

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА  
ZnSb ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ЭЛЕМЕНТАМИ I ГРУППЫ

Прокофьева Л.В.<sup>1</sup>, Федоров М.И.<sup>1,2</sup> Шабалдин А.А.<sup>1</sup>, Константинов П.П.<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,

<sup>2</sup>Университет ИТМО, Санкт Петербург, Россия

E-mail: [lprokofieva496@gmail.com](mailto:lprokofieva496@gmail.com)

После того, как был исследован механизм легирования ZnSb значительными добавками атомов меди [1], встал вопрос, к каким изменениям в свойствах приводит уменьшение содержания Cu как при ее внедрении, так и при замещении малой части атомов Zn. Ссылаясь на [1], можно полагать, что именно эти образцы интересны как термоэлектрики. Для поиска эффективных составов выбрана область легирования с концентрацией примеси N 0.05-0.15 at.%, акцепторами являются Cu, и Ag в виде как избыточной добавки, так и бинарной композиции с сурьмой. Состав и комнатные значения параметров образцов приведены в таблице.

Для начала были взяты образцы 3 и 4 с 0.1 Cu. Предстояло определить оптимальный состав добавки, Cu или CuSb. Ранее было показано, что такая замена в образцах с 0.3 и 0.6 Cu не изменяет концентрацию дырок  $R_H$ , но заметно повышает их подвижность  $\mu$ , в результате величина ZT в интервале 500-700 К при 0.6 CuSb оказывается не ниже 0.8, в то время как при 0.6 Cu она достигает только 0.72 и лишь при 700 К. На образцах 3, 4 были измерены коэффициент Холла  $R_H$  и электропроводность  $\sigma$  в цикле 300-700-300 К, результаты представлены на рис. 1. Видно, что кривая  $R_H(T)$  для образца 4 опустилась вниз,  $R_H$  увеличилась и при всех T стала выше  $N_{Cu}$ , что указывает на участие в легировании  $V_{Zn}$ . Изменения более сложного характера произошли в  $\sigma$ . При нагревании, несмотря на увеличение плотности дырок,  $\sigma$  образца 4 вплоть до 600 К ниже, чем образца 3. Обратная ситуация имеет место только при более высоких T, а также при охлаждении до  $T \approx 450$  К. Дальнейшее понижение температуры рост  $\sigma$  замедляет: увеличение рассеяния дырок на дефектах в образце 4 возвращает его  $\sigma$  меньшие значения. Изменения претерпевает и холловская подвижность: на кривой  $\mu(T)$  состава 4  $Cu_xZn_{1-x}Sb$ ,  $x=0.001$  наблюдается четко выраженный температурный гистерезис, значительно уменьшается величина особенно в интервале

пониженных T, при нагревании появляется аномальной область T со скачком  $\mu$  — всё это ранее наблюдалось в образцах ZnSb:Cu, когда содержание Cu становилось больше 0.15 at.%, и связывалось с трансформацией  $V_{Sb}$  в антиструктурные дефекты  $Cu_{Sb}$  при низких T и с обратной перестройкой дефектов при высоких T [1]. Возникновение этих структурных процессов при введении малой концентрации CuSb, по всей видимости, инициируется ростом исходной концентрации  $V_{Sb}$  в ответ на увеличение числа  $V_{Zn}$  при добавлении сурьмы. Возросшее число  $V_{Sb}$  стимулирует процесс их заполнения атомами Cu, сильно рассеивающими дырки. В ZnSb с большим содержанием CuSb реализуется иная ситуация. Дополнительные атомы Sb не создают в заметном количестве  $V_{Zn}$ , а занимают свободные узлы в своей подрешетке, улучшая микроструктуру легированного материала и тем самым увеличивая  $\mu$ ,  $\sigma$  и ZT. В образце 4, наоборот, кристаллическая решетка становится более дефектной, поэтому и изменения свойств обратные. Интерпретация находит подтверждение в результатах второго цикла, который дополнительно включал охлаждение образцов 3 и 4 до 77 К (рис. 1, начало и конец цикла обозначены точками А и В). Обнаружено, что глубокое охлаждение увеличивает  $R_H$ . Это означает, что понижение T перераспределяет примесные атомы по возможным локализациям в кристалле: концентрация акцепторов  $Cu_{Zn}$  уменьшается, освободившиеся узлы  $V_{Zn}$ , участвуя в легировании, повышают  $R_H$  благодаря вдвое большей акцепторной активности по сравнению с атомом Cu; атомы Cu, покинувшие места в подрешетке Zn, локализуются в свободных узлах подрешетки Sb.

