

УДК 621.315.592

Механизм локальной аморфизации сильно легированного интерметаллического полупроводника $Ti_{1-x}V_xCoSb$

© В.А. Ромака^{†*}, Ю.В. Стаднык^{*}, Л.Г. Аксельруд^{*}, В.В. Ромака^{*}, D. Fruchart[‡],
P. Rogl[×], В.Н. Давыдов^{*}, Ю.К. Гореленко^{*}

[†] Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Пидстрыгача Национальной академии наук Украины, 79060 Львов, Украина

^{*} Национальный университет „Львовская политехника“, 79013 Львов, Украина

^{*} Львовский Национальный университет им. И. Франко, 79005 Львов, Украина

[‡] Лаборатория кристаллографии Национального центра научных исследований, 38042 Гренобль, Франция

[×] Институт физической химии университета г. Вена, А-1090 Вена, Австрия

(Получена 17 июля 2007 г. Принята к печати 24 сентября 2007 г.)

Исследованы структурные и электрокинетические характеристики, произведен расчет распределения электронной плотности интерметаллического полупроводника $TiCoSb$, сильно легированного донорной примесью V (уровень легирования $\sim 9.5 \cdot 10^{19} - 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, температуры 80–380 К). Установлена различная степень заполнения атомных позиций Co и (Ti, V) в элементарной ячейке $Ti_{1-x}V_xCoSb$, что эквивалентно введению в полупроводник двух сортов акцепторов. Обнаружен срыв металлической проводимости в полупроводнике n -типа при увеличении концентрации донорной примеси, что объясняется одновременной генерацией акцепторов. Показано, что численные методы расчета адекватно описывают физические процессы, если при построении решетки Вигнера–Зейтца учитывать величину заполнения атомных позиций элементарной ячейки. Обсуждение результатов ведется в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса.

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Mu, 72.20.Pa

1. Введение

Б. Шкловский и Ал. Эфрос в работах [1,2] показали, что причиной крупномасштабных флуктуаций потенциала в сильно легированных и компенсированных полупроводниках служат случайно распределенные положительно и отрицательно заряженные центры. Однако возникает вопрос о причинах и механизмах возникновения таких центров, в особенности, когда они создаются не путем контролируемого введения примеси, а, например, при технологических процессах получения материала, при определенных режимах термического отжига и т.п. Кроме того, в [2] развита теория сильно легированного и полностью компенсированного полупроводника как модель аморфного полупроводника. Эти вопросы крайне актуальны для интерметаллических полупроводников, синтезируемых путем сплавления шихты исходных компонентов с последующим неконтролируемым охлаждением расплава, а также при получении тонкопленочных образцов термическим напылением. Это — классические способы получения полностью (аморфных) или частично неупорядоченных (с локальной аморфизацией) твердых тел [3]. В данной работе мы предлагаем механизм возникновения заряженных центров различной природы как в нелегированном интерметаллическом

полупроводнике $TiCoSb$, так и в случае его сильного легирования донорной примесью путем замещения атомов Ti ($3d^24s^2$) атомами V ($3d^34s^2$).

В [4] отмечалось, что по неизвестным на то время причинам интерметаллические соединения $TiNiSn$, $ZrNiSn$ и $HfNiSn$ являются сильно легированными и сильно компенсированными полупроводниками n -типа проводимости при температурах $T \geq 1.7 \text{ К}$, тогда как $TiCoSb$ — полупроводник p -типа проводимости при $T \leq 95 \text{ К}$. Предполагалось, что в основе электронного типа проводимости $ZrNiSn$ (дырочного $TiCoSb$) лежат дефекты донорной (акцепторной) природы. В предложенной работе мы установим природу таких дефектов в $TiCoSb$.

При расчетах распределения электронной плотности (DOS), зонного спектра, парциального вклада каждого из компонентов в образование зон непрерывных энергий интерметаллических полупроводников и т.д. использовались методы KKR – CPA – LDA [5] и псевдопотенциала [6]. Во всех известных нам работах при расчетах DOS заполняемость атомных позиций в кристаллической структуре соединения принималась равной 1 — атомы занимают позиции в соответствии со структурным типом $MgAgAs$: $4Co$ в $4(c)$ $1/4, 1/4, 1/4$; $4Sb$ в $4(a)$ $0, 0, 0$; $4Ti$ в $4(b)$ $1/2, 1/2, 1/2$. Как результат, выводы таких расчетов часто противоречили экспериментальным результатам. Мы по-

[†] E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

кажем, что численные методы адекватно описывают физические процессы в исследуемых полупроводниках, если при построении ячейки Вигнера–Зейтца учитывать величину заполняемости атомных позиций в решетке кристаллического соединения.

