

# Термоэлектрическая эффективность интерметаллида ZnSb

© М.И. Федоров\*<sup>†</sup>, Л.В. Прокофьева\*, Ю.И. Равич\*, П.П. Константинов\*,  
Д.А. Пшенин-Северин\*, А.А. Шабалдин\*

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

<sup>†</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

• Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 июля 2013 г. Принята к печати 19 августа 2013 г.)

## 1. Введение

Соединение ZnSb известно еще со времен, когда Зеебек открыл термоэлектрический эффект и составил термоэлектрический ряд, крайними членами которого были ZnSb (*p*-тип) и PbS (*n*-тип). ZnSb обладает полупроводниковыми свойствами, но в то же время имеет свойства металлического сплава и по механической прочности, термической и химической устойчивости выгодно отличается от полупроводниковых материалов. Наиболее широко в СССР он использовался (совместно с константаном) в 50-е годы, когда было налажено производство термобатарей для питания устройств радиосвязи [1]. Однако с созданием материалов на основе (BiSb)<sub>2</sub>(TeSe)<sub>3</sub> интерес к ZnSb был потерян. Сейчас ситуация изменилась: теллур стал дефицитным и дорогим, не устраивает его токсичность, да и технологическая сложность производства как самих материалов, так и термобатарей ограничивает рамки их практического использования. Кроме того, появился перспективный материал *n*-типа на основе Mg<sub>2</sub>(SnSi), который в сочетании с ZnSb может составить перспективную пару для разработки термоэлектрических модулей разного назначения. Все это объясняет тот заметный интерес в мире, который появился к этому материалу в последние годы [2–5].

## 2. Приготовление образцов

В данной работе мы намеревались получить общие представления о ZnSb и его возможностях. Были приняты во внимание ранее полученные результаты [1] и сделана попытка их дальнейшего развития. В качестве акцепторных примесей использовались элементы I (медь, серебро, натрий) и IV групп (германий, олово и свинец). Для снижения фоновой теплопроводности в ряде случаев применяли дополнительную изовалентную примесь Cd в концентрации 3–5 ат%. В первой серии образцов (см. таблицу) примесь вводилась в виде избыточной компоненты в количестве не более 2 ат%. Исключением был образец 2 с составом

Zn<sub>0.995</sub>Na<sub>0.005</sub>Sb, атомы Na замещали 0.5% атомов Zn. Образцы 3–7 содержали одну из примесей IV группы в сочетании с малой добавкой Cu. В [1] отмечалось, что дополнительное введение Cu в ZnSb:Pb улучшает его термоэлектрические параметры, поэтому использование двойного легирования в наших первых экспериментах представлялось целесообразным. Это позволило не только оценить реальные значения термоэлектрической эффективности *ZT*, но и выделить факторы, которые следует принимать во внимание при дальнейшей работе с данным веществом.

Образцы готовились обычным горячим прессованием измельченного в порошок слитка, просеянного через сито с размером ячейки 0.5 мм, на воздухе при температуре 400°C с последующим отжигом при 450°C в течение 100 ч. При 300 К в образце 2 с минимальной холловской концентрацией подвижность  $\mu$  составляла  $\sim 285 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , теплопроводность  $\kappa$  2.2 (Вт/м·К), в образце 7 с наибольшей концентрацией дырок подвижность падала до  $100 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , а теплопроводность — до 1.65 (Вт/м·К).

## 3. Результаты исследования кинетических коэффициентов

На образцах 3–7 были измерены коэффициенты термоэдс, электро- и теплопроводности в температурном диапазоне 85–700 К. Первое, что было отмечено: при нагревании образца от 85 К начальные значения электропроводности при комнатной температуре не воспроизводятся, а оказываются заметно ниже. Сравнение с результатами для второго, аналогичного образца, использованного для измерений от 300 К и выше, показало, что указанное влияние пониженных температур сохраняется и при более высоких температурах.

