

Примесь олова в термоэлектрике ZnSb: генерация и компенсация носителей заряда

© Л.В. Прокофьева, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин

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

E-mail: lprokofieva496@gmail.com

(Получена 26 ноября 2015 г. Принята к печати 3 декабря 2015 г.)

Метод измерения коэффициентов Холла и электропроводности в режиме термоциклов использован для исследования влияния примеси Sn на микроструктуру и свойства прессованных образцов ZnSb. Олово вводилось как избыточный компонент (0.1 и 0.2 ат%) и как примесь замещения атомов Zn и Sb в концентрации (2–2.5 ат%). Температурные зависимости параметров слабо легированных образцов обнаруживают принципиальное сходство с аналогичными кривыми для ZnSb с 0.1 ат% Cu. Наибольшая холловская концентрация $1.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ при 300 К получена при введении 0.1 ат% Sn, безразмерная термоэлектрическая эффективность имеет максимальное значение 0.85 при 660 К. Экспериментальные результаты обсуждаются в предположении двух механизмов легирования, эффективных в разных диапазонах температур, с определяющей ролью вакансий цинка как акцепторных центров.

В двух образцах ZnSb с добавками SbSb и ZnSn обнаружен эффект компенсации носителей заряда. Его проявление зависит от температуры и сильно различается вследствие разного легирования образцов. Как и в *p*-материалах $A^{IV}B^{VI}$ с малым содержанием Sb, компенсация дырок может быть связана с перезарядкой атомов $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$, рассматриваются виды компенсирующих комплексов.

1. Введение

Как показано в [1], влияние примеси Cu на концентрацию дырок и их рассеяние в ZnSb определяется локализацией примесных атомов в решетке, в зависимости от того, в какой из подрешеток соединения атомы меди занимают узлы, доминируют эффекты либо генерации носителей заряда, либо их сильного рассеяния. Представляется, что положение Sn в таблице Менделеева не исключает возможности его локализации как в вакансиях сурьмы, так и в вакансиях цинка, в последнем случае в силу обычного для данного атома зарядового состояния +2 ожидать стандартного акцепторного легирования бинарных полупроводников не приходится. А насколько оно вероятно при размещении Sn в вакансиях Sb, могут ли атомы Sn создать в этом случае достаточно сильную химическую связь с собственными атомами материала? Опыт не дает положительного ответа, но окончательно решать вопрос должен эксперимент.

Интерес к свойствам ZnSb с добавкой Sn появился давно и не пропадает до сих пор [2–4], тем не менее ясности в механизме влияния примеси олова на свойства ZnSb еще нет. Мы начали интересоваться этим вопросом после того, как учли результаты предыдущих исследований этого термоэлектрика и на образцах ZnSb, содержащих две примеси — элементы I и IV групп, — получили достаточно высокую термоэлектрическую эффективность *ZT* [5]. Встал вопрос, какой элемент вносит основной вклад в этот результат. Тогда-то и был исследован первый образец ZnSb, легированный оловом ($\text{ZnSn}_x\text{Sb}_{1-x}$, $x = 0.025$). Несмотря на более скромную роль в повышении термоэлектрической эффективности по сравнению с Cu или Ag, Sn в сочетании с Zn в указанном образце приводит к особенностям в свойствах,

которые явно заслуживают внимания: создает необходимую начальную концентрацию дырок с подвижностью μ на уровне максимальных значений для легированного ZnSb, не показывает температурного гистерезиса в примесном рассеянии дырок в диапазоне 300–700–300 К, но оказывается чувствительным к охлаждению до 77 К, негативное влияние которого снижает подвижность в диапазоне 77–600 К и пропадает лишь при дальнейшем нагревании образца. Эти результаты явились основанием для расширения экспериментальной базы с включением в нее результатов измерений кинетических эффектов для Sn-содержащих образцов ZnSb в зависимости от температуры, концентрации примеси и способа ее введения (внедрение и два вида замещения).

2. Результаты экспериментального исследования

Использованные образцы приготовлены по технологии [5]: синтез из элементов при 973 К, прессование при температуре 633–653 К и давлении 4 т/см^2 , отжиг при 723 К в течение 3 сут. Измерения коэффициента Холла R_H и электропроводности σ проведены в циклах — нагревание и последующее охлаждение — с диапазоном температур 300–700–300 или 300–77–300–700–300 К. На каждом образце выполнено несколько циклов, это дает сведения о происходящих структурных изменениях в материале и их влиянии на свойства. На образце, наиболее перспективном для термоэлектрических приложений, измерены термоэлектрические параметры и определена термоэлектрическая эффективность *ZT* в интервале 300–705 К. В таблице приведены данные о составе исследованных образцов и

Состав и свойства образцов при комнатной температуре

Номер образца	Примесь, ат%	Холловская концентрация P_H , 10^{18} см^{-3}	Термоэдс S , мкВ/К	Электропроводность σ , $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
1	Sn, 0.1	13.9	169	455
2	Sn, 0.2	10.9	194	314
3	Sn, 2	10.5	196	377
4	ZnSn, 2.5	10.4	188	398
5	SnSb, 2	4.24	218	149
6	Cu, 0.1	17	158	770
7	Нелегированная	1.32	305	110

их свойствах при 300 К. Кроме образцов с оловом, для сравнения использовался ZnSb с малой добавкой Cu.

Рассмотрим основные особенности экспериментальных кривых $R_H(T)$ для первой серии образцов, легирование которых проводилось путем введения в шихту Sn как сверхстехиометрической добавки 0.1 и 0.2 ат.%, образцы #1, 2. Первый результат, на который следует обратить внимание, — одинаковый характер поведения R_H с температурой в слабо легированных образцах ZnSb с добавками различных примесей — Sn и Cu (рис. 1). Сходство прежде всего состоит в том, что нагревание в диапазоне 400–550 К при указанном легировании вызывает заметное падение коэффициента Холла с температурой, затем в зависимости от состава добавки этот эффект уменьшается или пропадает вообще, и лишь в диапазоне еще более высоких температур значительное уменьшение R_H с T появляется вновь. При охлаждении холловская концентрация не возвращается к исходным значениям, а сохраняет более высокие значения, указывая, что релаксация структурных изменений, вызванных нагреванием, за время эксперимента закончиться не успевает, необходима более длительная выдержка при комнатной температуре либо определенный низкотемпературный отжиг. Не удивительно, что этот эффект

при легировании Sn значительно сильнее, особенно в образце с большей добавкой примеси. Температурное поведение электропроводности в этих образцах отражает детали в изменении $R_H(T)$, подтверждая, что плотность дырок сложным образом меняется с температурой и направлением ее изменения в цикле.