Авторами [4] в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса [1,2] предпринята попытка экспериментально оценить параметры флуктуации. В [4] полагают, что величины энергий активации ε_1^α и ε_1^ρ , определенные соответственно из температурных зависимостей удельного сопротивления $\ln \rho(1/T)$ и коэффициента термоэдс $\alpha(1/T)$, по-разному связаны с амплитудой флуктуации. При больших концентрациях примеси, когда носители тока „забивают“ мелкомасштабные флуктуации, а уровни Ферми (ε_F) и протекания пересекаются, энергии активации ε_3^ρ и ε_1^ρ не наблюдаются, однако потенциальный рельеф реально существует как усредненный потенциал заряженной примеси и проявляется наличием активационных участков на зависимостях $\alpha(1/T)$. В [4] считают, что в сильно легированном и компенсированном полупроводнике величина энергии активации ε_1^α соизмерима с усредненной амплитудой флуктуации, а ε_3^α — с усредненной глубиной ее мелкомасштабной флуктуации (тонкой структурой флуктуации). В свою очередь, ε_1^ρ соизмерима с энергетической щелью между уровнем Ферми и уровнем протекания [1]. В представленной работе мы также покажем, что предложенный в [4] подход применим для $Ti_{1-x}V_xCoSb$.

Исследовались температурные зависимости удельного сопротивления (ρ), коэффициента термоэдс (α), а также структурные характеристики, и проведен расчет DOS $TiCoSb$ при легировании донорной примесью V с образованием твердого раствора $Ti_{1-x}V_xCoSb$ (концентрация ванадия N_D^V от $\sim 9.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.005$) до $1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.10$)). Отметим, что сильное легирование полупроводника позволяет наблюдать особенности его электрокинетических характеристик при высоких температурах [7].

Методики получения образцов, режимы гомогенизирующего отжига, методики измерения ρ и α по отношению к меди в диапазоне температур $T = 80\text{--}380 \text{ К}$, расчета DOS в рамках самосогласованного метода Корринги–Кона–Ростоккера в приближении когерентного потенциала (KKR–CPA–LDA) приведены в [8].

2. Структурные исследования $Ti_{1-x}V_xCoSb$

Рентгеновские фазовый, структурный и микронный анализы подтвердили, что исследуемые образцы $Ti_{1-x}V_xCoSb$ являются однофазными (рис. 1). При помощи автоматического рентгеновского дифрактометра HZG-4a и программного обеспечения WinCSD [9] методом дифракции комбинированного рентгеновского

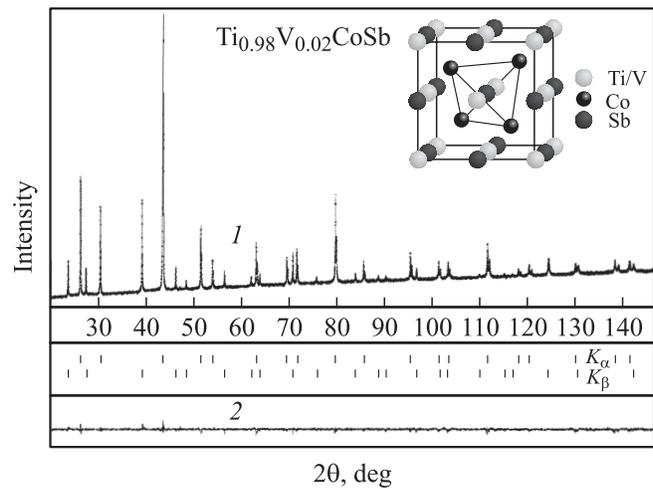


Рис. 1. Экспериментальная (точки 1), расчетная (сплошная линия 1) рентгеновские дифрактограммы образца $Ti_{0.98}V_{0.02}CoSb$, а также разностная дифрактограмма (2). Показано расчетное расположение брэгговских пиков для серий K_α и K_β рентгеновского излучения от плоскостей модельного кристалла. На вставке — модель кристаллической структуры соединения.

излучения [10] для каждого образца определялся период элементарной ячейки (a), уточнялась кристаллическая структура и рассчитывался брэгговский фактор соответствия (R_{Br}) между модельным представлением кристаллической структуры $Ti_{1-x}V_xCoSb$ и экспериментальными результатами по дифракции рентгеновского излучения. В таблице приведены результаты структурных исследований $Ti_{1-x}V_xCoSb$. Обращаем внимание на высокую степень точности определения периода a , сравнимую с результатами при дифракции нейтронов, а также на малость величин R_{Br} . Сутью проводимых структурных исследований было найти вариант расположения атомов (или их отсутствия) в элементарной ячейке $Ti_{1-x}V_xCoSb$, при котором брэгговский фактор будет наименьшим.

Главным результатом структурных исследований (рис. 2) является установление различной степени заполняемости атомных позиций (дефектности структуры) в зависимости от состава $Ti_{1-x}V_xCoSb$. Заметим, что используемый метод не позволяет различать атомы Ti и V, а поэтому мы приводим заполняемость позиции (Ti, V). Из рис. 2 следует, что уже кристаллическая структура $TiCoSb$ является дефектной по Co и Ti — атомные позиции Co и Ti заняты лишь на 95.8 и 93.3% соответственно. Незанятые позиции Co и Ti представляют собой вакансии, что эквивалентно введению в полупроводник двух сортов акцепторной примеси, концентрация которой равна концентрации вакансий. Полученный экспериментальный результат дает ответ на вопрос [4] о механизме „априорного легирования“ $TiCoSb$ акцепторами.