Второй отмеченный эффект связан с воздействием высоких температур: после нагревания до  $T_{\text{max}} \geq 700 \text{ К}$  охлаждение образца до комнатной температуры не возвращает его параметрам начальные значения — термоэдс оказывается ниже, а электропроводность выше, различия тем больше, чем выше  $T_{\text{max}}$ . С учетом негативного влияния низких температур при дальнейших исследо-

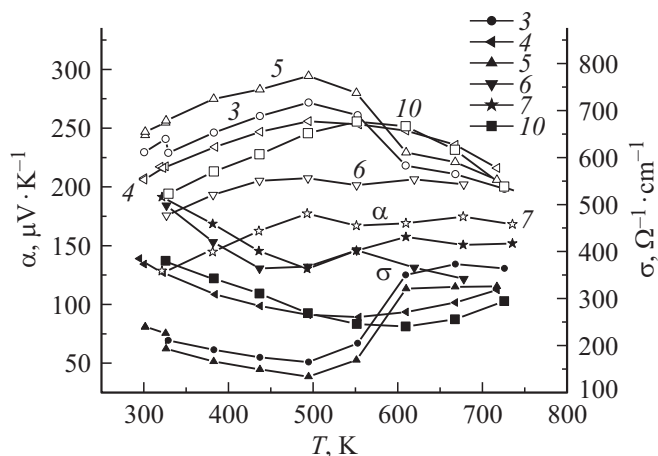
<sup>†</sup> E-mail: m.fedorov@mail.ioffe.ru

Состав и холловская концентрация дырок в исследованных образцах

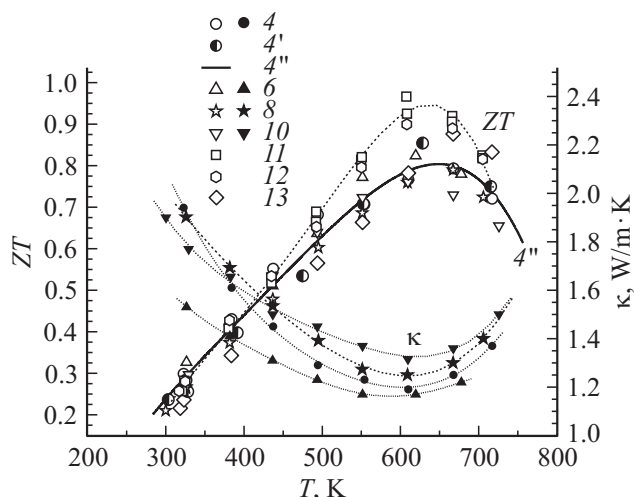
| № образца        | Добавка Cd, $x$ ,<br>$Zn_{1-x}Cd_xSb$ | Акцепторная добавка<br>$P_H \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ | Холловская<br>концентрация дырок (77 K) |
|------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1                | —                                     | —                                                          | 1.4                                     |
| 2                | —                                     | 0.5 мол%NaSb                                               | 0.8                                     |
| 3                | —                                     | 2 ат%Sn + 0.15 ат%Cu                                       | 6.3                                     |
| 4                | —                                     | 2 ат%Pb + 0.15 ат%Cu                                       | 9.2                                     |
| 5                | 0.05                                  | 2 ат%Sn + 0.15 ат%Cu                                       | 4.75                                    |
| 6                | „-----“                               | 2 ат%Pb + 0.15 ат%Cu                                       | 16.4                                    |
| 7                | „-----“                               | 1 ат%Ge + 0.15 ат%Cu                                       | 27.4                                    |
| 8                | —                                     | 0.5 ат%Ge                                                  | 11.7                                    |
| 9                | 0.03                                  | 0.3 ат%Ge                                                  | 11.1                                    |
| 10 <sub>I</sub>  | —                                     | 2.5 мол%ZnSn                                               | 11.3                                    |
| 10 <sub>II</sub> | —                                     | „-----“                                                    | 8.9                                     |
| 11               | 0.03                                  | 2 ат%Sn + 0.15 ат%Ag                                       | 11.8                                    |
| 12               | 0.03                                  | 0.1 ат%Ge + 1.4 ат%Sn +<br>+0.5 ат%Pb + 0.15 ат%Ag         | 15.2 (306 K)                            |
| 13               | 0.03                                  | 0.6 ат%Sn + 0.15 ат%Ag                                     | 19.1 (306 K)                            |
| 14               | —                                     | 0.6 ат%Cu                                                  | 25 (311 K)                              |

ваниях термоэлектрической эффективности температура образцов не опускалась ниже 300 K.