Таблица. Состав и некоторые свойства тестируемых образцов при 300 К

Номер образца	Примесь ат. %	Холловская концентрация $R_H$ , $10^{19} \text{ см}^{-3}$	Коэффициент Зеебека $S$ , $\text{мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$	Электропроводность $\sigma$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
1	Cu, 0.05	1.1	203	460
2	CuSb, 0.05	1.6	192	450
3	Cu, 0.1	1.7	158	770
4	CuSb, 0.1	2.3	137	640
5	Cu, 0.15	2.4	142	930
6	CuSb, 0.15	2.9	130	790
7	Ag, 0.05	0.75	221	325
9	Ag, 0.15	1.8	145	615
10	AgSb, 0.15	2.1	147	720

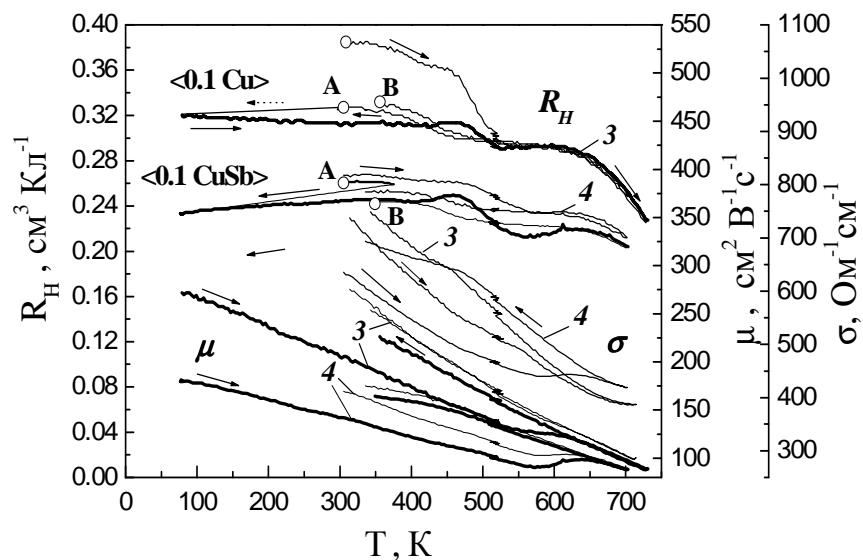


Рис. 1. Температурные зависимости кинетических коэффициентов в зависимости от состава акцепторной добавки для двух последовательных циклов, второй дополнительно включал охлаждение образца от 300 до 77 К. Тонкие линии относятся к результатам первого цикла.

Образование дефектов  $\text{Cu}_{\text{Sb}}$  в образце 3 приводит к тем изменениям в подвижности, которые обсуждались выше и хорошо видны на рис. 1. Изменения в свойствах образца 4 те же по своей сути, но в количественном отношении гораздо более значительные. Дефекты  $\text{Cu}_{\text{Sb}}$  в данном материале существуют изначально, глубокое охлаждение лишь увеличивает их число, что делает более резким скачок  $\mu$  в аномальной области  $T$  и более убедительной новую особенность на кривых  $R_H(T)$  при этих  $T$  — наличие минимума и связанное с ним обратное соотношение величин  $R_H$  для прямого и обратного хода температуры. Последние эффекты являются отражением достаточно высоких относительных концентраций примесных и собственных дефектов, при которых процессы перестройки  $\text{Cu}_{\text{Sb}} \rightarrow \text{V}_{\text{Sb}}$  и последующей локализации атомов  $\text{Cu}$  в  $\text{V}_{\text{Zn}}$  способны заметно понижать  $R_H$ .