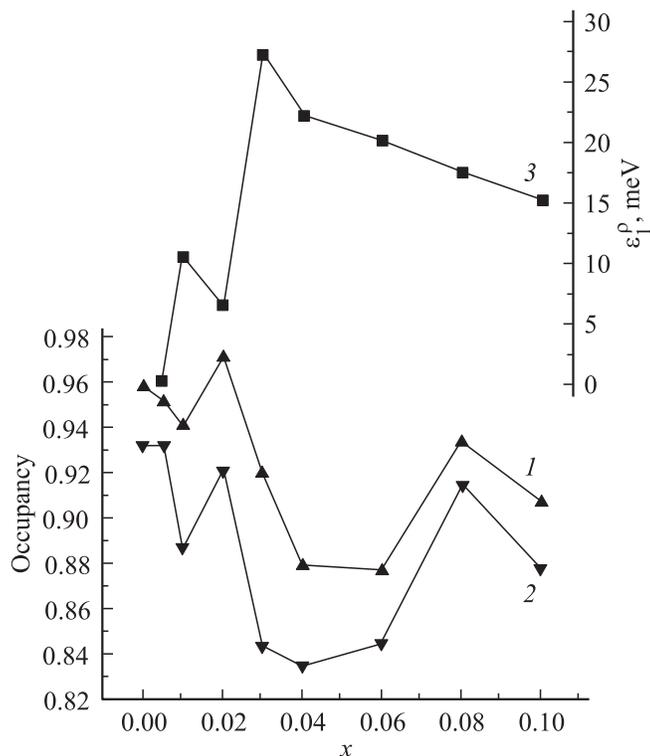


Рис. 2. Зависимости степени заполнения позиций Co (1), (Ti, V) (2), энергии активации ε_1^a (3) от состава твердого раствора $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$.

Введение в TiCoSb атомов V, являющихся донорами по отношению к Ti, существенным образом влияет на степень заполнения позиций Co и (Ti, V). Из представленных на рис. 2 результатов можно сделать вывод о динамике изменения концентраций акцепторов и доноров. Уменьшение степени заполнения позиций означает, что скорость генерации акцепторов превосходит скорость введения доноров. В свою очередь, незначительное изменение заполнения (для атомов Co в диапазоне $x \approx 0.04-0.06$ и для атомов (Ti, V) $x \approx 0.03-0.06$) свидетельствует о примерном равенстве скоростей генерации акцепторов и доноров. Наконец, рост заполнения позиций атомов ($x > 0.06$) показывает, что скорость генерации донорной примеси превосходит таковую для акцепторной примеси.

Таким образом, контролируемое введение в TiCoSb донорной примеси V сопровождается одновременной генерацией нескольких сортов акцепторов, при этом концентрация акцепторов изменяется по иному, чем концентрация доноров, закону и ее поведение близко к зависимостям 2 и 3 рис. 2. На выходе мы получаем сильно легированный и сильно компенсированный кристаллический полупроводник с частичным локальным структурным разупорядочением — локальной аморфизацией. Соотношение концентраций акцепторной и донорной примесей (степень компенсации) будет определять электрокинетические свойства исследуемого интерметаллического полупроводника.

3. Расчет электронной структуры $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$

Расчет распределения электронной плотности в $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ осуществлялся как в предположении упорядоченности кристаллической структуры — все атомы занимают позиции, определяемые структурным типом MgAgAs , так и с учетом локальной аморфизации. Для случая неупорядоченного расположения атомов при построении ячейки Вигнера–Зейтца вводился экспериментально определяемый коэффициент заполнения атомных позиций Co и (Ti, V). Кристаллический потенциал и электронная зарядовая плотность выбирались сферически-симметричными внутри сферы и постоянными в промежуточной области (метод „muffin-tin“). В полупроводниках со структурой MgAgAs три из четырех возможных атомных позиций с симметрией $F\bar{4}3m$ заполнены. Для увеличения плотности упаковки решетки Вигнера–Зейтца введена дополнительная пустая сфера вокруг четвертой, не занятой, позиции. Радиусы неперекрывающихся сфер выбирали с учетом максимального заполнения решетки. Рассчитывались как суммарная плотность состояний, так и парциальные вклады от различных сортов атомов и электронных оболочек атомов. Процедура самосогласования выполнялась до тех пор, пока разность значений потенциала не достигала 10^{-4} Ry.

Результаты расчета DOS (рис. 3) для обоих случаев показали, что нелегированный образец TiCoSb является полупроводником, у которого энергетическая щель между зоной проводимости и валентной зоной образуется в результате сильной гибридизации d -состояний переходных металлов Ti и Co. Электронная плотность зоны проводимости определяется главным образом d -состояниями Ti, а валентной — d -состояниями Co, которые перекрываются с d -состояниями Ti и p -состояниями Sb. Уровень Ферми располагается вблизи потолка валентной зоны, что в эксперименте должно обеспечивать положительный знак коэффициента термоэдс.

