

Легирование и дефектообразование в термоэлектрике ZnSb с примесью меди

© Л.В. Прокофьева[¶], П.П. Константинов, А.А. Шабалдин, Д.А. Пшеней-Северин, А.Т. Бурков, М.И. Федоров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 мая 2014 г. Принята к печати 9 июня 2014 г.)

В образцах ZnSb:Cu и ZnSb:CuSb с концентрацией меди до 0.6 ат% измерены коэффициенты Холла, термоэдс и электропроводности в режиме термоциклов 300–720–300 К. Показано, что поведение свойств определяется существованием двух температурных областей с разным характером изменения холловской концентрации и механизма рассеяния носителей заряда. Поведение заметно осложняется, когда при охлаждении появляется температурный гистерезис, приводящий к изменению свойств дополнительные особенности. Две отмеченные области легирования (с диапазоном 300–500 К и максимальной концентрацией дырок $2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и с температурами выше 500 К и максимальной концентрацией $7.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) характеризуются рассеянием с участием как акустических фононов, так и заряженных примесей, при этом относительный вклад последних существенно зависит от состава легирующей добавки, температуры и хода ее изменения; охлаждение образцов до 77 К вызывает сильное снижение холловской подвижности, исчезающее только при $\sim 650 \text{ К}$. Взаимосвязанные процессы легирования и образования с последующей трансформацией дефектов, занимающих нейтральные позиции в решетке, связываются с изменением в микроструктуре образцов.

1. Введение

Экспериментальные результаты [1,2], полученные нами на образцах ZnSb с одновременно внедренными элементами I и IV групп в качестве акцепторных добавок, дали для термоэлектрической эффективности ZT значение 0.94 в диапазоне 590–675 К. Используемая технология приготовления поликристаллического материала была разработана много лет назад [3] и не включала современных приемов, направленных либо на обеспечение однофазности [4], либо на образование наночастиц [5,6], что могло положительно сказываться на термоэлектрических параметрах материала. Достаточно высокий результат был всецело связан с особым поведением холловской концентрации дырок P_H , которая при $T \approx 500 \text{ К}$ начинала расти, тем самым обеспечивая оптимальный уровень легирования в широком диапазоне температур. Попытка выяснить роль каждой примеси в легировании данных образцов, исключив вторую акцепторную добавку, на первый взгляд, казалась успешной: материал, не содержащий элемента I группы (Cu или Ag), имел тот же порядок исходной плотности дырок, но не обнаруживал его изменения в ожидаемом интервале температур. Получалось, что именно малая добавка меди поднимает плотность дырок при высоких температурах, а примесь IV группы отвечает при этом за создание начального значения P_H . Однако выяснение, какое изменение в свойствах вызывает одиночная добавка Cu в ZnSb, привело к довольно неожиданному результату: акцепторная активность у Cu и при низких, и при высоких температурах оказалась существенно выше, чем у элементов IV группы, при этом температурное увеличение холловской концентрации было настолько

большим (в 2.5 раза в диапазоне 400–710 К при концентрации Cu 0.6 ат%), что связывать его только с возбуждением носителей тока в примесные состояния, лежащие выше уровня Ферми, не представляется возможным. Все это послужило основанием продолжить изучение акцепторного действия меди в ZnSb; представляло интерес в первую очередь провести исследование свойств легированных образцов в зависимости от концентрации Cu, чтобы суммировать особенности, требующие осмысления. Это и явилось первой задачей настоящей работы. Вторая задача возникла в процессе работы и сводилась к исследованию изменений в свойствах, возникающих при замене сверхстехиометрической меди как легирующего компонента на бинарную добавку CuSb. Расширение экспериментальной информации создавало условия для более обоснованной интерпретации результатов исследования. Надо заметить, что интерес к легированию соединения ZnSb возник давно и до сих пор не потерял своей актуальности [5–11].

2. Условия эксперимента

Использовались поликристаллические образцы, приготовленные по стандартной технологии, включающей синтез легированных материалов при температуре 700°C 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 350–400°C и давлении 4 т/см² в течение 3 мин и гомогенизирующий отжиг при 450°C с длительностью 72 ч в атмосфере аргона.

Легирующая примесь меди как избыточный компонент в соединении ZnSb вводилась в концентрации от 0.1 до 0.6 ат%. Параметры элементарной ячейки в образце

[¶] E-mail: lprokofieva496@gmail.com

с 0.6 ат% 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 [12].

Прессованные образцы для измерений коэффициентов термоэдс и электропроводности в стационарных условиях в диапазонах 85–325 и 320–750 К имели размеры $10 \times 10 \times 15$ мм, для измерений коэффициентов Холла, термоэдс и электропроводности при температурах 77–750 К в условиях роста температуры со скоростью 6–10 град/мин использовались два идентичных образца с размерами $5-8 \times 2 \times 15$ мм, при этом обе установки (для R_H , σ и для α , β) позволяли за один цикл проводить измерения для прямого и обратного хода температуры. Состав и некоторые свойства исследованных образцов при 300 К приведены в табл. 1.

3. Экспериментальные результаты для ZnSb:Cu

В процессе исследований выяснилось, что особенностью свойств данного материала является наличие температурного гистерезиса, при котором помимо количественных изменений параметров материала наблюдается существенное изменение характера их зависимости от температуры. В данной работе это явление рассматривается в диапазоне от 300 К и выше, включающем рабочие температуры термоэлектрического материала, лишь в единичных случаях привлекались результаты измерений при температурах 77–300 К.

Начнем с результатов исследования эффекта Холла в образцах ZnSb, содержащих Cu в концентрации 0.6, 0.3, 0.15 и 0.1 ат% (соответственно образцы 1–4) (рис. 1). Результаты получены при I цикле измерений, выполненном после отжига. Верхние ветви кривых относятся к нагреванию, нижние — к охлаждению, которое начина-

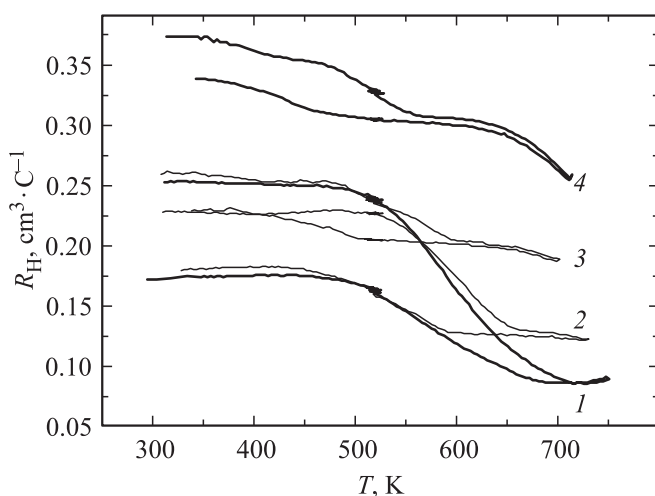


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла для образцов ZnSb:Cu. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

лось сразу после достижения максимальной T . Отметим следующие особенности экспериментальных кривых.