Теперь о главном результате — особенностях температурного поведения термоэлектрических свойств ZnSb при совместном действии примесей I и IV групп. На рис. 1 представлены температурные зависимости термоэдс  $\alpha$  и электропроводности  $\sigma$  для образцов ZnSb с разными легирующими добавками. Экспериментальные данные образуют два семейства кривых (для  $\alpha$  и для  $\sigma$ ), которые позволяют заключить, что основной эффект, определяющий необычное поведение указанных параметров в области повышенных температур, не зависит от состава примесей, состав определяет лишь количественные характеристики кривых. Эффект этот,



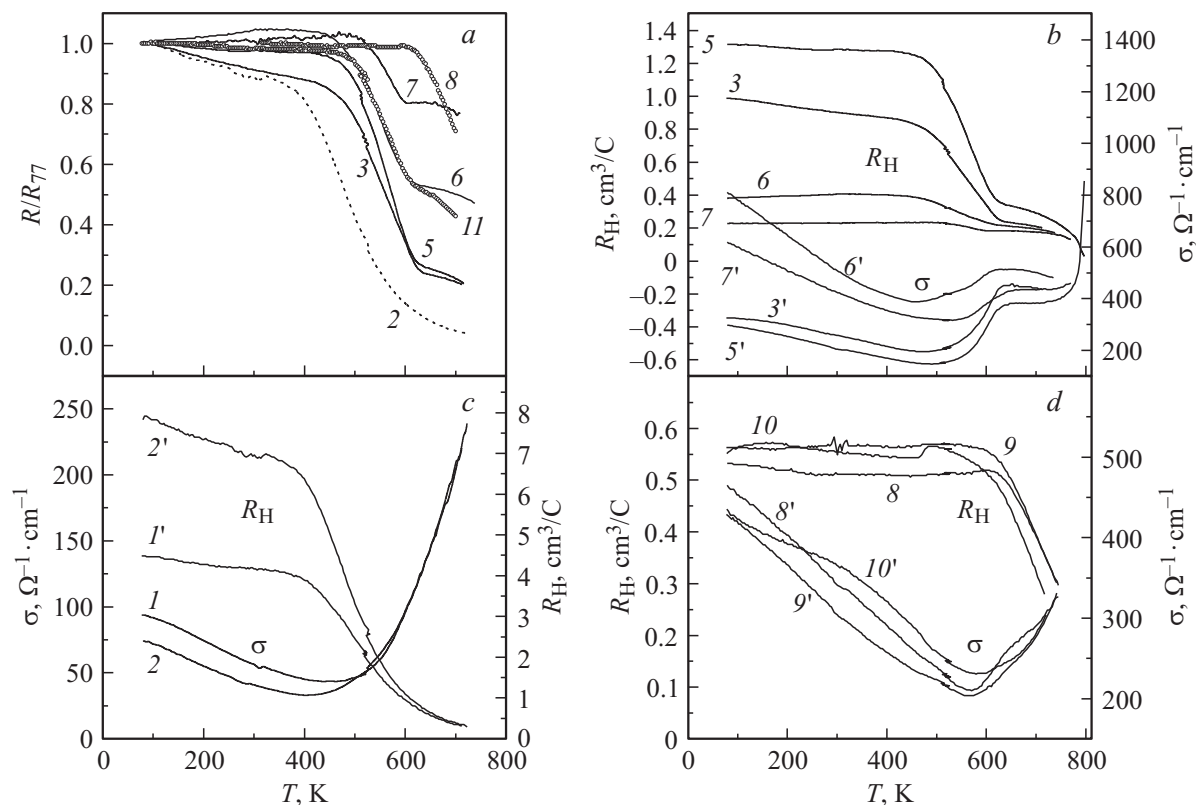
**Рис. 1.** Температурные зависимости коэффициентов термоэдс и электропроводности для ZnSb, легированного элементами I (медь) и IV (олово, свинец, германий) групп. Номера кривых на всех рисунках соответствуют номерам образцов в таблице.



**Рис. 2.** Температурные зависимости термоэлектрической эффективности и теплопроводности легированных образцов ZnSb. Образец 4 использовался для двух последовательных измерений 4 и 4', 4'' — среднее значение эффективности ZT.

скорее всего, связан с ростом концентрации носителей заряда, наиболее заметно его влияние в образцах с примесью Sn (3 и 5), имеющих более низкий уровень легирования.