Расчет DOS $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ для случая упорядоченной структуры показывает дрейф ε_F в направлении зоны проводимости уже при наименьших концентрациях донорной примеси, а при $x \approx 0.02$ уровень Ферми фиксирован порогом подвижности зоны проводимости. Дальнейшее увеличение концентрации донорной примеси сопровождается входением уровня Ферми в зону проводимости и дрейфом по зоне. Из-за расположения ε_F вне зон непрерывных энергий для $x < 0.02$ электропроводность $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ может проявлять активационный характер — это прыжковый механизм токопереноса [11] и активация носителей тока на уровень протекания [7]. При $x \geq 0.02$, когда уровень Ферми и уровень протекания зоны проводимости пересекутся, активационные участки на температурных зависимостях проводимости $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ должны отсутствовать.

Учет локальной аморфизации кристаллической структуры $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ при проведении расчетов распределе-

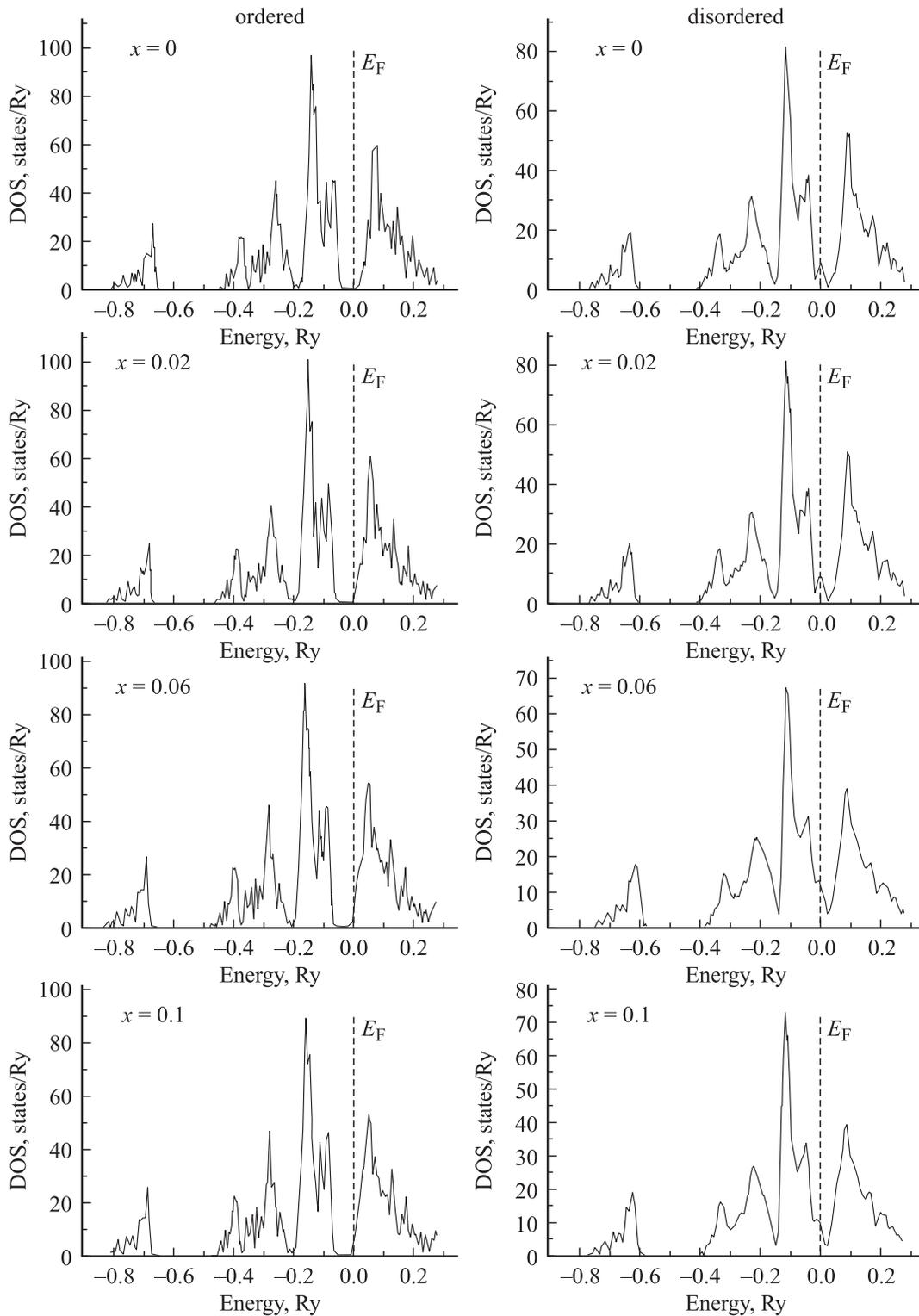


Рис. 3. Распределение суммарной электронной плотности состояний для некоторых составов $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ для упорядоченного (ordered) и реального (disordered) расположения атомов в элементарной ячейке.