В образцах с примесями I группы появление области роста холловской концентрации P_H при указанных температурах было обнаружено и обсуждалось ранее [5], при этом ограничения на концентрацию примеси не накладывалось; что касается примеси олова, то при исследованных прежде добавках не ниже 2 ат% о существовании эффекта падения R_H с температурой, связанного, как и в ZnSb : Cu, непосредственно с атомами примеси, речи не было [6].

Отметим еще одну особенность в поведении коэффициента Холла в указанных выше образцах — усложнение гистерезиса в кривых $R_H(T)$: появление ограниченной температурной области, в которой относительное положение кривых нагрева и охлаждения изменяется на обратное. Экспериментальный факт пересечения прямой и обратной ветвей температурной кривой коэффициента Холла был замечен ранее, но объяснения не получил. Сейчас он обнаружен снова, но главное — в более удивительной форме: названные кривые в цикле пересекаются более чем один раз. На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициента Холла в образце #1 для двух последовательных циклов II и III, последний включает предварительное охлаждение образца от комнатных температур до 77 К. Экспериментальные данные для циклов различаются. Охлаждение до 77 К приводит к понижению коэффициента Холла при всех температурах, но с разным результатом для нагрева и охлаждения. В итоге в температурном цикле появляется область с обратным взаимным положением экспериментальных кривых. Как показывает рисунок, возникает это явление в пограничной области двух эффектов уменьшения R_H с температурой, когда среднетемпературное падение коэффициента Холла теряет свою эффективность, а высокотемпературное еще слишком мало. Поведение $R_H(T)$ при этих температурах становится в значительной степени зависимым от влияния дополнительных примесных атомов, появляющихся в

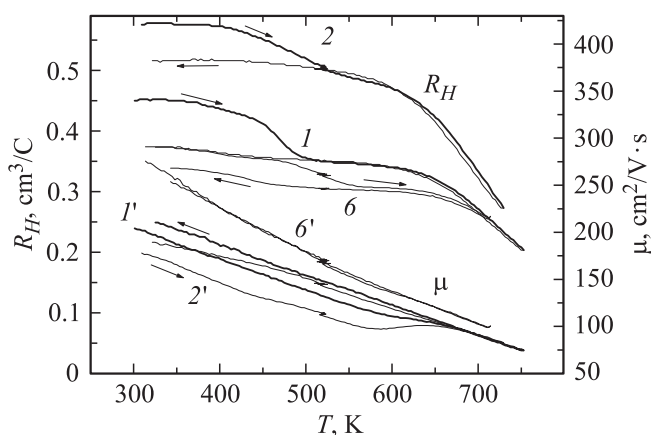


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла (1, 2, 6) и холловской подвижности (1', 2', 6') в образцах ZnSb, слабо легированных Sn и Cu. Цифры в обозначениях кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

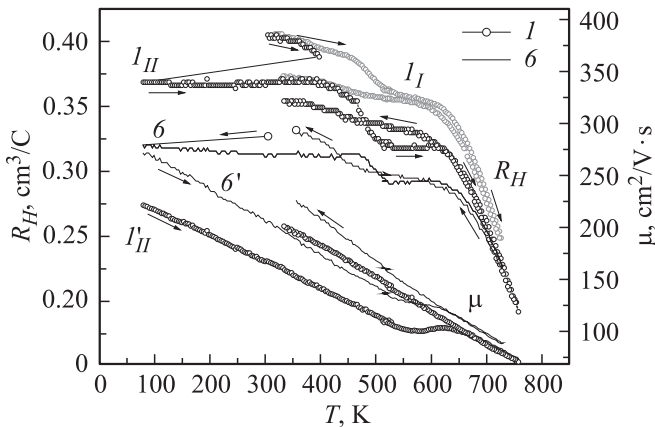


Рис. 2. Влияние глубокого охлаждения на поведение коэффициента Холла (I и 6) и холловской подвижности (I' и $6'$) в образцах ZnSb, слабо легированных Sn и Cu. Цифры в обозначениях кривых те же, что и на рис. 1; для коэффициента Холла в образце #1 приводятся данные для двух циклов I и II: кривые I_1 и I_{II} .

подрешетке Zn при трансформации антиструктурных дефектов Sn_{Sb} в вакансии Sb. При достаточной концентрации этих дефектов на зависимости $R_H(T)$ в аномальной области температур (области скачка на кривой $\mu(T)$) появляется плато, $R_H \cong \text{const}(T)$. В образце ZnSb с малым содержанием Cu, когда обсуждаемая особенность в поведении гистерезиса кривой $R_H(T)$ была обнаружена впервые [7], вместо плато на кривой нагревания появляется даже минимум, в результате прямая и обратная ветви кривой пересекаются трижды. Эти данные для образца #6 представлены на рис. 2. В общем случае положение выделенной области, ее протяженность и ширина зависят от величины холловской концентрации и состава легирующей добавки, одна из границ может быть четкой, а вторая — маскироваться участком с практически неразличимыми ветвями. В исследованных образцах обсуждаемая область по указанным параметрам различается.

Температурные зависимости подвижности (рис. 1) в образцах с Sn имеют вид, типичный для большинства образцов ZnSb : Cu, в которых гистерезис с более высокими значениями $\mu(T)$ при охлаждении появляется в результате скачка на кривой $\mu(T)$ при трансформации антиструктурных дефектов в вакансии Sb в диапазоне 580–650 К [1]. Сопоставление представленных данных показывает, что в образце #2 понижение уровня акцепторного легирования сопровождается повышением концентрации сильно рассеивающих дефектов в подрешетке сурьмы, поэтому подвижность ниже и скачок на кривой $\mu(T)$ больше, чем в образце #1, а выделенная область температур появляется уже в первом цикле измерений. Таким образом, дополнительные порции Sn в образце #2 распределяются по обоим подрешеткам образца. Большое сходство в свойствах образцов ZnSb с примесями Sn и Cu позволяет заключить, что в обоих

случаях акцепторное легирование связано с образованием вакансий в подрешетке Zn, к этому вопросу мы вернемся далее.

На основании полученных экспериментальных данных для образцов ZnSb с примесями разной химической природы можно заключить, что появление выделенных температур с указанными выше свойствами служит свидетельством того, что температурное поведение холловской концентрации непосредственно связано с присутствием примесных атомов и их разным участием в легировании при нагревании и охлаждении в обсуждаемом диапазоне температур.

Помимо рассмотренной, отмечаются ситуации, когда прямая и обратная ветви кривой $R_H(T)$ в циклах пересекаются только один раз, низкотемпературная граница исчезает, коэффициент Холла при охлаждении остается бóльшим по величине в широком диапазоне температур, по крайней мере до 300 К. Так ведет себя $R_H(T)$ в образце #3, в котором концентрация введенного Sn на порядок выше. Начальная плотность дырок при 300 К составляет $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, с каждым последующим циклом P_H немного понижается, в цикле IV ее величина составляет $7.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Так же ведут себя кривые $R_H(T)$ в образце #4, свойства этого образца мы рассмотрим детальнее.