Из представленного набора потенциальных термоэлектриков наибольший интерес представляли образцы 4 и 6, поскольку их коэффициент термоэдс в меньшей степени, чем у остальных образцов, отличался от оптимального значения  $\sim 200$  мкВ/К (207 и 185 мкВ/К при 300 K). На рис. 2 представлены теплопроводность и термоэлектрическая эффективность этих образцов как функции температуры. Эффективность их одинакова,



**Рис. 3.** Температурные зависимости: *a* — коэффициента Холла в относительных единицах для ZnSb в зависимости от легирования; *b* — коэффициентов Холла и электропроводности для ZnSb, легированного примесями I + IV групп; *c* — электропроводности и коэффициента Холла для слаболегированного ZnSb; *d* — коэффициентов Холла и электропроводности для ZnSb, легированного элементами IV группы.

максимальное значение  $ZT$  не ниже 0.8 при 600 К и уменьшается лишь на 10% в диапазоне 575–725 К благодаря сохранению оптимальных значений параметров. Однако если учесть гистерезис в свойствах образцов, то оказывается, что в образце 6 после температурных измерений концентрация дырок выходит за пределы оптимальных значений, термоэлектрическая эффективность понижается, в то время как в образце 4 этого не происходит, поскольку начальная концентрация в нем, в отличие от образца 6, находится вблизи нижней границы оптимального диапазона, и ее рост не является критическим. Это подтверждает повторное измерение свойств на том же образце, с учетом этих результатов построена кривая 4' и средняя кривая для двух последовательных экспериментов 4''. Аналогичная кривая для образца 6 окажется ниже,  $\alpha_{300}$  после первого температурного хода уменьшается с 185 до 151 мкВ/К, поэтому значения  $ZT$  для второго хода  $T$  будут ниже приведенных на рисунке. Этот момент надо принимать во внимание при оценке перспективности практического использования материалов.

Для подтверждения, что плотность дырок не является постоянной величиной в области примесной проводимости, на всех образцах были проведены температурные измерения коэффициентов Холла и электропроводности

(рис. 3, *a–c*). Результаты показали, что в диапазоне 500–600 К коэффициент Холла в легированных образцах заметно уменьшается, затем эффект ослабевает и только после 750 К возрастает вновь, но уже за счет генерации собственных носителей заряда. В слаболегированных образцах 1 и 2 коэффициент Холла начинает быстро падать, начиная с температур порядка 400 К, и падение продолжается до самых высоких температур с монотонно убывающей скоростью.

Отмеченная область падения  $R_H$  становится менее заметной при увеличении исходной концентрации дырок. Наиболее крутое падение  $R_H$  наблюдается в образцах 3 и 5, содержащих Sn; в образцах 4 и 6 с Pb область изменения  $R_H$  расширяется и теряет четкие границы. Эти различия отражаются и на температурных кривых термоэда и электропроводности для образцов 3 и 4, представленных на рис. 1.

Поскольку исследованные образцы содержали две легирующие примеси, важно было разделить их роли в создании свободных дырок. С этой целью была приготовлена вторая серия легированных образцов (8–10), которые содержали лишь примесь IV группы, введенную в виде малой добавки одного избыточного элемента (Ge) или бинарной добавки ZnSn, когда для атомов олова создавалась возможность занимать определенные

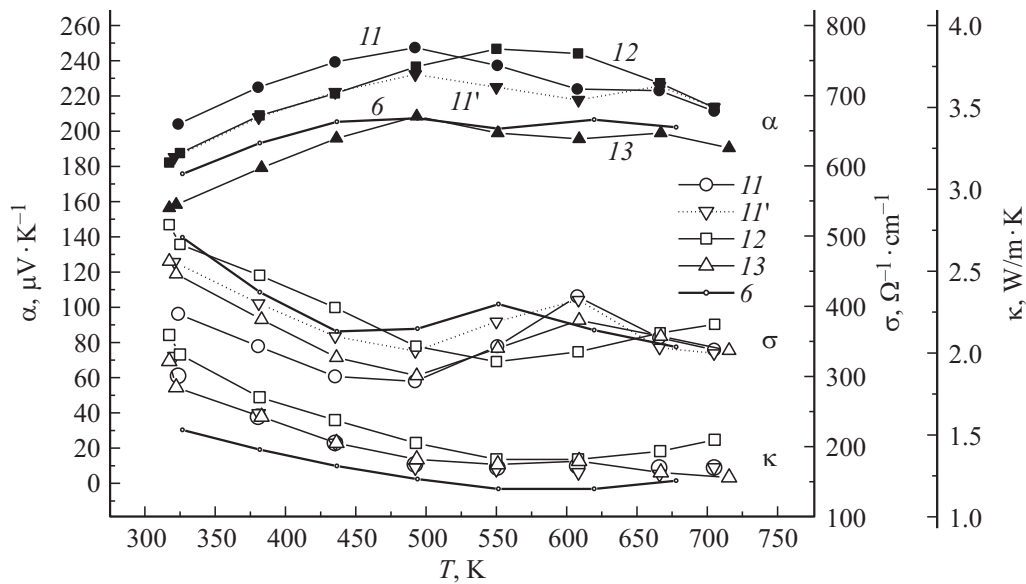


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов термоэдс, электро- и теплопроводности для ZnSb, легированного примесями IV группы совместно с Ag.