1) Исходная холловская концентрация P_H в образцах 1–3 с учетом возможного разброса данных не зависит от концентрации меди, ее средняя величина составляет $\sim 2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Неизменной в диапазоне 300–500 К она остается в образцах 1 и 2, в образцах 3 и 4 при этих температурах P_H слабо падает, в последнем при 300 К P_H составляет $1.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, во всех образцах начальная холловская концентрация ниже концентрации меди (1 ат% в ZnSb составляет $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

2) При температурах $T \geq 500$ К (в образце 4 несколько раньше) появляется область заметного роста плотности дырок. Из рисунка следует, что чем выше уровень легирования, тем выше интенсивность и температурная протяженность этого эффекта. В образце 1 падение коэффициента Холла прекращается и переходит в слабый рост при температуре ~ 715 К, отношение R_T/R_{300} при этом уменьшается до значения 0.34, а холловская концентрация достигает величины $7.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В образце 4 заметное уменьшение $R_H(T)$ заканчивается значительно раньше, поэтому удастся наблюдать не только стабилизацию концентрации дырок на уровне $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, но и ее дальнейший значительно более слабый рост при $T \geq 625$ К. В образцах 2 и 3 холловская концентрация в области стабилизации принимает значения $(4.9 \text{ и } 3.1) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Таким образом, при двух более низких уровнях легирования (3 и 4) концентрация дырок в области стабилизации совпадает с концентрацией атомов меди, в образцах 1 и 2 эти значения ниже.

3) При охлаждении вид кривой $R_H(T)$ принципиально изменяется, совпадение прямого и обратного хода кривых $R_H(T)$ наблюдается только при высоких температурах, когда нагревание уже не приводит к заметному росту плотности дырок. В диапазоне остальных температур существуют три области с различным поведением R_H . Сначала — высокотемпературное плато как продолжение в сторону более низких температур области стабилизации, его протяженность существенно увеличивается с понижением уровня легирования. Это приводит к тому, что вторая область — ожидаемый участок увеличения R_H с понижением температуры — в образцах 1 и 2 появляется со сдвигом в сторону меньших температур, а в образцах 3 и 4 фактически полностью смещается в том же направлении. Лишь на конечном участке при $T \leq 430$ К кривые $R_H(T)$ для всех образцов по форме идентичны соответствующим кривым нагревания. Интенсивность изменения R_H при охлаждении заметно ниже, чем при нагревании.

4) Как следует из рис. 1, холловские концентрации при охлаждении не возвращаются к начальным значениям, а остаются более высокими.

Теперь обратимся к рис. 2, на котором представлены температурные зависимости коэффициента термоэдс α .

Таблица 1. Состав и некоторые свойства исследованных образцов при 300 К

№ образца	Легированная добавка, ат%	Холловская концентрация P_H , 10^{19} см^{-3}	Коэффициент термоэдс α , $\mu\text{V K}^{-1}$	Электропроводность σ , $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$
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 диапазоне 85–325 К измерения проводились на массивных образцах в стационарном режиме. Результаты для образцов 1–3 ложатся на одну кривую, т.е. увеличение содержания Cu сверх определенной величины действительно не изменяет начальную плотность дырок. Измерения коэффициента термоэдс при температурах выше 300 К проводились на тонких образцах параллельно с измерениями коэффициента Холла на идентичных образцах в режиме непрерывного изменения температуры. Результаты (рис. 2) при начальной $T \approx 320$ К не более чем на 10% лежат ниже равновесных значений термоэдс низкотемпературной кривой; полученные зависимости $\alpha(T)$ были использованы для сопоставления с кривыми $R_H(T)$. Результаты показали, что все особенности в температурном поведении коэффициента Холла находят адекватное отражение в кривых термоэдс, это хорошо иллюстрируют, например, экспериментальные данные для образца 2. Во всех случаях температурное падение коэффициента Холла сопряжено с уменьшением

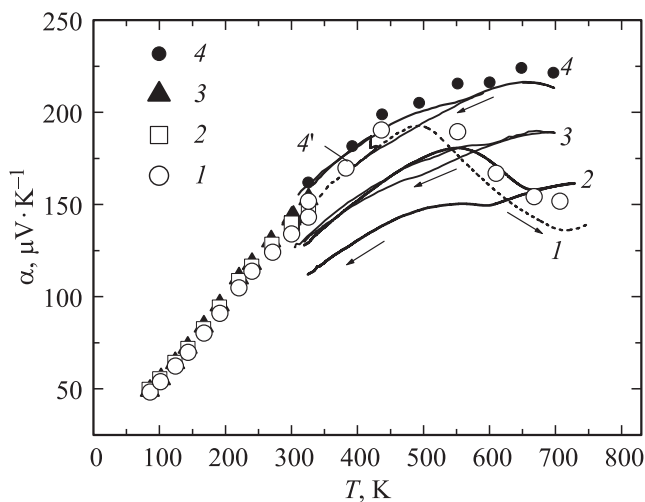


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс для образцов ZnSb:Cu. Символы относятся к измерениям в стационарном режиме, а непрерывные кривые — в условиях изменяющейся температуры (6–10 град/мин). Кривая 4' получена в условиях, когда после охлаждения до 397 К T вновь повышается до 420 К и остается неизменной в течение 80 мин, после чего возобновляется процесс охлаждения до начального значения T .