Образцы #4, 5 близки по содержанию Sn, но при этом имеют принципиально разный состав полной легирующей добавки: в одном образце она включает дополнительные атомы Zn, в другом — атомы Sb, Zn_{1-x}Sn_xSb ($x = 0.025$) и ZnSb_{1-x}Sn_x ($x = 0.02$). Из таблицы видно, что Sn в комбинации с Sb дает и более низкую концентрацию дырок, и более низкую подвижность, поэтому можно ожидать, что и характер температурного изменения свойств данных образцов существенно различен.

Первые результаты исследования свойств образца #4 приведены в [5,6], теперь встают вопросы, насколько стабильно благоприятное сочетание параметров образца, полученное в первом цикле измерений, какие изменения

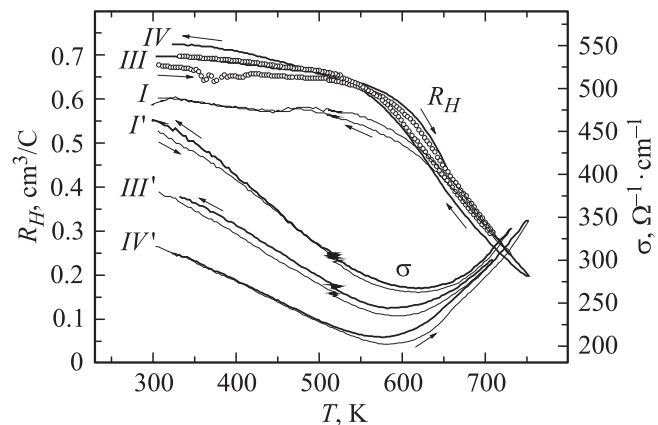


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов Холла и электропроводности в образце ZnSb_{1-x}Sn_x ($x = 0.025$) для циклов I, III, IV.

в свойствах вызывает дальнейшее термоциклирование. Измерения при 300–730–300 К были продолжены на том же образце в трех циклах, последний цикл (IV) проводился с разрывом во времени два года. На рис. 3 сопоставлены экспериментальные данные для циклов I, III и IV. Анализ их показал, что изменения в свойствах при термоциклировании происходят в одном направлении и прежде всего в диапазоне до ~ 670 К. Кривые $R_H(T)$ поднимаются вверх; прямая ветвь в цикле I поначалу совпадает с обратной, а в последующих циклах идет ниже; при температурах, близких к 500 К, ветви пересекаются, после чего температурное падение R_H усиливается, крутизна кривых меняется с температурой в зависимости от цикла. Рост крутизны прямых ветвей с температурой, после 600 К усиливающийся с циклами и потому особенно заметный в цикле IV, приводит к тому, что указанные ветви при $T \sim 660$ –670 К выходят практически на общую кривую $P_H \sim \exp(-\Delta E/kT)$ с величиной ΔE , возрастающей от 0.26 до 0.38 eV в диапазоне 670–725 К. Ход обратной ветви кривой $R_H(T)$ для цикла IV отражает большие изменения, которые происходят в холловской концентрации образца при нагревании до максимально высокой температуры, ее крутизна до $T \sim 400$ К имеет наибольшую величину, а соответствующие значения R_H вплоть до ~ 500 К остаются минимальными в сравнении с данными для остальных циклов. Совпадение значений $R_H(T)$ для нагревания и охлаждения означает, что процессы, которые обеспечивают рост концентрации при нагревании выше температуры пересечения ветвей, носят обратимый характер. А если при более низких температурах различие возникает вновь, значит, появляется дополнительный механизм, ответственный за поведение $R_H(T)$ при пониженных температурах. Поскольку при $T < 500$ К увеличение коэффициента Холла продолжается, можно полагать, что начинается низкотемпературная перестройка дефектов, при которой число акцепторов уменьшается, так что конечная плотность дырок при 300 К, как и в предыдущих циклах, становится ниже исходной. Значения электропроводности при охлаждении в циклах I–III выше, чем при нагревании, в цикле IV при $T < 500$ К различие между ветвями практически исчезает. Таким образом, влияние как термоциклирования, так и отжига образца при комнатной температуре на низкотемпературные значения холловской концентрации по сути одинаково, поэтому можно предположить, что причина повышения R_H одна и та же.

Полезную информацию для ее обсуждения дают экспериментальные данные по холловской подвижности. Сопоставление их со значениями μ для цикла I показывает, что наибольшее снижение μ наблюдается при температурах $T < 400$ К, в цикле IV эффект максимален; при дальнейшем нагревании в результате ослабления температурной зависимости μ отличие уменьшается, при некоторой температуре T оно доходит до минимума, в циклах II и III практически равно нулю, а затем возникает вновь, кривые $\mu(T)$ для всех циклов

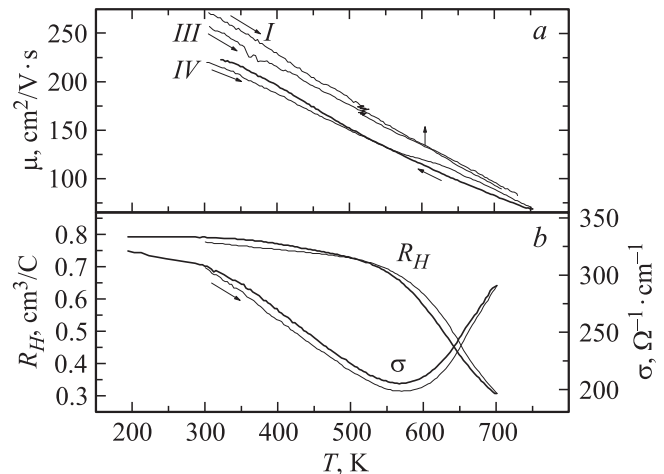


Рис. 4. *a* — холловская подвижность при нагревании в циклах I, III, IV и при охлаждении в цикле IV как функция температуры в образце $\text{ZnSb}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.025$). *b* — температурные зависимости коэффициента Холла и электропроводности для цикла V в образце $\text{ZnSb}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.025$).

