

МЕХАНИЗМ ЛЕГИРОВАНИЯ МЕДЬЮ ТЕРМОЭЛЕКТРИКА ZnSb

Прокофьева Л.В.¹, Шабалдин А.А.¹, Константинов П.П.¹, Бурков А.Т.¹, Федоров М.И.^{1,2}

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, ²Университет ИТМО, Санкт Петербург, Россия
E-mail: berrior@rambler

В последние годы вновь возник интерес к материалам на основе антимионида цинка. Появился ряд работ, в которых достигнутая эффективность доходит до значений $ZT \geq 1$ [1, 2]. Как известно, медь является эффективной примесью для ZnSb [3,4]. Данные по кинетическим коэффициентам указывают на сложный характер поведения Cu в данном материале. Понимание механизмов легирования и дефектообразования открывает пути для разработки новых композиций на основе ZnSb и их практического применения в термоэлектрических устройствах.

Использовались поликристаллические образцы, приготовленные по стандартной технологии, включающей синтез легированных материалов при температуре 700 °С в течение 40 мин. с последующей закалкой при комнатной температуре; измельчение и перемешивание на воздухе, просеивание через сито с ячейкой 0.5 мм, прессование при 380-400 °С и давлении 4 т/см² в течение 3 минут, и гомогенизирующий отжиг при 450° С длительностью 72 часа в атмосфере аргона.

Легирующая примесь меди вводилась в концентрации от 0.1 до 0.6 at. %. Параметры элементарной ячейки в образце с 0.6 at. % Cu (a, b и c) составляют 6.220 (3); 7.740 (3) и 8.118 (4) Å, т.е. соответствуют справочным данным для ZnSb стехиометрического состава. Состав и некоторые свойства образцов при 300 К приведены в таблице.

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, 0.6	2.5	134	640
2	Cu, 0.3	2.7	140	570
3	Cu, 0.15	2.4	142	935
4	Cu, 0.1	1.7	158	770
5	CuSb, 0.3	2.4	129	830
6	CuSb, 0.6	2.3	130	885

В традиционных бинарных термоэлектриках легирующая примесь занимает узлы в одной из подрешеток в соответствии со своей химической природой, их плотность соответствует концентрации растворенной добавки и не меняется с температурой в заданном диапазоне. Концентрация примесных узлов определяет плотность носителей заряда. В антимиониде цинка ситуация иная. Эксперимент говорит о том, что атомы меди локализуются в решетке ZnSb в разных позициях (узлах обеих подрешеток и междуузлиях), атомы Cu в каждой позиции выполняют свою функцию в образце. Атом Cu_{Zn} — акцептор, антиструктурный атом Cu_{Sb} — сильно рассеивающий центр, атом в междуузлии — состояние, участвующее в процессах взаимодействия и перестройки собственных и примесных дефектов, его главная задача – быть резервом для последующей локализации в освободившемся узле. Число дефектов разного вида не есть величина постоянная, неизменна только их полная концентрация, равная концентрации растворенной меди. Концентрация примесных дефектов разного вида зависит от ряда факторов: температуры, направления ее изменения (нагревание или охлаждение), состава легирующей добавки (Cu или CuSb).

Перераспределение примесных атомов между различными структурными позициями является основной причиной сложного поведения свойств Cu-легированного ZnSb в зависимости от состава и температуры. Существуют две области температур, каждая из них характеризуется определенной совокупностью собственных и примесных дефектов, их концентрации находятся в прямой связи с общим содержанием меди. Это – диапазон 300-500 К и диапазон $T > 500$ К.

В первой области свойства образцов определяет наличие собственных дефектов — вакансий цинка и сурьмы, которые образуются при введении меди. Их концентрация по мере легирования сначала растет, а затем стабилизируется, сохраняя неизменной концентрацию дырок, появившихся при локализации части примесных атомов в свободных узлах цинка. С повышением концентрации Cu часть примесных атомов приобретает возможность локализоваться в свободных узлах сурьмы, V_{Sb} трансформируются в антиструктурные дефекты меди, растет рассеяние дырок.

Во второй области во всех образцах под влиянием меди идет процесс дальнейшей локализации ее атомов в узлах подрешетки цинка: $\text{Cu}_i + \text{Zn}_{\text{Zn}} \rightarrow \text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_i$. Концентрация дырок растет. В сильно легированных образцах в интервале 580-650 К антиструктурная локализация атомов Cu становится неустойчивой, и происходит перестройка $\text{Cu}_{\text{Sb}} \rightarrow \text{Cu}_i + V_{\text{Sb}}$ с последующей трансформацией $\text{Cu}_i \rightarrow \text{Cu}_{\text{Zn}}$.

Все растворенные атомы Cu становятся акцепторами. Остаются вакансии сурьмы с меньшим сечением рассеяния для дырок: подвижность переходит на уровень более высоких значений, который сохраняется и при охлаждении до $T \approx 500$ К.

При охлаждении уменьшение холловской концентрации за счет обратного процесса выхода акцепторных атомов в междоузлия начинается позже (при более низкой T) и характеризуется меньшей интенсивностью, вероятно, из-за меньшего коэффициента диффузии Zn в сравнении с его значением для меди. Холловская концентрация при охлаждении оказывается выше, чем при нагревании, в свойствах Cu-легированного ZnSb присутствует гистерезис. Когда концентрация междоузельных атомов Cu достигает значительной величины ($T \rightarrow 400$ К), начинается их переход в свободные узлы сурьмы, вклад дефектов в рассеяние быстро растет и становится основным.