ния электронной плотности приводит к принципиально иным результатам. Как следует из рис. 3, вблизи валентной зоны появляется новый максимум плотности состояний, связанный с образованием вакансий атомных

позиций Co и (Ti, V), фиксирующий положение ϵ_F . Легирование TiCoSb донорной примесью V и одновременная генерация компенсирующих акцепторов не приводят к монотонному дрейфу уровня Ферми в направлении зоны

Концентрационные, структурные и энергетические характеристики $Ti_{1-x}V_xCoSb$

x	$a, \text{Å}$	$R_{Br}, \%$	$N_D^V, \text{см}^{-3}$	$\varepsilon_1^p, \text{мэВ}$	$\varepsilon_1^a, \text{мэВ}$	$\varepsilon_3^p, \text{мэВ}$	$\varepsilon_3^a, \text{мэВ}$
0	5.88233(6)	4.16	0	106.1	196.2	5.2	10.67
0.005	5.88190(6)	5.77	$9.5 \cdot 10^{19}$	—	12.9	—	0.3
0.01	5.88190(6)	5.98	$1.9 \cdot 10^{20}$	10.4	43.6	—	0.2
0.02	5.88170(6)	8.24	$3.8 \cdot 10^{20}$	6.4	34.1	—	0.3
0.03	5.88129(7)	7.80	$5.7 \cdot 10^{20}$	27.1	53.3	3.1	1.4
0.04	5.88123(7)	6.79	$7.6 \cdot 10^{20}$	22.1	51.6	0.3	0.4
0.06	5.88113(6)	6.86	$1.1 \cdot 10^{21}$	20.0	50.2	1.6	1.7
0.08	5.88072(7)	5.81	$1.5 \cdot 10^{21}$	17.4	42.1	1.5	1.8
0.1	5.88042(7)	5.91	$1.9 \cdot 10^{21}$	15.2	46.2	0.8	2.6

проводимости, как это имеет место с случае упорядоченной структуры. Поскольку до значений $x \approx 0.06$ одновременно увеличиваются концентрации как донорной, так и акцепторной примеси, проводимость и тип носителей сильно легированного полупроводника $Ti_{1-x}V_xCoSb$ будут определяться степенью компенсации.

Расчеты также свидетельствуют, что резкое изменение плотности состояний на уровне Ферми $n(\varepsilon_F)$ наблюдается при $x \geq 0.01$. Для меньших значений x (меньших концентраций примеси) $n(\varepsilon_F)$ определяется d -электронами Ti с существенным вкладом d -состояний V. Для $x > 0.01$ определяющим является вклад d -электронов V.

Таким образом, легирование интерметаллического полупроводника $TiCoSb$ атомами V сопровождается изменением степени компенсации, что, в свою очередь, должно сопровождаться изменением взаимного расположения уровня Ферми и уровня протекания в зоне проводимости, а также механизмов токопереноса.

4. Исследование электрокинетических характеристик $Ti_{1-x}V_xCoSb$

Температурные зависимости удельного сопротивления $\ln\rho(1/T)$ и коэффициента термоэдс $\alpha(1/T)$ для некоторых исследуемых образцов $Ti_{1-x}V_xCoSb$ приведены на рис. 4 и 5 соответственно. Дадим качественный анализ представленных результатов и вначале рассмотрим нелегированный полупроводник $TiCoSb$.

Температурные зависимости $\ln\rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ $TiCoSb$ являются типичными для легированных полупроводников и на них можно выделить высоко- и низкотемпературные активационные участки, свидетельствующие, как минимум, о двух типах активационных механизмов. Это — активация электронов с ε_F на уровень протекания зоны проводимости (ε_1^p) [1] и прыжки электронов (ε_3^p) [11] по состояниям с энергиями, близкими к уровню Ферми (мелкомасштабные флуктуации зоны проводимости являются изолированными). Тот факт, что в $TiCoSb$ при $T \approx 95\text{K}$ имеет место смена знака $\alpha(1/T)$, косвенно указывает на близость концентраций ионизованных акцепторов и доноров — степень компенсации является максимальной. Доказательством такой

близости также служит наибольшая величина энергии активации $\varepsilon_1^p = 106.1\text{мэВ}$. В соответствии с расчетами [2], в сильно легированном и полностью компенсированном полупроводнике ε_F располагается в середине запрещенной зоны и, значит, энергия активации с уровня Ферми на уровень протекания будет наибольшей. Из таблицы следует, что величина ε_1^p является наибольшей для $TiCoSb$ из всех исследованных образцов.

Легирование $TiCoSb$ наименее достижимыми в эксперименте концентрациями доноров, соответствующими составу $Ti_{1-x}V_xCoSb$ с $x = 0.005$, приводит к перекомпенсации полупроводника из дырочного в электронный и реализации перехода проводимости диэлектрик–металл. На зависимости $\ln\rho(1/T)$ отсутствуют активационные участки. Такой характер поведения $\ln\rho(1/T)$ является понятным, наблюдался нами при легировании $TiCoSb$ донорными примесями Ni [12], Cu [13] и связан с пересечением уровней Ферми и протекания [1,2], а также „заливанием“ основными носителями мелкомасштабных флуктуаций [11].