структурные позиции в решетке. Выполненные на всех образцах измерения эффекта Холла показали, что такой температурный рост холловской концентрации, какой был обнаружен ранее при двойном легировании, у образцов, не содержащих меди, отсутствует (рис. 3, *d*). Однако хорошо виден другой подобный эффект — заметное уменьшение коэффициента Холла, сопровождающееся увеличением электропроводности, но уже в диапазоне температур  $T \geq 600$  К. Если обратить внимание на кривые на рис. 3, *a*, то можно видеть, что отмеченный рост холловской концентрации имеет место во всех образцах; из данных для образца 5 на рис. 3, *b* следует, что этот эффект предваряет генерацию собственных носителей заряда.

В термоэлектрическом плане образцы 8–10 не улучшили первых результатов (рис. 2), поскольку дополнительный рост концентрации дырок происходит лишь на краю рабочего диапазона, и он невелик в сравнении с эффектом для образца 6, имеющего исходную плотность дырок того же порядка (рис. 3, *a*). По этой причине электропроводность образцов 8–10 при высоких  $T$  оказывается ниже, чем в ZnSb с двойной легирующей добавкой, — соответствующие данные для образца 10 представлены на рис. 1. Что касается влияния температурного гистерезиса, то в интервале 300–700 К оно столь незначительно, что можно не принимать во внимание. Достаточно указать значения  $\alpha$  и  $\sigma$  для образца 8 при  $T \approx 324$  К: 197.3 мкВ/К и  $378 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  при нагревании и соответственно 195.3 и 401 при охлаждении.

Учитывая, что совместное действие меди и элементов IV группы как акцепторных примесей для ZnSb в термоэлектрическом отношении оказывается благо-

приятным, мы продолжили исследования на третьей серии образцов, в которых вместо Cu использовали такую же добавку Ag. Состав и термоэлектрические свойства приведены в таблице и на рис. 4. Сопоставляя экспериментальные данные для образцов 6 и 11, 13<sup>1</sup>, можно заключить, что замена меди на серебро сохраняет эффект дополнительного легирования при температурах  $T \geq 500$  К, определяющего специфику температурного поведения кинетических коэффициентов при наличии в ZnSb элементов I и IV групп. Как и в образце 6, термоэдс образцов 11 и 13 при  $T > 500$  К испытывает слабые колебания относительно некоторого значения, лежащего в диапазоне значений  $215 \pm 15$  мкВ/К, электропроводность имеет участок роста. Сравнение данных показывает, что и  $\alpha$ , и  $\sigma$  образца 11 при высоких  $T$  имеют самые высокие значения, поэтому его термоэлектрическая эффективность  $ZT$  в диапазоне 500–720 К оказывается наибольшей с максимумом 0.94 при 635 К (рис. 2).

Рост концентрации дырок при температурах 500–650 К в образце 11 имеет тот же порядок величины, что и в образце 6 (рис. 3, *a*); в образце 12, возможно, благодаря сложному составу акцепторной добавки, куда входит и Pb, концентрация растет с температурой медленнее, это приводит к более плавным зависимостям термоэлектрических свойств от температуры. Ранее аналогичный характер температурного изменения свойств был отмечен для ZnSb(Pb + Cu). Сохранение оптимального уровня легирования обеспечивает реализацию и в образце 12 максимально высоких значений  $ZT$ , указанных выше (рис. 2).

<sup>1</sup> В процессе исследований температура всех указанных образцов не опускалась ниже комнатного значения.