становятся параллельными, немного отличаясь одна от другой (рис. 4, *a*). Отмеченная температура в цикле II близка к 700 К, как и в цикле I, все значения μ до этой T ложатся на одну прямую — область подъема μ отсутствует; в циклах III и IV указанная температура лежит в диапазоне 550–670 К с немонотонно изменяющейся зависимостью μ от T , нарушающей линейность хода исследуемых кривых; теперь значительное изменение поведения подвижности в образце распространяется на весь диапазон температур, и, поскольку характер этого изменения определяется температурой, можно заключить, что причиной наблюдаемых эффектов являются дефекты, которые в процессе температурного цикла перестраиваются, меняя при этом характер своего влияния на свойства образца. Очевидно, что эта перестройка не означает простого перехода атомов примеси из одной подрешетки в другую, поскольку не объясняет понижения холловской концентрации и одновременного роста рассеяния дырок. Оба эти факта вытекают из анализа исходных параметров образца в зависимости от циклов, о чем сообщалось выше, кроме того, они находят подтверждение в экспериментальных данных для каждого цикла, демонстрирующих уменьшение наклона кривой $\mu(T)$ при охлаждении ниже 400 К, на рис. 4, *a* это показано для цикла IV. Образующиеся при пониженных температурах комплексы, по-видимому, включают как примесные атомы, так и собственные атомы и дефекты, состав материала этому не противоречит, поскольку существует соединение ZnSnSb_2 [8], а рентгеновские данные фиксируют изменение параметров элементарной ячейки уже в начальном состоянии образца [5]. С повышением температуры комплексы распадаются, атомы, участвующие в их образовании, распределяются по возможным позициям в решетке. Появление харак-

терной температурной области с переходом подвижности на уровень более высоких значений говорит о том, что помимо дополнительных акцепторных центров, ответственных за усиление температурного роста R_H , образуются сильно рассеивающие антиструктурные дефекты в подрешетке Sb, поэтому рассеяние дырок при нагревании не ослабевает до тех пор, пока процесс аннигиляции этих дефектов не теряет своей интенсивности (до ~ 650 К). Происходящие изменения в структуре дефектов в этой области температур находят отражение в поведении R_H и σ : в кривых $R_H(T)$ и $\sigma(T)$ для цикла IV заметно изменяется крутизна, что приводит к локальному увеличению гистерезиса (рис. 3).

Изменение подвижности при охлаждении, а также знак и величина гистерезиса в зависимостях $\mu(T)$ в циклах тоже подчиняются определенной закономерности. Так, в цикле II при самых высоких T значения μ при охлаждении несколько ниже, чем при нагревании, при дальнейшем охлаждении они совпадают, а затем начинается гистерезис обратного знака, величина его растет с понижением температуры. В циклах III и IV эта картина последовательно смещается в сторону более низких температур, гистерезис при комнатных температурах по величине постепенно уменьшается, а при высоких температурах увеличивается. Из сопоставления данных для $R_H(T)$ и $\mu(T)$ следует, что при $T < 500$ К знаки гистерезиса у данных кривых во всех циклах совпадают: большим значениям R_H при охлаждении соответствуют более высокие μ , при этом надо заметить, что вклад в повышение подвижности обратной ветви $\mu(T)$ вносит также электропроводность, знак гистерезиса кривой $\sigma(T)$, соответствующий знаку, отмеченному выше, сохраняется при всех температурах вплоть до 300 К. Чтобы оценить, насколько чувствителен гистерезис исследованных кривых к температуре, на образце #4 был проведен дополнительный цикл V, в котором охлаждение продолжалось до $T < 300$ К. Полученные данные, представленные на рис. 4, b, наглядно показывают, что роль дефектов в рассеянии при $T < 300$ К резко возрастает. Снижение скорости охлаждения образца в диапазоне ниже 500 К позволит уточнить количественное соотношение ветвей кривых $\sigma(T)$ и $\mu(T)$.

Перед дальнейшими исследованиями встают естественные вопросы: какие изменения в свойствах последуют при продолжении тестирования данного образца? Не приведут ли наблюдаемые эффекты к формированию второй фазы с составом ZnSnSb₂ при увеличении содержания примесей?

А теперь о последних экспериментах данной работы, касающихся свойств второго сильно легированного образца с составом Zn_{0.98}Sn_{0.02}Sb (#5). Уже первые два цикла измерений показали, что их влияние на свойства образца #5 носит обратный характер — эффективность легирования с циклами повышается: подрастает холловская концентрация, увеличивается подвижность. Чтобы получить ответ на вопрос, обратимы ли происходящие в свойствах перемены, порядок дальнейшей работы с этим

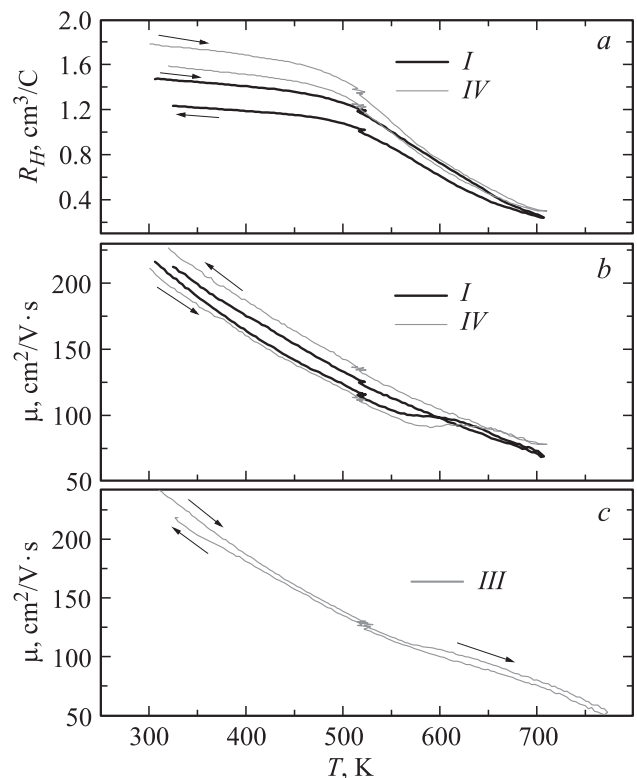


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента Холла в циклах I и IV (a) и холловской подвижности в циклах I, III и IV (b, c) для образца Zn_{1-x}Sn_xSb ($x = 0.02$).

образцом включал три этапа: циклы измерений I–III, затем низкотемпературный отжиг длительностью два года и снова три повторных цикла IV–VI в том же режиме. Результаты показали, что в циклах IV–IV воспроизводятся особенности экспериментальных кривых первоначальных циклов, можно отметить лишь небольшое смещение в цикле IV по сравнению с циклом I кривой $R_H(T)$ в сторону более высоких значений коэффициента Холла, а также более низкую подвижность при нагревании и больший подъем μ при аномальных температурах (рис. 5, a, b). В цикле VI наблюдается все то же, что и в цикле III, только незначительно уменьшаются величины μ в обеих ветвях кривой $\mu(T)$. Рассмотрим более детально экспериментальные данные для образца #5, сопоставляя их с результатами для образца #4.