Наибольший интерес представляет вид зависимостей $\ln\rho(1/T)$ с последующими концентрациями донорной примеси. *A priori* можно было предположить, что увеличение концентрации донорной примеси в полупроводнике n -типа проводимости не изменит металлический характер зависимостей $\ln\rho(1/T)$. Однако результаты, представленные на рис. 4, указывают вначале на срыв металлической проводимости и появление на зависимостях $\ln\rho(1/T)$ высокотемпературных активационных участков при $x = 0.01$ и $x = 0.02$, а при $x \geq 0.03$ — низкотемпературных. Срыв металлической проводимости в полупроводнике электронного типа возможен только при введении в образец компенсирующей акцепторной примеси [7]. Мы же легируем образцы $TiCoSb$ донорной примесью V.

Понять и качественно объяснить поведение зависимостей $\ln\rho(1/T)$ для $x \geq 0.01$ без привлечения представленных выше результатов структурных исследований и расчетов распределения электронной плотности $Ti_{1-x}V_xCoSb$ не представляется возможным. Напомним предыдущий результат — контролируемое введение в интерметаллический полупроводник $TiCoSb$ донорной примеси V сопровождается одновременной генерации

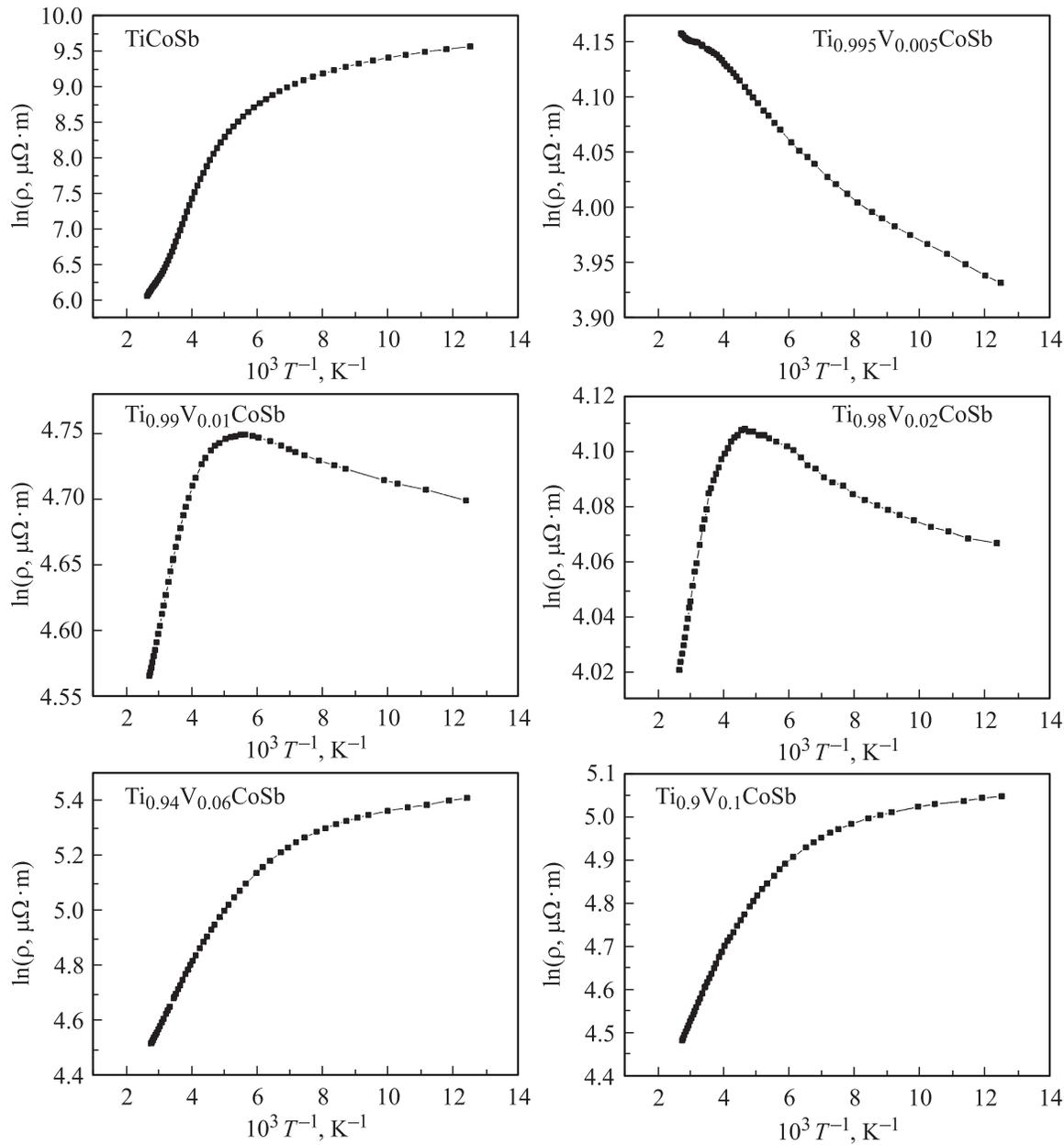


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$.