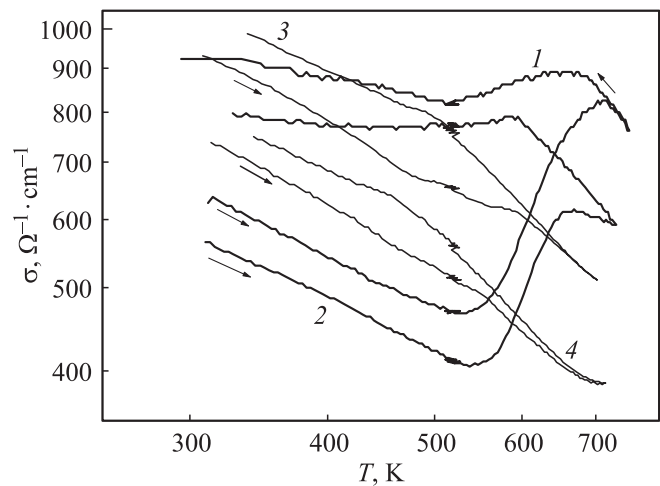


Рис. 3. Электропроводность как функция температуры в образцах ZnSb:Cu.

ем α , и, наоборот, увеличение R_H сопровождается ростом термоэдс; при значительных изменениях в коэффициенте Холла эти эффекты хорошо видны, поскольку не маскируются влиянием изменяющейся температуры. Однозначная взаимосвязь между $R_H(T)$ и $\alpha(T)$ позволяет заключить, что температурное изменение коэффициента Холла свидетельствует прежде всего об изменении с температурой холловской концентрации дырок.

Это подтверждают и температурные зависимости электропроводности σ для исследуемых образцов, представленные на рис. 3. Благодаря тому, что холловская концентрация при нагревании оказывается ниже, чем при охлаждении, поведение электропроводности при растущей T иллюстрируют нижние ветви кривых $\sigma(T)$. На рисунке видно, что у образцов 1 и 2 в диапазоне заметного роста P_H наблюдается значительный подъем σ (в 1.8 раза в первом и в 1.5 раза во втором); у слабо легированных образцов при гораздо меньшем изменении P_H эффект несравненно скромнее, можно говорить лишь о более слабом падении электропроводности при этих температурах.

Кроме отмеченной корреляции в поведении P_H и σ , внимания заслуживают величина σ и ее температурное изменение в зависимости от концентрации меди.

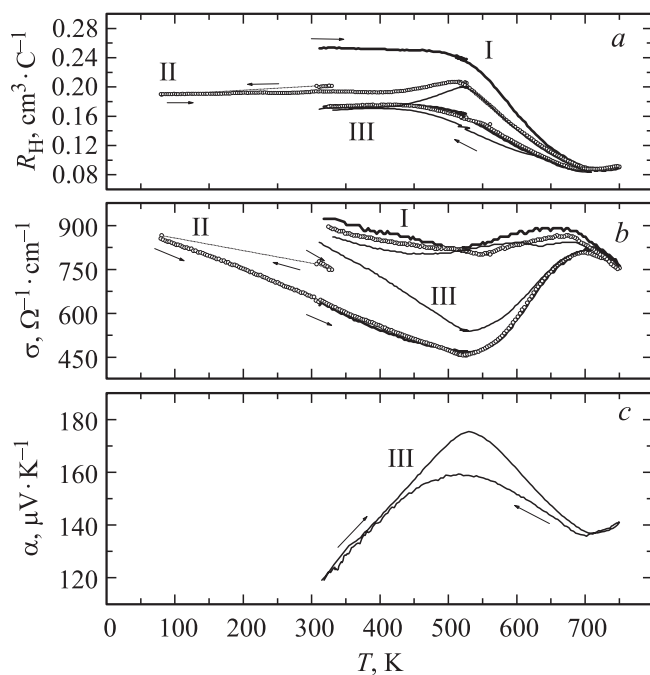


Рис. 4. Изменение коэффициента Холла (*a*), электропроводности (*b*) и термоэдс (*c*) образца 1 (0,6 ат% Cu) при трех циклах (I–III) нагревания/охлаждения.

В образцах 1 и 2 значения σ , более высокие, чем в образце 3, достигаются только при $T > 600$ К, и это соотношение при охлаждении сохраняется до температур 400–500 К в зависимости от образца. При дальнейшем понижении T электропроводность обоих образцов не испытывает заметного роста и снова оказывается ниже, чем в образце 3. Эти результаты указывают, что в рассеянии носителей заряда в образцах 1 и 2 помимо фононного механизма большую роль играет рассеяние на дефектах, относительный вклад которого зависит и от температуры, и от направления ее изменения. Различие в величинах σ при нагревании и охлаждении весьма велико; как и в случае коэффициента Холла, поведение $\sigma(T)$ обратимо только в узкой области высоких температур. На рисунке в логарифмическом масштабе на ветвях охлаждения хорошо видны линейные участки, относящиеся к высокотемпературным плато в зависимостях $R_H(T)$. Наклон их одинаковый для всех образцов и, согласно оценке, равен -1.43 . Поскольку $R_H = \text{const}(T)$, холловская подвижность μ в этих диапазонах температур имеет вид: $\mu \propto T^{-1.43}$. При параболическом законе дисперсии такого вида зависимость у невырожденных образцов указывает на доминирующий вклад в рассеяние дырок акустических фононов. Оценки эффективной массы при известных значениях R_H и α дают значение $0.57m_0$. В образце 3, как видно из рисунка, этот механизм преобладает по крайней мере до $T \approx 500$ К, при дальнейшем понижении температуры интенсивность роста σ уменьшается из-за

уменьшения R_H , согласно данным рис. 1, и возрастания роли дефектов в рассеянии.

Выше приведено описание свойств образцов ZnSb(Cu) при первом цикле нагревания/охлаждения. Поскольку начальные параметры образцов изменились, представляло интерес продолжить температурные исследования свойств на тех же образцах. На рис. 4, (*a–c*) представлены зависимости $R_H(T)$ в образце 1 для трех циклов с произвольным временным разрывом между ними. Дополнительно показана корреляция в поведении коэффициентов Холла, электропроводности и термоэдс. В начале II цикла после измерения R_H и σ при 300 К температура была понижена до 77 К, и только затем начинался процесс нагревания. Из рисунка следует:

1) Участки кривых нагревания до 500 К с каждым новым циклом последовательно смещаются в область меньших значений R_H , дополнительное понижение вызывает предварительное уменьшение T до 77 К, только при $T > 650$ К кривые нагревания для разных циклов оказываются близкими.