В образце #5 кривые $R_H(T)$ для нагревания и охлаждения в циклах не пересекаются, при охлаждении значения R_H всегда ниже, чем при нагревании (рис. 6, a), при $T > 500$ К R_H падает значительно круче, в диапазоне 300–770 К уменьшение коэффициента Холла достигает десяти раз; при повторных циклах экспериментальные кривые опускаются в сторону меньших значений R_H . Как и в образце #4, прямые ветви кривых $R_H(T)$ за счет разной крутизны пересекаются, гистерезис кривой $R_H(T)$ в циклах III и VI благодаря

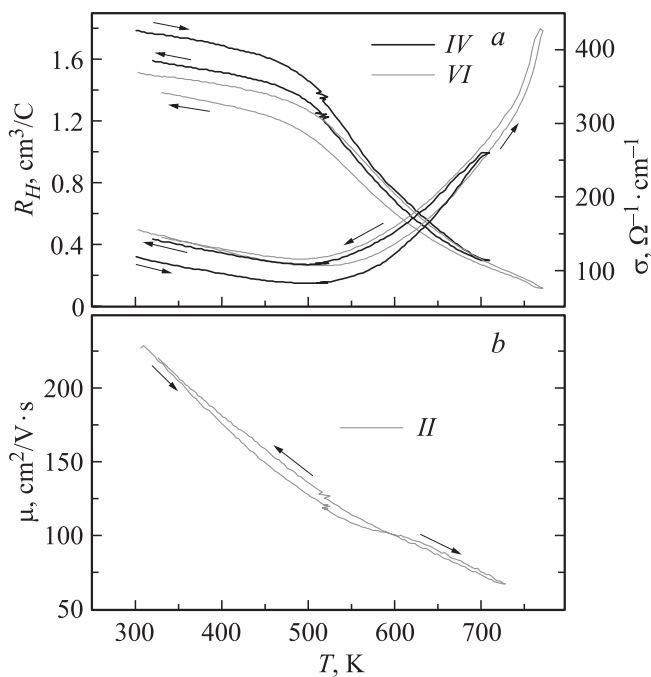


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициента Холла и электропроводности (а) и холловской подвижности (б) в $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Sb}$ ($x = 0.02$) для разных циклов.

меньшей крутизне при $T > 450$ К не только прямой, но и обратной ветви, имеет самую большую величину.

Во многом коррелируя с изменением R_H , ведет себя $\sigma(T)$ (рис. 6, а). При охлаждении электропроводность выше, чем при нагревании, с циклами это различие уменьшается и при $T < 400$ К может доходить до 0 (цикл VI); при повторных циклах величина σ при нагревании выше, чем в начальном цикле, по крайней мере в диапазоне до ~ 650 К.

Существенно разным является температурное изменение подвижности в образцах #4 и 5. Если в первом из них аномальная область температур поначалу отсутствует и уверенно появляется только в последнем цикле, то во втором образце она существует изначально, а при повторных циклах, наоборот, подъем подвижности при нагревании в диапазоне 570–650 К постепенно уменьшается, так что расхождение в величинах μ для разных ветвей и циклов при температурах выше 600 К мало. Это можно было видеть на рис. 5, б. При начальных температурах ситуация с подвижностью в образцах #4, 5 тоже диаметрально противоположная. Поскольку в образце #5 значения σ при нагревании в диапазоне 300–550 К с каждым циклом заметно возрастают, а соответствующие величины R_H при этом понижаются с меньшей скоростью, подвижность при нагревании с каждым циклом увеличивается и в последнем цикле становится самой большой, несмотря на самую высокую концентрацию дырок (рис. 6, б).

Для объяснения этой взаимосвязи между R_H и μ , как и в случае образца #4, надо допустить существование

более сложных дефектов по сравнению с одиночными примесными узлами, а также трансформацию сложных дефектов при повышении температуры с образованием точечных дефектов, выполняющих определенную функцию в материале. Из экспериментальных данных следует, что при повторных циклах число такого рода рассеивающих дефектов уменьшается, потому не только возрастает низкотемпературная подвижность, но и уменьшается подъем μ при аномальных T .

Амплитуда изменения подвижности при охлаждении значительно меньше. Поскольку вклад дефектов в рассеяние во всех циклах при нагревании снижается, заметное различие в величинах μ для обратных ветвей появляется только с понижением температуры, когда начинают формироваться условия для восстановления первоначального состояния в дефектной подсистеме образца. Это — температуры ниже 400 К, когда гистерезис кривой $\sigma(T)$, в цикле IV сохраняющий свою величину, в цикле V уменьшается, а в цикле VI исчезает вовсе (рис. 6, а). В результате при охлаждении сначала μ при высоких температурах становится ниже, чем при нагревании (I цикл) (рис. 5, б), затем появляется дополнительный эффект — исчезает различие между ветвями μ при низких температурах (II цикл) (рис. 6, б), и, наконец, вся обратная кривая $\mu(T)$ оказывается ниже прямой, при температурах меньше 400 К их различие увеличивается (III цикл) (рис. 5, с). При всех T причина смены знака гистерезиса одна: снижение коэффициента Холла при охлаждении превалирует над ростом электропроводности.

Суммируя результаты для обоих сильно легированных образцов, можно заключить, что несмотря на большие количественные различия в параметрах, обусловленные нарушением разных подрешеток материала при легировании, образцы по сути одинаково реагируют на воздействие температуры: равновесное состояние при комнатной температуре соответствует минимальному уровню легирования, определяемому составом легирующей добавки. В образце #5 он намного ниже. Его восстановление после нагревания в условиях высокой концентрации легирующих компонентов требует длительного времени, должны пройти сложные процессы взаимодействия собственных и примесных атомов и дефектов, чтобы сформировалась оптимальная, равновесная макро- и микроструктура образца. Если такое время отсутствует, например, временной разрыв между циклами мал, то конечные концентрации дырок в термоциклах оказываются выше исходных, и с каждым циклом отклонение от равновесия возрастает. Что касается подвижности, нагревание разрушает низкотемпературную структуру материала, сильно рассеивающую носителей заряда, позитивный фактор для μ при низкой скорости дефектообразования с циклами накапливается, поэтому величина подвижности при нагревании в циклах растет. Успешное стремление образцов так построить свою структуру, чтобы обеспечить минимум свободной энергии, обязано присутствию примеси олова.