Итак, можно сделать следующее заключение: состав  $\text{ZnSb}:\text{CuSb}$  в отличие от  $\text{ZnSb}:\text{Cu}$  с содержанием 0.1  $\text{Cu}$  менее эффективен из-за меньших значений  $\alpha$  при всех  $T$  и более низкой  $\sigma$  в диапазоне 300-600 К.

Чтобы убедиться, что полученный результат о влиянии состава добавки на свойства отражает общую закономерность слабого легирования  $\text{ZnSb}$  медью, мы продолжили исследования на образцах  $\text{ZnSb}$  с содержанием 0.05 и 0.15 at.%  $\text{Cu}$ . На рис. 2 представлены данные по  $R_H$  и  $\mu$  для образцов 1 и 2. Имеют место эффекты, о которых говорилось выше, только масштаб их меньше. У третьей пары образцов характер особенностей в свойствах тоже сохраняется.

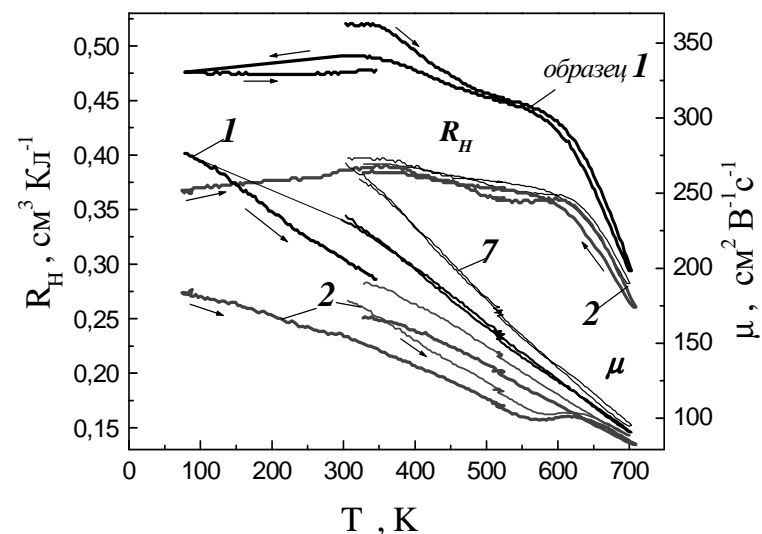


Рис. 2. Температурные зависимости  $R_H$  и  $\mu$  для образцов  $\text{ZnSb}$  с 0.05 at.%  $\text{Cu}$  (1, 2). Тонкие линии относятся к первому циклу на образце 2. Кривая  $\mu(T)$  с номером 7 относится к образцу с 0.05  $\text{Ag}$ .

По термоэлектрической эффективности образец 1 уступает составу 3, прежде всего, благодаря гораздо меньшей  $\sigma$  из-за более низкой  $R_H$ , а главное, из-за снижения общего уровня  $\mu$  относительно кривой  $\mu(T)$  для образца 3 (рис. 1), которое можно объяснить присутствием дважды заряженных вакансий цинка. Согласно результатам, относительная доля их в легировании растет с понижением  $N$  примеси, причем сильнее при замене

Cu на CuSb. Добавка 0.15 at.% Cu превышает оптимальный уровень легирования, необходимый для получения максимальных величин ZT.

Теперь о главном в легировании ZnSb серебром. Ясно, что поведение Ag должно иметь свои особенности, определяемые взаимодействием примесных атомов с собственными атомами и дефектами кристалла. Набор возможных положений атомов Ag в решетке и предпочтение, которое атомы Ag будут отдавать тем или иным позициям в зависимости от концентрации и температуры, должны иметь специфику, связанную с различием атомов Ag и Cu. Для подтверждения можно сравнить, например, образцы с наименьшим уровнем легирования (рис.2). Целый ряд данных отличают образец 7 от образца 1, все они говорят о том, что  $V_{Zn}$  при введении Ag не принимают заметного участия в легировании. Этого нельзя сказать в отношении их роли в образце 1: благодаря присутствию  $V_{Zn}$   $R_H$  в образце 1 при 500 К в 1.4 раза превосходит  $N_{Cu}$ . Результаты сопоставления свойств Cu- и Ag-легированного ZnSb с содержанием примеси 0.15 at.% (5 и 9) тоже иллюстрируют различия в поведении Ag и Cu, однако характер их другой. Как и при 0.05 at.% примеси, замена Cu на Ag приводит к уменьшению начальной  $R_H$ , однако при  $T \geq 600$  К различие исчезает, обе кривые  $R_H(T)$  выходят на одно и то же плато, соответствующее концентрации примеси. Подвижность в образце с Cu в этом случае выше, несмотря на большую величину  $R_H$ .