2) Конечные концентрации дырок при охлаждении для всех трех циклов лежат в узком интервале значений, их средняя величина при 320 К составляет $\sim 3.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

3) С этой же концентрации начинается и III цикл, очевидно, малый разрыв по времени, существовавший между II и III циклами, не приводит к заметной релаксации процессов, ответственных за гистерезис. Отличия в параметрах образца при нагревании и охлаждении оказываются менее значительными.

4) При нагревании на кривых II и III циклов появляется новая особенность в виде участка роста R_H , предваряющего его температурное падение. Значение R_H в максимуме всегда остается ниже первого (цикл I) значения R_H при данной температуре.

Результаты последующих циклов (IV–VI), проведенных на том же образце после значительного перерыва во времени, как и результаты повторных циклов на образцах 2 и 3, полностью подтвердили все вышесказанное.

Рассмотрим температурное поведение холловской подвижности в исследуемых образцах. Оно оказывается существенно зависящим от концентрации меди. В образцах 3 и 4, в которых все атомы меди при повышенных температурах проявляют акцепторные свойства, изменение подвижности с температурой обратимо (рис. 5), и это несмотря на то, что концентрация дырок во всем диапазоне при охлаждении оказывается выше, чем при нагревании. Отсюда можно сделать вывод, что при высоких температурах происходят структурные процессы типа упорядочения дефектов либо их трансформации или аннигиляции, которые существенно понижают эффективность рассеяния дырок. Возникает ситуация, когда повышение концентрации носителей заряда с температурой не приводит к понижению подвижности, поскольку сопровождается уменьшением интенсивности примесного рассеяния. При охлаждении доминирующее акустическое рассеяние сохраняется

до 500 К, после чего роль примесного рассеяния возрастает, температурная зависимость μ становится слабее.

С увеличением уровня легирования температурное поведение холловской подвижности усложняется (рис. 5). Величины μ существенно уменьшаются при низких температурах, когда различие в P_H исследованных образцов невелико. В температурном изменении μ появляется гистерезис, при котором:

1) значения подвижности при охлаждении от 700 до 500 К оказываются заметно выше, чем при нагревании, несмотря на более высокие концентрации дырок, наблюдаемые при всех температурах;

2) при охлаждении в области температур ниже 450 К зависимость подвижности от температуры существенно ослабевает, что приводит к сближению значений μ при комнатных температурах;

3) при нагревании появляется аномальная область температур $\sim 580\text{--}650$ К, когда μ переходит на уровень более высоких значений;

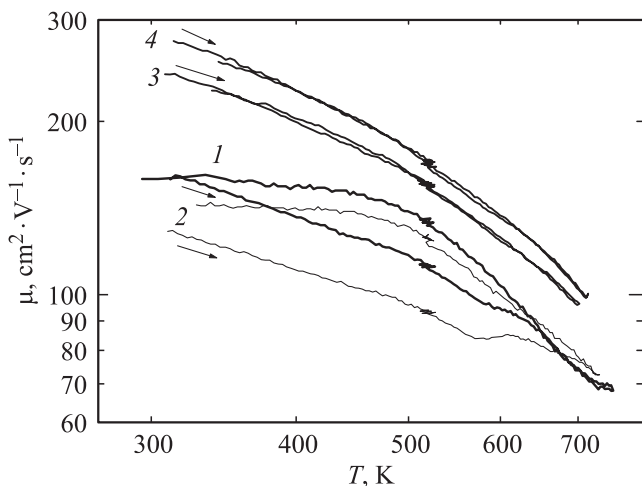


Рис. 5. Температурная зависимость холловской подвижности в образцах ZnSb:Cu. Обозначения те же.

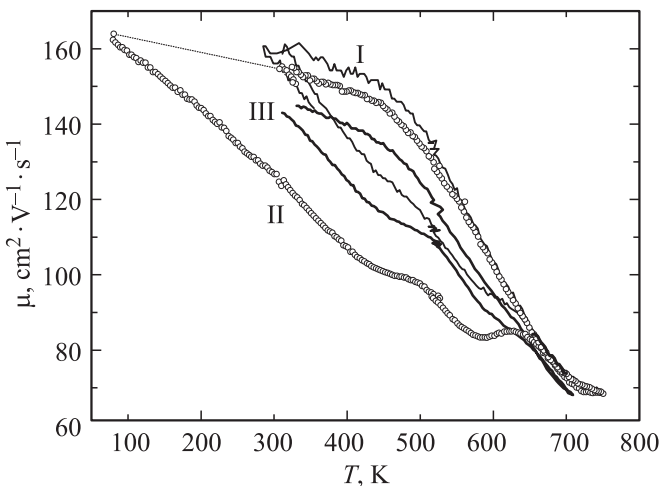


Рис. 6. Холловская подвижность в образце 1 (циклы I–III).

4) предварительное охлаждение образца от 300 до 77 К приводит к значительному снижению подвижности при последующем нагревании, негативное влияние исчезает лишь в аномальной области температур, переход к более высоким подвижностям дырок в этом случае происходит скачком (рис. 6).

Анализ экспериментальных результатов показывает, что температурное поведение свойств в аномальной области температур носит не совсем обычный характер: скорость роста холловской концентрации с температурой убывает, а электропроводности — заметно возрастает. В результате значения холловской подвижности при температурах 580–650 К оказываются выше ожидаемых. При дальнейшем повышении температуры μ вновь падает быстрее, но уже от нового, более высокого уровня значений. Таким путем при высоких температурах расширяется область обратимых значений μ , а начиная с $T \approx 650$ К, значения μ при охлаждении становятся более высокими, чем при нагревании, при этом различие сначала возрастает до 450 К, а затем уменьшается, поскольку на фоне снижающего свою интенсивность фонного рассеяния относительный вклад примесного рассеяния приобретает разную величину.

4. Обсуждение экспериментальных результатов для ZnSb:Cu

Представленные результаты позволяют заключить, что в материале ZnSb:Cu происходят процессы образования и перестройки примесных и собственных дефектов, характер которых зависит от содержания примеси, температуры и хода ее изменения, именно эти факторы определяют концентрацию и рассеяние носителей заряда в разных диапазонах цикла. Подтверждает это заключение прежде всего тот факт, что падение коэффициента Холла в образцах независимо от содержания примеси начинается при одинаковой температуре порядка 500 К. При этой температуре концентрация электроактивных атомов меди перестает быть константой (образцы 1, 2) при заданном уровне легирования, а становится переменным параметром, определяемым взаимодействием собственных и примесных атомов в решетке.