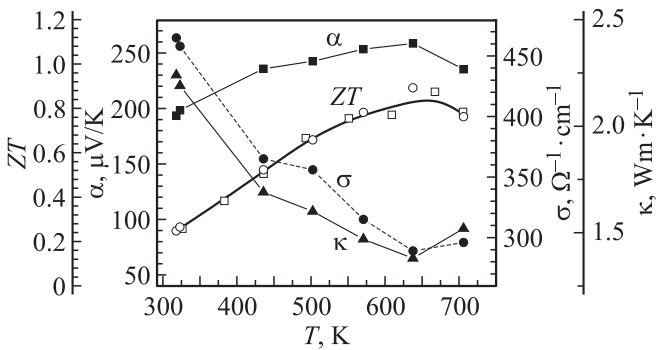


Рис. 7. Термоэлектрические свойства образца ZnSb с 0.1 ат% Sn в зависимости от температуры. Для параметра ZT проведено усреднение по двум измерениям.

Анализируя полученные результаты для всех исследованных образцов с позиций термоэлектрических применений, можно заключить, что введение олова порядка 2 ат% является избыточным. Как термоэлектрик, перспективен образец #1 благодаря достаточно высокой холловской концентрации при 300 К и ее дополнительному росту при повышении температуры (рис. 1). С учетом этих данных на этом образце в стационарном режиме были измерены коэффициенты термоэдс α , электропроводности σ и теплопроводности κ и определена термоэлектрическая эффективность (рис. 7). ZT не падает ниже 0.75 при 550–725 К и имеет максимальное значение 0.85 при 660 К. Концентрация дырок немного ниже оптимальной.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

3.1. Слабо легированные образцы

Основной вывод, который мы делаем на основании анализа полученных данных для слабо легированных образцов, состоит в утверждении, что за генерацию носителей заряда в исследованных образцах отвечает вакансия цинка V_{Zn} . Обнаруженное сходство в поведении кинетических коэффициентов в ZnSb с добавками Sn и Cu позволяет сделать еще ряд заключений, которые могут быть полезными при обсуждении общих представлений о данном материале.

ZnSb — компенсированный материал, содержащий вакансии и Zn, и Sb.

Поскольку из экспериментальных данных следует, что вакансии сурьмы свободных электронов не создает [1], в материале всегда присутствуют носители заряда *p*-типа, генерируемые вакансиями Zn. Их концентрация зависит от фазового равновесия, смещать его в сторону избытка Sb позволяет повышение температуры (механизм самолегирования) и введение примесей (примесный механизм легирования). В нелегированном

материале действует первый. Нагревание нелегированного образца ZnSb #7 вызывает монотонное падение коэффициента Холла, в диапазоне 300–650 К коэффициент Холла уменьшается на порядок и приближается к значениям, свойственным легированным образцам, $P_H \geq 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Экспериментальные данные при охлаждении образца до 300 К совпадают с исходными, можно полагать, что самолегирование связано со смещением атомов Zn в вакантные узлы подрешетки сурьмы. Собственный механизм легирования действует и в легированных образцах ZnSb, его непосредственная роль хорошо идентифицируется при высоких температурах.

Роль легирующей примеси — сместить начальное фазовое равновесие в сторону избытка сурьмы и посредством изменения своих структурных позиций при нагревании обеспечить дополнительную генерацию акцепторных центров. Представим, что в шихту ZnSb стехиометрического состава добавили избыточные атомы примеси, способной образовать химическую связь с Sb. Тогда при кристаллизации расплава в подрешетке Sb должны бы появиться вакантные узлы, но свойство матрицы таково, что в ответ на образование вакансий Sb возникают вакансии Zn, а следовательно, и свободные носители заряда. Теперь в обеих подрешетках соединения имеются вакантные узлы, примесным атомам предоставлен выбор, каким будет их распределение в кристалле — зависит от вида примеси, ее концентрации, состава легирующей добавки, температуры. Естественно, акцепторные примесные атомы в первую очередь локализируются в Zn узлах, общее число вакантных мест при одинаковых внешних условиях определяется природой примеси, ее способностью смещать фазовое равновесие в нужном направлении.

Как показывает эксперимент, внедрение атомов Sn в ZnSb повышает концентрацию дырок, это означает, что фазовое равновесие смещается в сторону избытка сурьмы, в подрешетке Zn появляются примесные атомы и вакансии, в общем случае полное число дефектов зависит от вида, концентрации примеси и состава легирующей добавки. В подрешетке Sb число вакантных узлов повышается, вероятность образования антиструктурных дефектов увеличивается, потенциально создаются условия для самолегирования материала. Нагревание образца может изменять распределение примесных атомов по разным позициям в решетке и тем самым варьировать уровень легирования с температурой. Так появляются две температурные области роста холловской концентрации дырок; первая имеет примесную природу, вторая — собственную.

Теперь обратимся к эксперименту по легированию ZnSb оловом и будем сравнивать результаты с данными для материала с медью. Обнаруженное сходство в температурном поведении кинетических коэффициентов для образцов с 0.1 ат% примеси является убедительным аргументом в пользу рассматриваемого подхода. В ZnSb : Sn, как и в ZnSb : Cu, примесные атомы локализируются в вакансиях, в зависимости от вида вакансии

они выполняют разную функцию в материале. Если атом Cu занимает свободный узел в подрешетке Zn , один носитель заряда уходит из валентной зоны, когда это делает атом Sn , из валентной зоны уходят два носителя заряда. Разное зарядовое состояние акцепторных центров является одной из причин количественного различия подвижности в данных образцах. При одинаковой концентрации примесей (образцы #1 и 6) распределение примесных атомов по двум типам вакансий разное: в образце #6 с более высокими величинами P_H и μ (см. таблицу) атомы примеси предпочитают локализоваться в вакансиях Zn , в образце #1 — не игнорируют и вакансии Sb , потому так велико различие не только в величине подвижности, но и в характере изменения μ с температурой в данных образцах (рис. 1).

Сходство демонстрируют и результаты, полученные для цикла, включающего предварительное охлаждение образцов до 77 К. Что касается причины сильного воздействия низких температур на свойства легированных образцов, то прежде всего ее можно связывать с перераспределением примесных атомов по разным положениям в решетке: атомы примеси освобождают узлы Zn и занимают вакансии Sb . По этой причине, если число антиструктурных дефектов, образовавшихся при комнатной температуре, невелико, обнаружить двукратное пересечение в цикле ветвей $R_H(T)$ позволяет предварительное охлаждение образца до 77 К. Именно таким путем был открыт указанный эффект в образце #1.