ей нескольких сортов акцепторов. Именно механизм синхронного появления в кристалле компенсирующих доноров и акцепторов обеспечивает полупроводниковый характер зависимостей $\ln \rho(1/T)$ во всем исследуемом диапазоне концентраций вводимой примеси — до $N_D^V = 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Анализируя приведенные на рис. 2 зависимости степени заполнения позиций Co и (Ti, V), а также изменения энергии активации ε_1^0 от состава $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$, можем заключить, что резкий рост $\varepsilon_1^0(x)$ наблюдается на участке наименьшей заполнения позиций Co и (Ti, V). В свою очередь увеличение энергии активации ε_1^0 указывает на увеличение энергетического барьера

между уровнем Ферми и уровнем протекания зоны проводимости — уровень Ферми дрейфует в направлении валентной зоны. Такое поведение ε_F возможно только при изменении степени компенсации полупроводника, причем скорость генерации акцепторов должна превышать концентрацию вводимой донорной примеси. Последнее подтверждается характером изменения степени заполнения атомных позиций от концентрации донорной примеси (рис. 2).

Практически линейное уменьшение величины энергии активации ε_1^0 начинается при равенстве скоростей генерации акцепторов и доноров, что свидетельствует о реверсе движения уровня Ферми и его дрейфе теперь

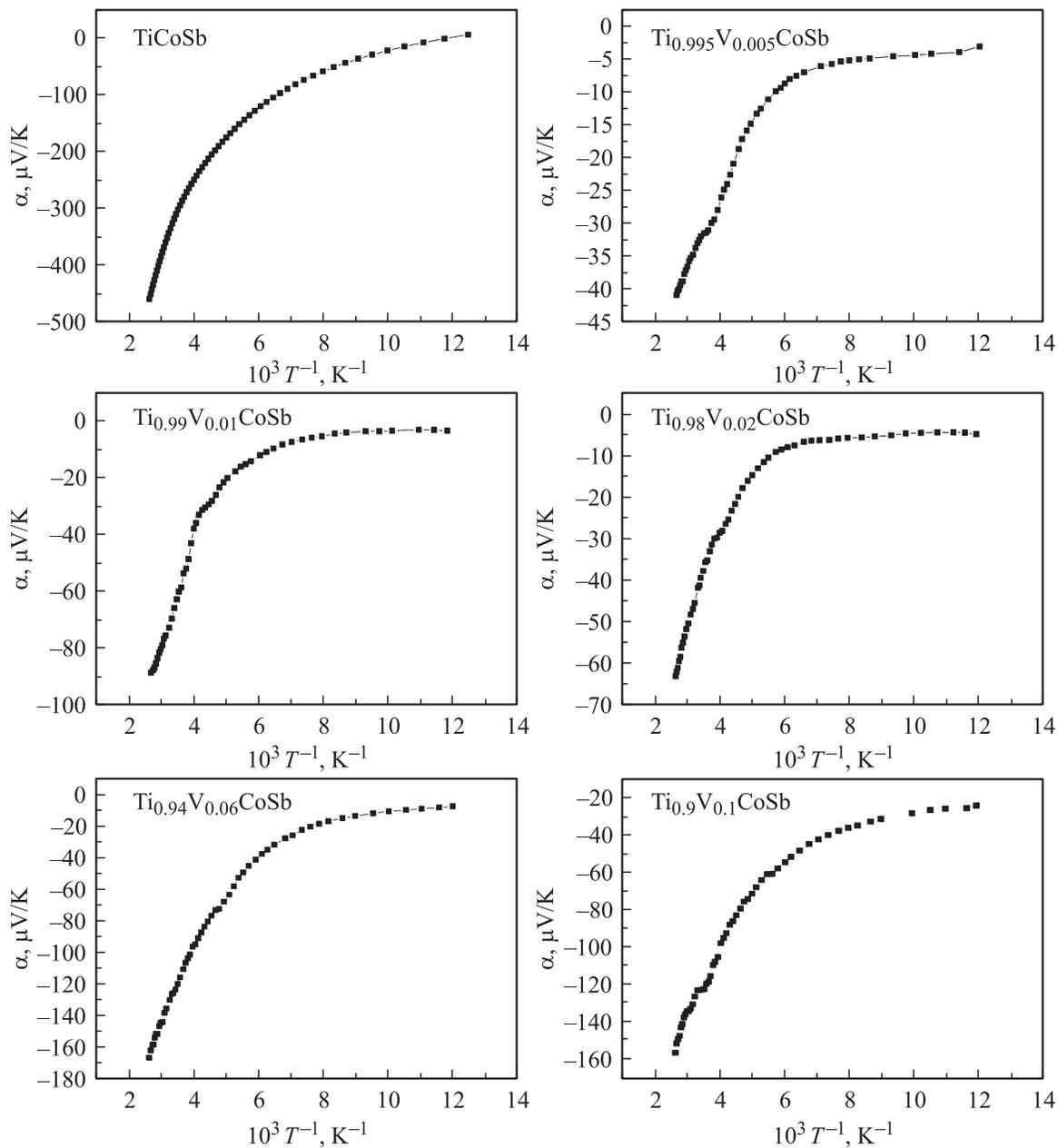


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента термоэдс α $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$.