Можно допустить, что атомы меди в ZnSb локализируются как в узлах цинковой подрешетки, так и в других позициях, например в междоузлиях, узлах сурьмы, на границах зерен; в первом случае они создают свободные дырки, во втором образуют резерв, атомы которого, все или частично в зависимости от концентрации примеси и температуры, при нагревании перестраиваются и пополняют число акцепторных центров. Так, по-видимому, обстоит дело во всех исследованных образцах 1–4. Результаты показали, что при комнатной температуре число узлов, которые занимают атомы примеси, ограничено сверху величиной порядка $2.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (образцы 1–3). В образце 4 концентрация меди составляет $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, тем не менее все атомы становятся

электрически активными только при повышенных температурах.

Интенсивный процесс дополнительной активации примеси во всех образцах начинается при близких температурах порядка 500 К, а заканчивается тем раньше, чем ниже концентрация меди. После того, как концентрация дырок сравнивается с концентрацией введенной примеси, температурное падение коэффициента Холла прекращается (образцы 3 и 4). В образцах 1 и 2 из-за ограниченной растворимости меди такого совпадения, естественно, быть не может.

Если полагать, что появление свободных дырок всецело связано с локализацией примесных атомов меди в регулярных узлах подрешетки Zn, дальше можно допустить, что возможность такой локализации атомы Cu обеспечивают себе дважды: частично при комнатной температуре T с сохранением ее до ~ 500 К, возрастающей с концентрацией Cu до определенной величины; и при $T \geq 500$ К, ее получают последовательно все остальные атомы примеси из области растворимости для данного уровня легирования. По всей видимости, механизмы этих процессов разные, тем не менее примесь выступает как фактор, провоцирующий и контролирующий весь двухступенчатый процесс.

Появление акцепторных состояний меди при комнатных температурах может быть связано с влиянием примеси на концентрации вакансий Zn и Sb, влияние несколько возрастает с увеличением уровня легирования. В легированном материале атомы Cu заполняют V_{Zn} , в подрешетке сурьмы появляются свободные узлы, об их судьбе мы поговорим далее.

При высоких температурах можно рассмотреть реакцию замещения вида: $Cu_i + Zn_{Zn} \rightarrow Cu_{Zn} + Zn_i$. Обратный процесс восстановления начального (300 К) состояния образца протекает с участием атомов цинка, которые, если они были вытеснены в другие позиции в кристалле, должны вновь занять узлы в своей подрешетке. Поскольку атомы Zn не так подвижны, как атомы Cu, и потому менее готовы быстро реагировать на изменяющиеся условия, релаксация высокотемпературного процесса легирования начинается с задержкой по температуре, зависящей от состава, и идет со скоростью, уменьшающейся с понижением температуры. Это хорошо видно из сравнения обратных кривых $R_H(T)$ (рис. 1) как между собой, так и с соответствующими кривыми для нагревания. Ускорить восстановление равновесного состояния позволяет повышение температуры, поэтому, как было отмечено выше, при повторных термоциклах на кривых $R_H(T)$ появляется участок роста R_H при температурах 400–500 К — нагревание стимулирует не реализованный до конца при охлаждении процесс утраты атомами меди акцепторных свойств. Об этом же свидетельствуют результаты измерения коэффициента термоэдс на образце 4, показанные на рис. 2. Кривая 4' получена в условиях, когда после охлаждения до 397 К температура образца вновь повышается до 420 К и остается неизменной в течение 80 мин, после чего возобнов-

ляется процесс охлаждения до начального значения T . Значения α при этом ложатся уже на кривую нагревания.

В приведенной схеме структурного легирования помимо примесных фигурируют собственные дефекты — Zn_i и потенциально V_{Sb} . Вопрос о существовании последних, способных заметно влиять на эффективность рассеяния дырок и их концентрацию, при отсутствии данных по энергетическому спектру дефекта в ZnSb пока остается открытым. Если предположить, что V_{Sb} — это компенсирующий дефект, аналогичный V_{Te} в PbTe [13], т.е. поставляет в валентную зону два электрона и соответственно имеет заряд +2, то в эксперименте мы должны видеть заметное изменение концентрации дырок в условиях, когда эти дефекты создаются (комнатные температуры) и когда они перестраиваются или исчезают (возможно, в аномальной области температур). Такие эффекты отсутствуют. Что касается большого влияния V_{Sb} с зарядом +2 на рассеяние дырок, то с ним можно связывать и низкую подвижность, которая действительно наблюдается в области генерации этих дефектов, и ее заметное повышение при перестройке этих дефектов или аннигиляции.

В другой возможной модели энергетического спектра V_{Sb} , в которой мы допускаем некую общность со случаем V_{Te} в SnTe [14], можно предположить, что пустые уровни вакансий при достигаемых температурах и энергиях не взаимодействуют с валентной зоной, а нижний уровень, изначально заполненный за счет ухода валентных электронов с атомов Zn, удален от вершины валентной зоны и тоже не проявляет себя в рассматриваемых условиях. В этой ситуации концентрацию дырок V_{Sb} не изменяют, что касается значительного влияния на рассеяние, то здесь его нет, поскольку дефект имеет заряд –2, т.е. нейтрален относительно узлов Sb_{Sb} . Таким образом, в обоих случаях результаты неутешительные, объяснить оба экспериментальных факта, допустив образование V_{Sb} , в рамках возможных моделей не удастся. По-видимому, схема дефектообразования требует коррекции. В связи с этим возник интерес к новым начальным условиям эксперимента с тем, чтобы взглянуть на проблему с другой стороны.