#### 4. Обсуждение экспериментальных результатов

Теперь известно, что характерное для ZnSb с двойным набором акцепторных примесей падение  $R_H$  в диапазоне 500–600 К связано с присутствием элемента I группы. Благодаря этому эффекту концентрация дырок остается оптимальной в широкой области температур. Экспериментальные результаты дают основание полагать, что при введении примеси этой группы в энергетической щели возникают акцепторные уровни. При двойном легировании, когда благодаря присутствию примесей IV группы дырки в достаточно большой концентрации изначально присутствуют в образцах и уровень химического потенциала лежит в валентной зоне, непосредственное влияние этих состояний появляется при высоких температурах, когда химический потенциал смещается вверх и интенсивность забросов электронов в акцепторные состояния с повышением  $T$  возрастает. При одинаковой концентрации атомов меди их влияние на холловскую концентрацию в образцах с меньшей  $R_H$  заметнее, поэтому в образцах 3 и 5 относительное изменение  $R_H/R_{77}$  в диапазоне 500–600 К максимально, а в образце 7 минимально (рис. 3, а).

Вопросы возникли, когда приготовили образец ZnSb, легированный только медью в концентрации 0,6 ат% (14). Оказалось, что вблизи комнатной температуры плотность дырок равна  $2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при  $\sigma = 780 \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$  и  $\alpha = 125 \text{ мкВ/К}$ ; коэффициент Холла с повышением  $T$  понижается с переменной скоростью и к 710 К уменьшается в  $\sim 3$  раза, после чего  $R_H$  стабилизируется, а  $\sigma$  начинает падать. Оставаясь в рамках прежнего подхода, можно заключить, что при сильном легировании медью образуется примесная полоса: каждый атом меди, занявший в решетке вакансию Zn, отдает единственный  $s$ -электрон на связь с сурьмой и создает в валентной зоне одну дырку, образуя при этом свободный уровень и примесной полосе.<sup>2</sup> На основании имеющихся экспериментальных данных по эффекту Холла и электропроводности в диапазоне 311–720 К можно предполагать, что при низких температурах центр примесной полосы с максимальной плотностью состояний находится в запрещенной зоне, а „хвост“ плотности состояний уходит в валентную зону и, возможно, опускается даже ниже уровня Ферми, заполняя некую малую часть состояний электронами. С повышением температуры примесная полоса смещается в глубь валентной зоны, вызывая рост холловской концентрации дырок с немонотонно зависящей от  $T$  скоростью. Заполнение примесной полосы приводит к образованию гибридного

<sup>2</sup> На деле, уровень с двумя состояниями формирует вакансия Zn: два соседних атома Cu комперсируют действие одной вакансии, а вторая при этом создает две свободные дырки. Вакансия Zn участвует в формировании локализованных состояний и в случае, когда акцепторной примесью является элемент IV группы, соответствующий атом занимает узел в подрешетке сурьмы. Отличие в том, что разная природа примесных атомов в соседстве с вакансией Zn влияет на энергетическое положение и, вероятно, на форму примесной полосы.

энергетического спектра носителей заряда. В валентной зоне в окрестности уровня Ферми появляется область энергии с повышенной плотностью состояний.

Близкая ситуация наблюдалась в [6] при исследовании энергетического спектра дырок в сильно легированном соединении GeTe. Ясно одно, что при рассмотрении свойств образцов ZnSb с плотностью носителей заряда не ниже  $(1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  необходимо брать в расчет особенности, которые привносит в теорию сильное легирование полупроводников, и с такого рода позиций подходить к обсуждению экспериментальных данных.

#### 5. Заключение

1. Обнаружены два эффекта дополнительного роста холловской концентрации в области несобственной проводимости, определяющие особенности термоэлектрических свойств ZnSb, легированного элементами I (медь, серебро) и IV (свинец, олово, германий) групп. Первый эффект относится к диапазону 500–600 К и наблюдается в образцах с совместным действием примесей указанных групп. Обеспечивает его малая добавка элемента I группы.

Второй эффект появляется в легированных образцах, содержащих элемент IV группы, при температуре  $T \sim 600 \text{ К}$  независимо от полного состава акцепторной добавки и величины исходной концентрации дырок. Рост концентрации дырок в образцах предвещает генерацию собственных носителей заряда и может быть связан с присутствием локализованных состояний в запрещенном зазоре вблизи дна зоны проводимости.