в направлении зоны проводимости. Это возможно лишь при концентрации доноров выше концентрации акцепторов, что также понятно из приведенных выше результатов. Таким образом, находит свое подтверждение вывод, сделанный из результатов расчета электронной плотности, — легирование TiCoSb атомами V (донорами) и одновременная генерация акцепторов будут приводить к различной степени компенсации полупроводника и изменять взаимное расположение уровня Ферми и уровня протекания зоны проводимости.

В заключение кратко остановимся на других результатах, представленных в таблице. Для образцов, на зависимостях $\ln\rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ которых присутствуют

активационные участки, с использованием выражения Мотта [3] для коэффициента термоэдс

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

определены величины энергий активации ε_1^ρ , ε_1^α , ε_3^ρ и ε_3^α (см. таблицу). Представленные результаты укладываются в рамки предложенного в [4] подхода по описанию параметров флуктуации — амплитуды крупномасштабной флуктуации и усредненной глубины потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации (тонкой структуры).

Для образцов, на зависимостях $\ln\rho(1/T)$ которых отсутствуют низкотемпературные активационные участки

($0 \leq x \leq 0.02$), глубина мелкомасштабной флуктуации крайне мала ($\varepsilon_3^a \approx 0.3$ мэВ) и мы не наблюдаем прыжковой проводимости с энергией активации ε_3^b — основные носители „забивают“ мелкомасштабный рельеф [11]. При увеличении степени компенсации полупроводника (увеличении концентрации акцепторов в полупроводнике n -типа) растут амплитуда флуктуации, а также глубина потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации. Это приводит к появлению прыжкового механизма переноса заряда. Сложная зависимость степени компенсации образцов от концентрации доноров тем не менее позволяет проследить связь между концентрацией примеси, с одной стороны, и амплитудой крупномасштабной флуктуации и усредненной глубиной потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации (тонкой структурой), с другой стороны, как это имеет место в $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ [4] и $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ [14].

Работа выполнялась в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 0106U000594), Министерства образования и науки Украины (№ 0106U001299, № 0108U000333).

Список литературы

- [1] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **61**, 816 (1971).
- [2] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **62**, 1156 (1972).
- [3] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982). [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979)].
- [4] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, D. Fruchart, Ю.К. Гореленко, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурин, А.М. Горынь. ФТП, **41** (9), 1059 (2007).
- [5] J. Tobola, J. Pierre. *J. Alloys Comp.*, **296**, 243 (2000).
- [6] S. Ögüt, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B*, **51**, 10 443 (1995).
- [7] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [8] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, М.Г. Шеляпина, Д. Фрушарт, В.Ф. Чекурин, Л.П. Ромака, Ю.К. Гореленко. ФТП, **40** (2), 136 (2006).
- [9] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavalii, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. *12th European Crystallographic Meeting. Collected Abstract* (М., Nauka, 1989) p. 155.
- [10] Г. Липсон, Г. Стипл. *Интерпретация порошковых рентгенограмм* (М., Мир, 1972). [Пер. с англ.: Н. Lipson, Н. Steeple. *Interpretation of X-ray powder diffraction patterns* (N.Y., St. Martin's Press, 1970)].
- [11] Б.И. Шкловский. ФТП, **7** (1), 112 (1973).
- [12] В.А. Ромака, М.Г. Шеляпина, Ю.В. Стаднык, D. Fruchart, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурин. ФТП, **40** (7), 796 (2006).
- [13] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, D. Fruchart, J. Tobola, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, V.F. Chekurin, A.M. Goryn. *Ukr. J. Phys.*, **52** (5), 453 (2007).
- [14] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, D. Fruchart, V.V. Romaka, P. Rogl, J. Tobola, Yu.K. Gorelenko, A.M. Goryn. *Ukr. J. Phys.*, **53** (1), 42 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

Mechanism of local amorphisation of the heavy doped $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ intermetallic semiconductor

V.A. Romaka^{+,*}, Yu.V. Stadnyk[•], L.G. Akselrud[•], V.V. Romaka[•], D. Fruchart[‡], P. Rogl[×], V.N. Davydov[•], Yu.K. Gorelenko[•]

⁺ Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, Academy of Sciences of Ukraine, 79060 Lviv, Ukraine

^{*} National University „Lvivska Politechnika“, 79013 Lviv, Ukraine

[•] I. Franko Lviv National University, 79055 Lviv, Ukraine

[‡] Laboratoire de Cristallographie, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

[×] Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Austria

Abstract Structural and electron transport characteristics were investigated, the calculation of the electronic density of states (DOS) for TiCoSb intermetallic semiconductor heavy doped with V donor impurity (doping level from $9.5 \cdot 10^{19}$ to $1.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, temperature range 80–380 K) was performed. The variable degree of occupation of Co and (Ti, V) atomic positions in the $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ lattice was established. It is equivalent to introducing two sorts of acceptors into this semiconductor. The metallic conduction break in the n -type semiconductor at the increasing donor impurity concentration was found. That was explained by the simultaneous appearance of acceptors. It was shown that numerical calculation of the physical processes should be adequate, if for the construction of the Wigner–Seitz cell we had taken in consideration the occupation number of the atomic lattice sites in the unit cell. The data analysis was carried out within the framework of the Shklovskii–Efros model of a heavy doped and compensated semiconductor.