5. Экспериментальные данные для ZnSb:CuSb, их вклад в общую трактовку результатов работы

Расширение экспериментальной информации о собственных и примесных дефектах, играющих заметную роль в легировании ZnSb примесью Cu, включало исследование того же набора кинетических эффектов для двух новых образцов, отличающихся от образцов 1 и 2 составом акцепторной добавки: $Zn_{1-x}Cu_xSb$, $x = 0.003$ (5) и 0.006 (6). На рис. 7, а–с представлены температурные зависимости кинетических эффектов для обеих пар сопоставимых образцов. Величина и температурное поведение коэффициента Холла, как показывает рис. 7, а,

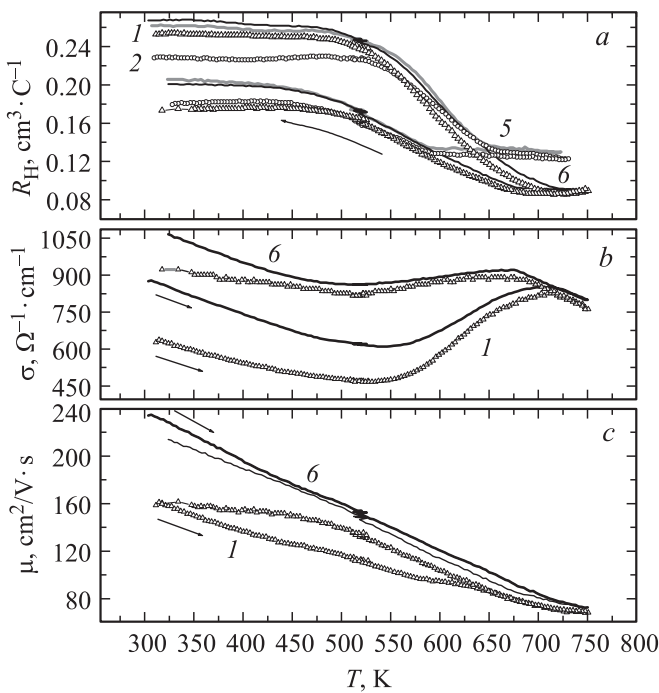


Рис. 7. Температурное изменение коэффициента Холла (а), электропроводности (b) и холловской подвижности (с) образцов ZnSb в зависимости от состава легирующей добавки. 1 и 2 — ZnSb:Cu; 5 и 6 — ZnSb:CuSb.

практически не зависят, в каком составе вводится примесь Cu в ZnSb: в виде единственного избыточного компонента (1 и 2) или как бинарная добавка CuSb (5 и 6). Основные различия в свойствах относятся к электропроводности и подвижности (рис. 7, b, c): так, оба параметра в образце 6 при всех температурах выше, чем в образце 1, максимальное расхождение наблюдается в области $T < 450$ К, когда роль дефектов в образце 1 становится особенно заметной как при нагревании, так и при охлаждении. Появление обратного эффекта в ZnSb:Cu при температурах 580–650 К, сохраняющегося в широкой области температур, тоже хорошо видно на этом рисунке: при нагревании в указанном диапазоне и электропроводность, и подвижность образца 1 стремятся приблизиться к значениям этих параметров в образце 6. Что касается температурного поведения μ в образце 6, то важно отметить, что при охлаждении подвижность никогда не превосходит соответствующих значений μ для области нагревания, ее меньшие величины определяются более высокой концентрацией дырок; аномальная область температур у этого состава ZnSb отсутствует. Такой же характер отличий присущ свойствам другой пары образцов, 5 и 2. Таким образом, можно сделать вывод, что дополнительные атомы Sb в образцах 5 и 6 не формируют твердый раствор с замещением Zn медью, а уменьшают дефектность образцов, заполняя пустые узлы в подрешетке сурьмы, упомянутые выше. Концентрация дырок не меняется, сильно рассеивающие дефекты отсутствуют.

При легировании ZnSb сверхстехиометрической примесью меди пустые узлы Sb тоже не остаются вакансиями при низких температурах, а трансформируются в дефекты другого вида, скорее всего в атомы Cu_{Sb} с образованием комплексов ZnCu, эффективно рассеивающих дырки. При температурах 580–650 К атомы Cu_{Sb} изменяют свою локализацию, стремясь занять узлы в подрешетке цинка, в подрешетке сурьмы появляются вакансии. Эффекта компенсации дырок при этом не наблюдается, но существенно уменьшается рассеяние, а это как раз те следствия, к которым приводит образование вакансий Sb, если их спектр формируется по второму типу, рассмотренному выше.

При еще более высоких температурах и больших концентрациях акцепторных центров Cu_{Zn} , как, например, в образце 1, возможен еще один процесс взаимодействия и трансформации дефектов: появляется вероятность образования нейтрального комплекса с аннигиляцией вакансии сурьмы: $2Cu_{Zn}Sb + ZnV_{Sb} \rightarrow Cu_2Sb + ZnSb$. В результате температурный рост P_H замедляется, а далее даже сменяется обратным эффектом, как это происходит на краю исследованного интервала температур в образце 1 (рис. 1) и подтверждается падением σ (рис. 3) и увеличением коэффициента термоэдс (рис. 2).

При охлаждении до температур $T \leq 450$ К, когда концентрация электрически активных атомов Cu оказывается выше равновесной и, кроме того, появляется много свободных атомов Cu, вытесненных из узлов атомами цинка, вакансии V_{Sb} становятся неустойчивыми, растет вероятность заполнения их атомами Cu. Вновь образуются сильно рассеивающие дефекты Cu_{Sb} .

Так обстоит дело, когда температура образцов не понижается до 77 К. В противном случае в образцах

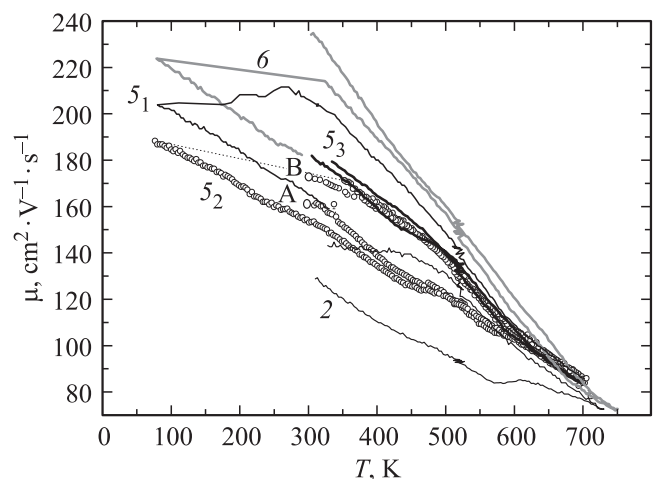


Рис. 8. Влияние глубокого охлаждения на температурное поведение подвижности в образцах ZnSb: CuSb. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. 5₁ — в диапазоне 700–300–77–300 К, 5₂ — при следующем цикле 300–700–300–77–700–300 К, 5₃ — при повторном цикле 300–700–300 К, 6 — для цикла 300–700–300–77–300 К. Для сравнения здесь же дана кривая $\mu(T)$ для образца 2.