Если теперь сравнить свойства образцов с AgSb и CuSb при значении  $x = 0.0015$  (10 и 6), то оказывается, что дополнительное присутствие Sb в образце с Ag только улучшает его свойства, увеличивая значения  $\mu$  и сохраняя пренебрежимо малые гистерезис и излом на кривой  $\mu(T)$ . Значимость последних эффектов заметно возрастает лишь при охлаждении до 77 К, однако немонотонность в изменении  $R_H$  в диапазоне 500-600 К, наблюдаемая в образце 6, при этом не появляется. Таким образом, изменения в поведении акцепторной добавки с серебром при вариации ее состава весьма противоречивы, однозначно лишь то, что при введении Ag область перспективных составов смещается в сторону более высокого легирования. Результаты для состава с 0.15 at.% AgSb демонстрируют возможность получить оптимум в генерации дырок и минимум в их рассеянии. Какие значения ZT реализованы в настоящее время, показывают измерения термоэлектрических свойств (рис. 3), представлены данные для двух наиболее перспективных легированных образцов 10 и 3. Эффективность их одинакова, в диапазоне 550-700 К значения ZT не ниже 1.0.

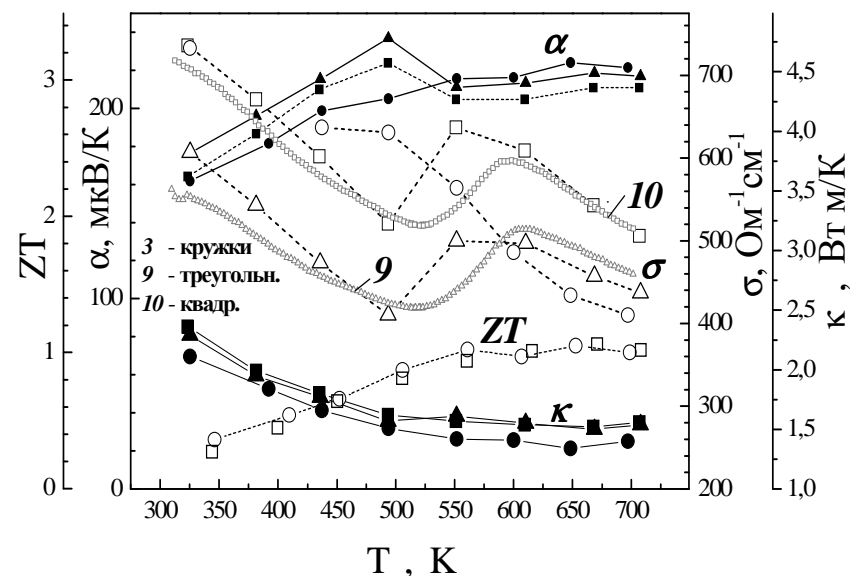


Рис. 4. Термоэлектрические свойства и эффективность лучших образцов ZnSb с примесями Cu и Ag. Сплошные кривые 9 и 10 относятся к  $\sigma$  тонких образцов.

Соавтор Шабалдин А.А. благодарен за финансовую поддержку проекту РФФИ 14-08-31678 мол\_а.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Прокофьева Л.В., Константинов П.П., Шабалдин А.А., Пшенай-Северин Д.А., Бурков А.Т., Федоров М.И., ФТП, т.48, 12, 2014, с. 1611-1620.