С учетом вышеизложенного, в холловской концентрации образца #1 можно выделить две составляющие и оценить их интенсивность в зависимости от температуры. Для этого используем экспериментальную кривую $R_H(T)$, полученную при последнем исследовании данного образца, и представим ее в виде, изображенном на рис. 8, где кривые 1 и 2 описывают соответственно прямую и обратную ветви холловской концентрации. В диапазоне 300–370 К плотность носителей заряда определяется концентрацией вакансий в подрешетке Zn , которые появились в образце в результате отклонения фазового равновесия в сторону избыточной сурьмы благодаря введению примесных атомов Sn . Так основа материала в указанном диапазоне температур реагирует на введение 0.1 ат% примеси. Чтобы оценить ее реакцию на присутствие примеси при других температурах, можно воспользоваться высокотемпературными данными, когда непосредственное участие в легировании атомов Sn становится пренебрежимо мало, и интенсивное температурное падение коэффициента Холла можно связывать главным образом с генерацией вакансий Zn ; вклад собственных носителей заряда, принимая во внимание незначительный спад термоэдс при высоких температурах (рис. 7), а также отсутствие излома в сторону меньших значений на кривой $\mu(T)$ (рис. 1), очевидно, в этом диапазоне еще не ощутим. Температурная кривая самолегирования, построенная по экспериментальным значениям P_H для интервалов 300–370 и 670–743 К (рис. 8), хорошо аппроксимируется экспоненциальной

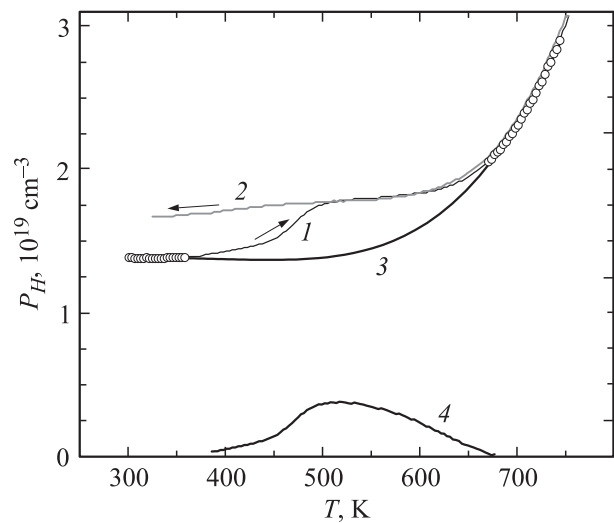


Рис. 8. Оценка вкладов собственного и примесного механизмов легирования в холловскую концентрацию при нагревании образца ZnSb с 0.1 ат% Sn . 1 и 2 — холловские концентрации соответственно при нагревании и охлаждении образца; 3 и 4 — вклады собственного и примесного механизмов легирования соответственно.

зависимостью: $y = y_0 + A1 \exp(-x/t1) + A2 \exp(-x/t2)$, где аргумент $x = 1000/T$, а константы принимают значения:

$$y_0 = 1.3936E19; \quad A1 = 1.1887E22;$$

$$t1 = 0.213; \quad A2 = -3.0436E20 \text{ и } t2 = 0.35271.$$

На рис. 8 она представлена кривой 3. Вычитая из экспериментальной концентрации дырок вклад механизма самолегирования, получаем кривую 4 — концентрацию носителей заряда, непосредственно связанную с присутствием атомов Sn . В диапазоне ~ 370 –510 К она растет за счет дополнительного образования акцепторных центров при смещении примесных атомов из узлов Zn в вакансии Sb , это дает прирост полной P_H в отсутствие изменения кривой 3 при этих температурах; уменьшение наклона кривой $\mu(T)$ (рис. 1) свидетельствует об усилении примесного рассеяния. В диапазоне 530 – 670 К атомы Sn покидают вакансии Sb , активизация процесса генерации вакансий Zn дает возможность примесным атомам занимать освобождающиеся узлы цинка, поэтому плотность дырок изменяется незначительно, и лишь при дальнейшем нагревании, когда перестройка антиструктурных позиций Sn заканчивается, интенсивность самолегирования значительно возрастает.

3.2. Сильно легированные образцы с дополнительным содержанием Zn или Sb

Полученные экспериментальные данные и их сопоставление, выявившие сходство и различие в изменении

свойств образцов #4, 5 под влиянием низкотемпературного отжига и последующих термоциклов, позволяют заключить, что в этих материалах имеет место взаимодействие дефектов, в условиях сильного легирования приводящее к компенсации носителей заряда. Так, в обоих образцах, подвергнутых длительному отжигу при комнатной температуре, наблюдается понижение холловской концентрации, сопровождаемое ростом примесного рассеяния и соответственно снижением подвижности носителей заряда. Характер и интенсивность процессов, связанных с компенсацией, определяются температурой и зависят от состава образцов. В силу отличия в легирующей добавке условия для возникновения рассматриваемого эффекта в образцах #4, 5 существенно различаются, поэтому так принципиально расходится поведение их свойств как при комнатной температуре, так и в термоциклах. В образце #4 они менее благоприятные — эффект в начальной фазе, только длительный низкотемпературный отжиг делает его опознаваемым, а последующие термоциклы позволяют фиксировать, как начинается формирование компенсирующих дефектов и как на это реагируют свойства легированного материала.

В образце #5, наоборот, уже изначально R_H в образце низкая, при этом низкая и подвижность, т.е. интенсивная компенсация носителей заряда уже произошла, компенсирующие дефекты образуются во время технологического процесса, а все прочие температурные манипуляции с образцом позволяют либо слегка уменьшить их влияние с помощью последовательных термоциклов, либо восстановить их в прежнем виде путем длительного низкотемпературного отжига.

В качестве причины, обеспечивающей компенсацию носителей заряда, можно рассматривать перезарядку атомов олова $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$, принимая во внимание, что этот механизм компенсации носителей заряда в условиях сильного акцепторного легирования был обнаружен и широко исследован на разных составах легированных материалов $A^{IV}B^{VI}$ p -типа с малой добавкой изовалентной примеси олова, использовались разные методы, в том числе и прямой — мессбауэровская спектроскопия на изотопе Sn^{119} [9,10]. В образце #4 с добавкой $ZnSn$ формирование нейтрального комплекса в простейшем виде — Sn^{4+} , возможно, в междоузлии плюс две неактивные вакансии Zn — вероятно при первых температурных исследованиях образца, когда аномальная область температур не наблюдается, подвижность линейно уменьшается с T практически во всем диапазоне температур. Трудность возникает позже, когда появляется необходимость признать, что распад комплекса сопровождается появлением не только активной V_{Zn} , но и точечного дефекта Sn_{Sb} . Комплекс усложняется с продолжением температурных исследований. В цикле IV более вероятным представляется формирование дефекта, включающего помимо указанных выше составляющих еще вакансию Sb , образующуюся за счет введения избытка Zn . В этом варианте с реальным составом дефекта $ZnSnSb_2$ после распада появляются

две активные вакансии цинка и антиструктурный дефект Sn_{Sb} . Вот почему так резко падает коэффициент Холла при $T > 600$ К в цикле IV на этом образце. При быстром охлаждении ниже 500 К вероятность образования такого сложного дефекта мала, поэтому воссоздание нейтральных комплексов начинается с простейшего вида, и коэффициент Холла на появление неактивной вакансии Zn реагирует сразу. Что касается рассеяния, то его увеличение еще только начинается, поэтому появление компенсации при большой скорости охлаждения в цикле отражает в основном изменение концентрации носителей заряда.