Таблица 2. Термодинамические функции для фаз разного состава

	Zn	ZnSb	Cu	β' ZnCu	Sb	Cu ₂ Sb
ΔH_{298}^0 , кДж · моль ⁻¹	0	-19.04	0	-23.44	0	-12.6
ΔS_{298}^0 , Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	41.7	-4.52	33.37	2.94	45.6	-10.68

с добавками CuSb появляются те же эффекты, которые до сих пор относились к образцам, содержащим только избыточную медь. На рис. 8 показаны зависимости $\mu(T)$ в образцах 5 и 6 для температурных циклов, которые заканчивались охлаждением до 77 К с последующим нагреванием до 300 К (кривые 5₁ и 6). Эта дополнительная процедура приводит к небольшому росту концентрации дырок. Гораздо сильнее, как видно на рисунке, оказывается влияние на подвижность. В образце 5 оно было исследовано шире: в точке А начинается, а в точке В заканчивается следующий цикл измерений в диапазоне 300–700–77–700–300 К, который убедительно показывает, что помимо снижения, особенно значительного в интервале 77–450 К, имеет место эффект увеличения μ в аномальной области температур, аналогичный описанному выше для образцов 1 и 2 (кривая 5₂). При повторном цикле измерений на образце 5 в диапазоне 300–700–300 К (кривая 5₃) хорошо просматривается тенденция к восстановлению начального хода кривой $\mu(T)$.

Приведенные результаты позволяют констатировать, что введение меди в виде бинарной добавки CuSb смещает процесс дефектообразования в область более низких температур. Как сообщалось выше, в образцах ZnSb:Cu под влиянием меди образуются свободные места в подрешетке сурьмы, но нет лишних атомов Sb для их заполнения. Это стимулирует свободные атомы Cu, присутствующие в значительной концентрации, занимать эти позиции в легированном кристалле. Так образуются дефекты Cu_{Sb}, их наличие при $T \geq 300$ К фиксирует эксперимент. В образцах с добавкой CuSb при 300 К такие дефекты не образуются, но, как показал последний эксперимент, они появляются при более низких температурах и появляются, следовательно, иным путем. Трансформация, можно думать, затрагивает уже не свободные атомы Cu (Cu_i), для них в данном материале вариантов для перестройки нет, она касается теперь легирующих атомов Cu_{Zn}, которые при $T > 500$ К сумели занять эти узлы, а освободить их при понижении температуры оказалось трудной задачей, ее решение требует особых условий, в нашем случае — низких температур.

Справедливость этих рассуждений мы показали с помощью оценки изменения энергии Гиббса ΔG , которое определяется разностью двух термодинамических факторов: энтальпийного, связанного с уменьшением энтальпии системы (ΔH), и энтропийного $T\Delta S$, обусловленного увеличением беспорядка в системе вследствие роста ее энтропии: $\Delta G = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 T$. Ис-

пользовались результаты исследования фазовой диаграммы тройной системы ZnSb + Cu [15]. В [15] указано, что в области Zn : Sb = 1 : 1 с содержанием Cu до 0.6 существует смесь трех фаз: ZnSb + Cu₂Sb + β' ZnCu. При основной фазе ZnSb и малых количествах Cu можно рассматривать только следующие реакции: ZnSb + 2 β' ZnCu = Cu₂Sb + 3Zn (А) и 2ZnSb + Cu₂Sb = 2 β' ZnCu + 3Sb (В). Расчет ΔG на основе данных табл. 2 [16] и оценка условия $\Delta G < 0$, когда процессы могут протекать, дают следующие решения:

(А) $\Delta G = 53.32 - 0.113T$, при $T > 472$ К образуется Cu₂Sb;

(В) $\Delta G = 3.8 - 0.1624T$, при $T > 23$ К образуется β' -ZnCu.

Результаты, несмотря на приближенный характер расчета, согласуются с экспериментальными данными и с предложенным вариантом интерпретации. Реакция (В) указывает, каким путем может происходить образование дефектов Cu_{Sb} в Cu-легированном ZnSb при низких температурах. В ZnSb:CuSb дефекты появляются впервые, а в ZnSb:Cu при низких T возрастает их концентрация.

6. Заключение

1. Введение сверхстехиометрической примеси меди в ZnSb в концентрации 0.1–0.6 ат% вызывает появление двух взаимосвязанных процессов, определяющих комплекс кинетических свойств исследуемого материала, — легирования и дефектообразования. Первый создает дефекты с акцепторными свойствами, коими являются примесные атомы меди, локализованные в узлах подрешетки цинка (Cu_{Zn}); параллельно с ним второй процесс либо генерирует, либо трансформирует примесные и собственные дефекты, не влияющие на концентрацию дырок, но имеющие прямое отношение к их рассеянию (Cu_{Sb}, V_{Sb}).

2. Оба процесса по-разному проявляют себя в зависимости от температуры. В исходном состоянии образование акцепторных центров и дефектов Cu_{Sb}, сильно рассеивающих дырки, в присутствии примеси меди в количествах, зависящих от уровня легирования, является результатом повышения концентраций вакансий цинка и сурьмы.

При температурах $T > 500$ К увеличение с температурой акцепторных состояний примеси происходит за счет замещения атомов цинка атомами меди. Как только все (из области растворимости) примесные атомы при высоких температурах оказываются в узлах подрешетки цинка, т.е. концентрации дырок и растворенных атомов меди становятся равными, дальнейшая генерация носителей заряда прекращается, холловская концентрация стабилизируется. Максимальная холловская концентрация $7.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ в области стабилизации получена при 715 К в сильно легированном образце (0.6 ат% Cu) с ограниченной растворимостью меди.

3. Обратное действие этого механизма, т. е. восстановление исходной плотности дырок с понижением температуры, как показали измерения свойств в термоциклах 300–750–300 К, происходит со значительно меньшей скоростью, поэтому комнатное значение концентрации дырок не воспроизводится, а оказывается заметно выше.

