ , и их отсутствия в позиции  $4b$  уровень Ферми  $\varepsilon_F$  еще находится в запрещенной зоне, что также согласуется с результатами эксперимента.

На рис. 9, *a* приведены обобщенные результаты изменения значений концентрации структурных дефектов в  $V_{1-x}Ti_xFeSb$ , максимально приближенные к реальному состоянию вещества, на основе которых проведен расчет DOS (рис. 8), а также плотности электронных состояний на уровне Ферми  $g(\varepsilon_F)$  (рис. 9, *b*).

## 6. Заключение

Таким образом, комплексное исследование  $n$ -VFeSb, легированного Ti, позволило установить взаимосвязанный механизм генерирования в кристалле структурных дефектов акцепторной и донорной природы, соотношение которых определяет проводимость полупроводника. Установлена природа доноров в  $n$ -VFeSb („априорное легирование“) как результат наличия вакансий в позиции атомов Sb ( $4b$ ). Введение в VFeSb примеси Ti путем замещения V одновременно приводит к: а) генерированию структурных дефектов акцепторной природы в позиции  $4a$ ; б) уменьшению и ликвидации дефектов донорной природы на участке концентраций  $0 \leq x \leq 0.03$  при занятии атомами Sb вакансий в позиции  $4b$ ; в) генерированию дефектов донорной природы в результате появления и увеличения числа вакансий в позиции атомов Fe ( $4c$ ). Полученный результат позволяет прогнозировать поведение температурных и концентрационных зависимостей кинетических параметров полупроводника, обеспечивающих максимальную эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую, а также получать эффективный термоэлектриче-

ский материал на основе  $n$ -VFeSb путем оптимального его легирования, что, однако, является предметом отдельного исследования.

## Список литературы

- [1] V.V. Romaka, L. Romaka, Yu. Stadnyk, V. Gvozdetskii, R. Gladyshevskii, N. Skryabina, N. Melnychenko, V. Hlukhyy, T. Fessler. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2588 (2012).
- [2] D.P. Young, P. Khalifah, R.J. Cava, A.P. Ramirez. *J. Appl. Phys.*, **87**, 317 (2000).
- [3] Yu. Stadnyk, A. Horyn, V. Sechovsky, L. Romaka, Ya. Mudryk, J. Tobola, T. Stopa, S. Kaprzyk, A. Kolomiets. *J. Alloys Comp.*, **402**, 30 (2005).
- [4] Yu. Stadnyk, L. Romaka, Yu. Gorelenko, A. Tkachuk, J. Pierre. *Int. Conf. on Thermoelectrics* (Proceed. 8–11 June, 2001, Beijing, China) p. 251.
- [5] K. Kaczmarek, J. Pierre, J. Beille, J. Tobola, R.V. Skolozdra, G.A. Melnik. *J. Magn. Magn. Mater.*, **187**, 210 (1998).
- [6] R. Ferro, A. Saccone. *Intermetallic Chemistry* (Amsterdam, Elsevier, 2008).
- [7] Minmin Zou, Jing-Feng Li, Takuji Kita. *J. Solid State Chem.*, **198**, 125 (2013).
- [8] Chenguang Fu, Hanhui Xie, Yintu Liu, T.J. Zhu, Jian Xie, X.B. Zhao. *Intermetallics*, **32**, 39 (2013).
- [9] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7*, **378–381** (2001).
- [10] M. Schroter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy. *Phys. Rev. B*, **52**, 188 (1995).
- [11] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams. *Calculated electronic properties of metals* (N.Y., Pergamon Press, 1978).
- [12] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык. *Интерметаллические полупроводники; свойства и применения* (Львов, Львовская политехника, 2011).
- [13] N.F. Mott. *Metal-insulator transitions* (London–Bristol, Taylor & Francis, 1990).
- [14] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *ЖЭТФ*, **61**, 816 (1971).
- [15] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *ЖЭТФ*, **62**, 1156 (1972).
- [16] D. Fruchart, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Yu.K. Gorelenko, M.G. Shelyapina, V.F. Chekurin. *J. Alloys Comp.*, **438**, 8 (2007).

Редактор Г.А. Оганесян

## Features of conduction mechanisms of heavily doped and compensated semiconductor $V_{1-x}Ti_xFeSb$

V.A. Romaka<sup>+\*</sup>, P. Rogl<sup>°</sup>, V.V. Romaka<sup>\*</sup>,  
D. Kaczorowski<sup>□</sup>, Yu.V. Stadnyk<sup>△</sup>,  
V.Ya. Krayovskyy<sup>\*</sup>, A.M. Horyn<sup>△</sup>

<sup>+</sup> Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems  
of Mechanics and Mathematics National Academy  
of Sciences of Ukraine,  
79060 Lviv, Ukraine

<sup>+</sup> National University „Lvivska Politechnika“,  
79013 Lviv, Ukraine

<sup>°</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien,  
A-1090 Wien, Austria

<sup>□</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research  
Polish Academy of Sciences,  
50-950 Wrocław, Poland

<sup>△</sup> Ivan Franko Lviv National University,  
79005 Lviv, Ukraine

**Abstract** The crystal and electronic structure, energy and kinetic parameters of a  $n$ -VFeSb semiconductor heavily doped with a Ti acceptor impurity are studied in the ranges  $T = 4.2$ – $400$  K and  $N_A^{Ti} \approx 9.5 \cdot 10^{19}$ – $3.6 \cdot 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> ( $x = 0.005$ – $0.20$ ). The mechanism of generation of structural defects of acceptor and donor nature is described. The presence of vacancies in crystallographic site of Sb ( $4b$ ) atoms in  $n$ -VFeSb produces structural defects of donor nature („a priori doping“). Substitution of V by Ti in VFeSb leads to: *a*) generation of structural defects of acceptor nature in  $4a$  crystallographic site; *b*) decreasing the number and removal of structural defects of donor nature at the concentration range  $0 \leq x \leq 0.03$  by filling the vacancies in  $4b$  site with Sb atoms; *c*) generation of defects of donor nature through appearing of vacancies and increasing their number in crystallographic site of Fe ( $4c$ ) atoms. The obtained result lays in the basis of the technology for obtaining thermoelectric materials based on  $n$ -VFeSb. The results are discussed within the Shklovskii–Efros model for a heavily doped and compensated semiconductor.