Теперь о высокотемпературных эффектах в исследованных образцах — увеличении холловской концентрации со скоростью, непрерывно растущей с температурой. Об увеличении ΔE с температурой упоминалось при анализе данных для образца #4. По-видимому, существует несколько причин появления дополнительной проводимости: генерация собственных носителей тока, образование акцепторных центров, активация электронов в примесные состояния как вакансий цинка, так и атомов Sn , отдавших на связь с сурьмой два валентных электрона. Суммирование ряда причин может давать значительный эффект. Разделить указанные причины в образцах #4, 5 не удастся.

4. Заключение

1) Исследовано акцепторное действие Sn в образцах $ZnSb$ в зависимости от концентрации примеси, состава легирующей добавки и температуры.

2) Акцепторное действие примеси Sn возникает благодаря образованию химической связи между атомами олова и сурьмы и смещению фазового равновесия в соединении $ZnSb$ в сторону избытка вакансий цинка, генерирующих носители заряда в валентной зоне соединения. В подрешетке Zn появляются два вида дефектов — заряженные вакансии и нейтральные (относительно атомов Zn) атомы Sn , соотношение их концентраций при неизменной сумме (или незначительно меняющейся в зависимости от концентрации Sn) определяет уровень акцепторного легирования. Максимальный эффект легирования наблюдается в слабо легированном образце с концентрацией внедренного олова 0.1 ат%, при 300 К холловская концентрация составляет $1.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Присутствие в материале вакантных узлов в подрешетке Sb делает возможным образование в определенных условиях антиструктурных дефектов Sn_{Sb} , сильно рассеивающих дырки. Атомы Sn по сравнению с атомами Cu используют эту возможность чаще.

С наличием вакансий Sb связывается второй механизм легирования, действующий как в нелегированном $ZnSb$, так и в легированном материале, — самолегирование, образование вакансий Zn под действием температуры.

В начальных условиях примесь Sn способствует созданию акцепторных центров путем смещения фазового

равновесия в сторону избыточной сурьмы. Непосредственная роль Sn в генерации дырок появляется при повышении температуры, плотность носителей тока растет благодаря уходу примесных атомов из узлов Zn в вакантные узлы Sb (примесный механизм легирования). Когда этот механизм себя исчерпает, начинается процесс самолегирования — атомы Zn переходят в вакансии сурьмы под воздействием высокой температуры. В работе сделана оценка вкладов обоих механизмов как функций температуры для образца с минимальным содержанием примеси.

В данном образце холловская концентрация остается близкой к оптимальной в широком диапазоне температур, термоэлектрическая эффективность ZT не падает ниже 0.75 при 550–725 К и имеет максимальное значение 0.85 при 660 К.

3) В сильно легированных образцах ZnSb с легирующими добавками SnSb и ZnSn обнаружен эффект компенсации носителей заряда, обусловленный взаимодействием дефектов разного вида с образованием нейтральных комплексов. Его проявление в указанных образцах зависит от температуры и сильно различается вследствие их разного состава. Как и в материалах $A^{IV}B^{VI}$ с малым содержанием Sn, компенсация дырок может быть связана с перезарядкой атомов $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$ в условиях сильного акцепторного легирования, рассматриваются виды компенсирующих комплексов.

Список литературы

- [1] Л.В. Прокофьева, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин, Д.А. Пшенай-Северин, А.Т. Бурков, М.И. Федоров. ФТП, **48** (12) 1611 (2014).
- [2] Е.Д. Девяткова, Ю.П. Маслаковец, Л.С. Стильбанс. ЖТФ, XXII (1), 129 (1952).
- [3] K. Vaset, P.H.M. Böttger, J. Taftø, T.G. Finstad. J. Appl. Phys., **111** (2), 023 703 (2012).
- [4] M. Ito, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka. MRS Proc. 1314, mrsf10-1314-ll08-24 (2011).
- [5] M.I. Fedorov, L.V. Prokof'eva, D.A. Pshenay-Severin, A.A. Shabaldin, P.P. Konstantinov. J. Electron. Mater., **43**, 2314 (2014).
- [6] М.И. Федоров, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, П.П. Константинов, Д.А. Пшенай-Северин, А.А. Шабалдин. ФТП, **48** (4), 448 (2014).
- [7] Л.В. Прокофьева, М.И. Федоров, А.А. Шабалдин, П.П. Константинов, В с.: Термоэлектрики и их применения, под ред. М.И. Федорова, Л.Н. Лукьяновой (СПб, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2015) с. 367.
- [8] A. Tenga, F.J. Garcia-Garcia, A.S. Mikhaylushkin, B. Espinosa-Arronte, M. Andersson, U. Haussermann. Chem. Materials, **17**, 6080 (2005).
- [9] Л.В. Прокофьева, М.И. Виноградова, С.В. Зарубо. ФТП, **14** (11), 2201(1980).
- [10] Ф.С. Насрединов, Л.В. Прокофьева, П.П. Серегин. ЖЭТФ, **3** (9), 951(1984).

Редактор Г.А. Оганесян

Tin impurity in thermoelectric ZnSb: charge carrier generation and compensation

L.V. Prokofieva, P.P. Konstantinov, A.A. Shabaldin

Ioffe Physicotechnical Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The method of the Hall coefficient and electroconductivity measuring in conditions of thermocycles has been used to study the Sn impurity influence on the microstructure and properties of the pressed ZnSb samples. The tin dope was introduced as the excess component (0.1 and 0.2 at%) as well as the substituting impurity for the Zn and Sb atoms in concentration of (2–2.5) at%. The temperature dependencies of the parameters in the weakly doped samples ascertain the principal likeness with the same curves for ZnSb with 0.1 at% Cu. The greatest Hall concentration $1.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ at 300 K has been obtained when inserting 0.1 at% Sn, a non-dimensional thermoelectric figure of merit is high as 0.85 at 660 K. The experimental results are discussed assuming the occurrence of two oping mechanisms effective in different temperature regions with the zinc vacancy determinative role as an acceptor center.

The compensation effect of charge carriers has been detected in the two ZnSb samples with the SnSb and ZnSn dopants. The compensation phenomenon depends on temperature and strongly differs in the samples through their different doping. As in p -type $A^{IV}B^{VI}$ semiconductors with low contents of Sn, the hole compensation may be associated with the recharge of atoms $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$; certain compensating complex modes are discussed.