4. Функция второго процесса при этих температурах изменяется. Преимущественная локализация атомов Cu в узлах подрешетки цинка имеет своим следствием перестройку образовавшихся в начальных условиях антиструктурных дефектов Cu_{Sb} в слабо рассеивающие собственные дефекты — вакансии сурьмы. Трансформация дефектов находит прямое отражение в температурном поведении подвижности — появлении аномальной области температур 580–650 К, когда μ переходит на уровень более высоких значений. Ситуация с преобладанием акустического механизма в рассеянии носителей заряда сохраняется и при охлаждении вплоть до температур ~ 500 К. При дальнейшем понижении температуры уменьшение концентрации акцепторных состояний Cu стимулирует обратную трансформацию $\text{V}_{\text{Sb}} \rightarrow \text{Cu}_{\text{Sb}}$, вклад дефектов в рассеяние становится определяющим.

5. Меньшая скорость процесса релаксации высокотемпературного легирования плюс трансформация дефектов с ослаблением роли примесей в рассеянии дырок приводят к температурному гистерезису, наблюдаемому во всех исследованных эффектах, изменяются не только величины кинетических коэффициентов, но и характер их температурных кривых. Наиболее показательным в этом отношении температурное поведение подвижности в сильно легированных образцах: μ при охлаждении всегда выше, чем при нагревании, несмотря на более высокие концентрации дырок при всех температурах.

6. Введение в ZnSb атомов меди в виде бинарной добавки CuSb (0.3 и 0.6 ат%) не изменяет масштаб и поведение холловской концентрации, но существенно увеличивает электропроводность и подвижность в сравнении с данными для образцов ZnSb:Cu того же уровня легирования. Сильно рассеивающие дефекты не образуются, поскольку свободные места в подрешетке Sb благодаря наличию дополнительных атомов не появляются. В температурной кривой $\mu(T)$ исчезает аномальная область температур, изменяется характер гистерезиса: подвижность при охлаждении из-за более высокой концентрации дырок имеет меньшие значения, чем при нагревании.

7. Сильно рассеивающие дефекты в ZnSb:CuSb образуются при охлаждении образцов до 77 К: в температурном поведении μ возникают упомянутые выше особенности, характерные для сильно легированного материала ZnSb:Cu. Эта же процедура, проведенная на образце ZnSb:Cu, дополнительно снижает подвижность в диапазоне 300–580 К и делает скачкообразным переход к более высоким значениям μ в аномальной области температур. Результаты позволяют думать, что наблюдение генерации этого типа дефектов при более низких

температурах в материалах, различающихся составом, означает появление еще одного механизма их формирования.

8. Результаты оценки изменения свободной энергии Гиббса для реакций взаимодействия ZnSb с малыми по объему фазами, содержащими Cu, согласуются с экспериментальными данными и с предложенным вариантом их интерпретации. Из расчета следует, что источником для генерации дефектов ZnCu_{Sb} при низких температурах являются атомы меди, локализованные в подрешетке цинка.

Список литературы

- [1] Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин. ФТП, **46**, 889 (2012).
- [2] M.I. Fedorov, L.V. Prokof'eva, D.A. Pshenay-Severin, A.A. Shabal'din, P.P. Konstantinov. J. Electron. Mater., **43**, 2314 (2014).
- [3] В.С. Даниелль-Бек, Н.С. Рогинская. *Термоэлектрогенераторы* (М., Гос. изд-во лит. по вопр. связи и радио, 1961).
- [4] C. Okamura, T. Ueda, K. Hasezaki. Mater. Trans., **51** (5), 860 (2010).
- [5] D.-B. Xiong, N.L. Okamoto, H. Inui. Scripta Mater., **69**, 397 (2013).
- [6] K. Valset, P.H.M. Böttger, J. Taftø, T.G. Finstad. J. Appl. Phys., **111** (2), 023 703 (2012).
- [7] M. Telkes. J. Appl. Phys., **25**, 765 (1954).
- [8] Е.Д. Девяткова, Ю.П. Маслаковец, Д.С. Стельбанс. ЖТФ, **XXII** (1), 129 (1952).
- [9] N.L. Kostur, V.I. Psarev. Izvestiya VUZ. Fizika, **10** (2), 39 (1967).
- [10] X. Song, P.H.M. Böttger, O.B. Karlsen, T.G. Finstad, J. Taftø. Phys. Scripta, **148**, 014 001 (2012).
- [11] P.H.M. Böttger, G.S. Pomrehn, G.J. Snyder, T.G. Finstad. Phys. Status Solidi A, **208** (12), 2753 (2011).
- [12] Powder Diffraction File. Alphabetical index. Inorganic Phases, International Center for Powder Diffraction Data, 1989.
- [13] N.J. Parada, G.W. Pratt. Phys. Rev. Lett., **22**, 180 (1969).
- [14] Б.А. Волков, Л.А. Панкратов. ЖЭТФ, **88**, 280 (1985).
- [15] D. Minić, D. Manasijević, N. Talijan, Ž. Živković, D. Živković, M. Premović. J. Alloys Comp., **517**, 31 (2012).
- [16] *Smithells Metals Reference Book, 8th edition*, ed. by W.F. Gale, T.C. Totemeier (Elsevier, Amsterdam, 2004).

Редактор Т.А. Полянская

Doping and the defect formation in thermoelectric ZnSb with the copper impurity

*L.V. Prokofieva, P.P. Konstantionov, A.A. Shabaldin,
D.A. Pshenai-Severin, A.T. Burkov, M.I. Fedorov*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The Hall coefficient, thermopower and electric conductivity were measured under the thermocycling conditions 300–720–300 K in ZnSb:Cu and ZnSb:CuSb with the copper concentration up to 0.6 at.%. It was shown that the material properties were determined by the presence of two temperature regions with different characters of the Hall concentration temperature dependences and the scattering mechanisms of charge carriers. The temperature dependencies were noticeably more complex, when during cooling the temperature hysteresis appeared, that brought additional peculiarities into the change of material properties. Two mentioned doping regions (with the temperature range of 300–500 K and maximum hole concentration of $2.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and with the temperatures higher than 500 K and maximum concentration of $7.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) are characterized by the hole scattering on both acoustic phonons and ionized impurities with the relative contribution of the latter appreciably dependent on the composition of the doping additives, the temperature and the course of its change; the cooling of the samples down to 77 K leads to the strong decrease of the Hall mobility, that disappeared only at about 650 K. The interconnected doping processes and the processes of defect formation with subsequent transformation of the defect, that occupy the neutral positions, were associated with the changes of the microstructure of the samples.