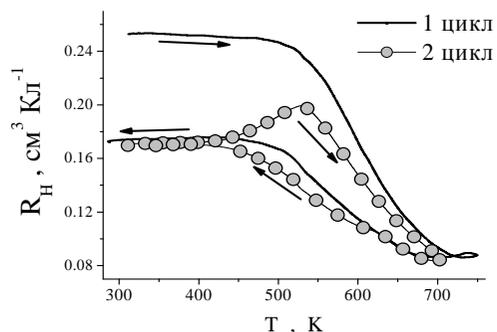


Рис.1. Температурная зависимость коэффициента Холла для двух температурных циклов 300-720-300 К на образце 1. Хорошо видны две области температур с разным поведением R_H , а также существенно меньшая скорость обратного процесса (охлаждения) по сравнению с прямым, что указывает на неравновесное состояние образца при измерениях. С этим же эффектом связано и появление участка роста R_H в цикле 2, проведенном вслед за первым, при нагревании выше 400 К. .

Подтверждение рассмотренной модели мы получили, проведя исследование двух образцов, содержащих вместо сверхстехиометрической меди бинарную добавку CuSb в концентрации 0.3 и 0.6 ат.%. В данных образцах величина и температурное изменение холловской концентрации остались прежними, но заметно изменились электропроводность и подвижность. Теперь дополнительные атомы Sb, введенные вместе с Cu,

заполняют свободные узлы в своей подрешетке, так что вероятность образования антиструктурных дефектов меди падает — электропроводность и подвижность образца увеличиваются во всем температурном диапазоне, аномальная область температур исчезает. Гистерезис в подвижности слабый и связан с разницей в концентрации дырок при прямом и обратном полцикле.

Для экспериментального подтверждения вышесказанного представим ряд рисунков, убедительно иллюстрирующих происходящие структурные процессы и их влияние на свойства ZnSb с примесью меди (рис.1-3).

Таким образом, можно ожидать, что наилучшими термоэлектрическими свойствами должны обладать образцы, с оптимальной концентрацией и подвижностью, не имеющей температурного гистерезиса благодаря отсутствию перестраивающихся дефектов. Более подробно с данной работой можно ознакомиться в [5]

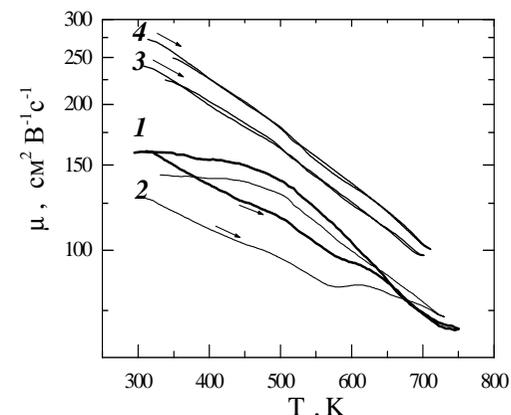


Рис. 2. Температурная зависимость холловской подвижности образцов ZnSb, легированных медью. Номера кривых соответствуют номерам в таблице. В образцах 3 и 4 антиструктурные дефекты из-за низкой концентрации меди не образуются, μ существенно выше, гистерезис чрезвычайно мал. В кривых для образцов 1 и 2 виден переход μ на уровень более высоких значений, подвижность при охлаждении μ оказывается значительно выше, чем при нагревании, несмотря на более высокие значения холловской концентрации при всех T . Также хорошо видно резкое ослабление зависимости μ от T , вызванное трансформацией $Cu_i \rightarrow Cu_{Sb}$ и связанным с ней увеличением вклада дефектов в рассеяние при охлаждении ниже 450 К.

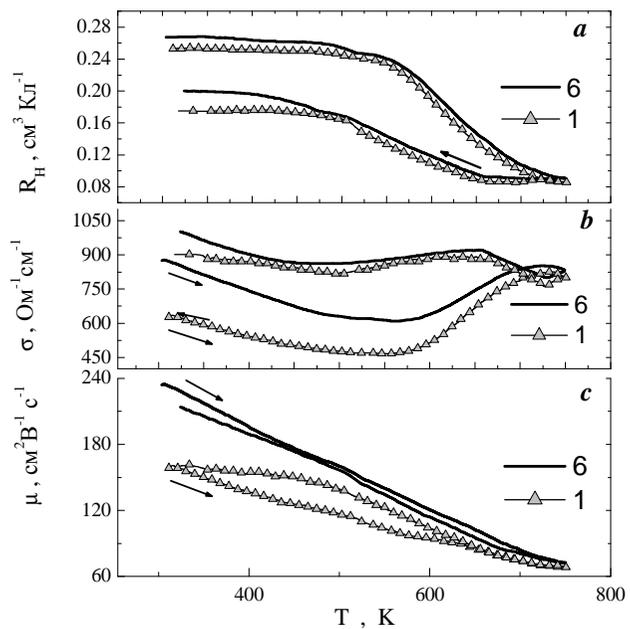


Рис.3 Температурная зависимость коэффициента Холла (а), электропроводности (b) и холловской подвижности (с) для образцов 1 (0.6 at.% Cu) и 6 (0.6 at. % CuSb).

ЛИТЕРАТУРА

1. Xiong, D. B., N. L. Okamoto, et al., Scripta Materialia 69(5), 2013, p. 397-400.
2. Fedorov M.I., Prokof'eva L.V., Pshenay-Severin D.A., Shabal'din A.A., Konstantinov P.P., J. Electron. Mater., 43, 2014, p.2314 -2319.
3. M. Telkes, J. Appl. Phys. 25, 1954, p.765
4. N.L. Kostur, V.I. Psarev. Izvestiya VUZ. Fizika, v.10(2), 1967, p. 39-43
5. Л.В. Прокофьева, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин, Д.А. Пшенай-Северин, А.Т. Бурков, М.И. Федоров, ФТП, т.48, 12, 2014, с. 1611-1620