При интерпретации экспериментальных данных необходимо принимать во внимание, что исследованные образцы с акцепторными добавками относятся к сильно легированным полупроводникам, учет этого обстоятельства должен найти отражение в теоретическом подходе к экспериментальным данным. Предварительные результаты, полученные для образца ZnSb(0,6 ат%Cu), позволяют полагать, что примесные состояния при повышенных температурах находятся в той же области энергий, что и зонные. При взаимодействии примесных и зонных состояний возможно образование гибридного энергетического спектра носителей заряда. В отличие от обычных сильно легированных полупроводников, в обсуждаемых материалах гибридные состояния не сливаются с валентной зоной полностью, образуя единую разрешенную зону, мало отличающуюся от валентной зоны слабо легированного полупроводника, а приводят к немонотонной энергетической зависимости плотности состояний в зоне. Вероятно, с такого рода позиций надо подходить к обсуждению экспериментальных данных, полученных для легированного соединения ZnSb.

2. Холловская концентрация в нелегированном образце ZnSb растет с температурой во всем исследованном

интервале температур от 77 до 700 К и в пределе достигает значений, характерных для легированных образцов. Скорость роста, слабая до температур порядка 300 К, существенно возрастает далее и достигает максимума при  $T \sim 375$  К, после чего монотонно снижается, не претерпевая резкого изменения, обычно связанного с генерацией собственных носителей заряда. Вероятно, эффект связан с активацией электронов из валентной зоны в примесные состояния собственных дефектов, при низких температурах локализованные в энергетической щели.

3. Сочетание акцепторных примесей разной химической природы позволяет получить материал с оптимальными значениями параметров в широком интервале температур за счет возрастания концентрации дырок в диапазоне 500–700 К. Для образцов ZnSb с внедрением примеси IV группы с малой добавкой Cu значение  $ZT$  не ниже 0.8 при 600 К и уменьшается лишь на 10% в диапазоне 575–725 К. Для таких же образцов с малой добавкой Ag оно превышает 0.9 при 635 К.

Работа поддержана проектом РФФИ 12-08-01051-а.

## Список литературы

- [1] В.С. Даниель-Бек, Н.С. Рогинская. *Термоэлектрогенераторы* (М., Гос. изд-во лит. по вопр. связи и радио, 1961).
- [2] X. Song, P.H.M. Böttger, O.B. Karlsen, T.G. Finstad, J. Taftø. *Physica Scripta*, **T148**, 014 001 (2012).
- [3] K. Valset, P.H.M. Böttger, J. Taftø, T.G. Finstad. *J. Appl. Phys.*, **111** (2).
- [4] P.H.M. Böttger, G.S. Pomrehn, G.J. Snyder, T.G. Finstad. *Phys. Status Solidi A*, **208** (12), 2753 (2011).
- [5] C. Okamura, T. Ueda, K. Hasezaki. *J. Jpn. Inst. Metals*, **74** (9), 547 (2010).
- [6] Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, Д.А. Пшеннай-Северин, П.П. Константинов, А. Шабалдин. *ФТП*, **46**, 889 (2012).

Редактор Т.А. Полянская

## Thermoelectric efficiency of intermetallide ZnSb

M.I. Fedorov<sup>\*+</sup>, L.V. Prokofieva<sup>\*</sup>, Yu.I. Ravich<sup>•</sup>,  
D.A. Pshenay-Severin<sup>\*•</sup>, P.P. Konstantinov<sup>\*</sup>,  
A.A. Shabal'din<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia  
<sup>+</sup> St. Petersburg National University  
of Informatic Technology, Mechanik and Optic,  
197101 St. Petersburg, Russia  
197101 St. Petersburg, Russia  
<sup>•</sup> St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** In the intermetallic semiconductor ZnSb two effects of additional increase of Hall concentration were revealed when it was doped with elements of I (copper, silver) and IV (lead, tin, germanium) groups. The first one was observed in the temperature range of 500–600 K in the samples doped with impurities of both mentioned groups. Extra doping was provided with small addition of the element of I group that can be accompanied by the formation of acceptor states inside the band gap, the filling of which becomes efficient at high temperatures. The second effect emerges in the doped samples at the temperature about 600 K independently of a composition of acceptor addition and of a magnitude of hole concentration; in undoped sample it starts at about 400 K. This effect precedes intrinsic carrier generation. It is possible that intrinsic defects of the material can form localized states near the conduction band bottom inside the band gap. Using double doping, the materials with optimal thermoelectric properties in the wide temperature range were obtained. For the samples with small Cu concentration the thermoelectric efficiency  $ZT$  was not smaller than 0.8 at 600 K and decreased only by 10% in the range of 575–725 K. In the samples doped with Ag it was greater than 0.9 at 635 K.