

Оптимальный рабочий диапазон температур и оценка срока службы термоэлектрика ZnSb : 0.1 ат% Cu

© Л.В. Прокофьева¹, Ф.С. Насрединов^{2,3}, П.П. Константинов¹, А.А. Шабалдин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

³ Военная академия связи им. С.М. Буденного
194064 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lprokofieva496@gmail.com

(Получена 31 января 2017 г. Принята к печати 15 февраля 2017 г.)

Исследованы температурные зависимости концентрации и подвижности в термоциклах 300–700–300 К при разной длительности низкотемпературного отжига образца, предвещающего начало каждого термоцикла. Параллельно проведены 1500-часовый отжиг материала в перепаде температур 310–670 К и последующие измерения его термоэлектрических параметров. Результаты анализируются с учетом особенностей кристаллической структуры и ковалентного характера химической связи в ZnSb. Оценка рабочего диапазона и срока службы данного состава выполнена на основе модели взаимодействия примесных дефектов с понижением их акцепторной активности и ростом сечения рассеяния дырок при низких температурах.

DOI: 10.21883/FTP.2017.08.44787.56

1. Введение

Термоэлектрическая эффективность ZnSb и ее стабильность в рабочем интервале температур существенно зависят от температурных процессов в микроструктуре примесных и собственных дефектов, определяющих их электрическую активность [1]. Исследование природы этих процессов в зависимости от вида легирующей примеси, состава добавки и температуры представляет актуальную задачу, поскольку позволяет определять наиболее перспективные для практического применения составы с оценкой реальных изменений свойств материала, происходящих при его использовании в различных диапазонах температур. В данной работе объектом исследования служит образец ZnSb с 0.1 ат% сверхстехиометрической меди, входящий в число наиболее эффективных составов легированного антимонида цинка [2–6]. Величина термоэлектрической эффективности данного материала, приготовленного горячим прессованием с последующими отжигом и закалкой, достигает значений $ZT \approx 0.9–1.1$ при 550–700 К [7]. Положительным фактором является температурный рост концентрации дырок P , позволяющий сохранять оптимальные значения термоэлектрических параметров в диапазоне повышенных температур [1,8]. Задача настоящей работы состоит в определении рабочего диапазона температур данного состава материала с оценкой его срока службы в p -ветви термогенераторных устройств с учетом влияния взаимодействия примесных дефектов на термоэлектрические параметры вещества.

2. Анализ температурного поведения холловской концентрации по результатам термоцикла I на образце ZnSb : 0.1 ат% Cu

В общем виде с учетом кристаллической структуры ZnSb и ковалентного характера химической связи [9] уравнение электронейтральности для ZnSb : Cu записывается в виде $P = N_A - N_D = [Cu_{Zn}] + [V_{Zn}] + [Cu_{Sb}] + [Zn_{Sb}] - [Cu_i] - [Zn_i] - [V_{Sb}] - [Sb_{Zn}] + a[Cu_2]$, где P — холловская концентрация; скобки обозначают концентрацию, индексы — позицию в решетке, акцепторы с (+), доноры с (-), $[Cu_{Zn}]$ и $[Cu_{Sb}]$ — концентрации одиночных атомов Cu в подрешетках Zn и Sb, $[Cu_2]$ — концентрация димеров Cu₂, т.е. пар атомов Cu в окружении одного атома Sb_{Sb}; коэффициент $a = 0$, если этот комплекс нейтральный, $a = 1$, если комплекс акцепторный. Это выражение упрощается, если учесть распределение Cu по различным позициям в решетке: $[Cu] = [Cu_{Zn}] + [Cu_{Sb}] + [Cu_i] + 2[Cu_2]$, $[Cu]$ — общая концентрация Cu, а также пренебречь слагаемыми $[Sb_{Zn}]$ и $[V_{Zn}]$ ввиду их малости. Тогда

$$P = [Cu] - 2[Cu_i] - (2 - a)[Cu_2] - [Zn_i] - [V_{Sb}] + [Zn_{Sb}]. \quad (1)$$

Уравнение нейтральности следует дополнить условием равенства числа узлов в обеих подрешетках

$$[Cu_{Zn}] + [V_{Zn}] + [Sb_{Zn}] + 2[Cu_2] = [Cu_{Sb}] + [Zn_{Sb}] + [V_{Sb}]. \quad (2)$$

На рис. 1 представлена температурная зависимость концентрации дырок P в цикле I по данным работы [1]. Видно, что только в диапазоне темпера-

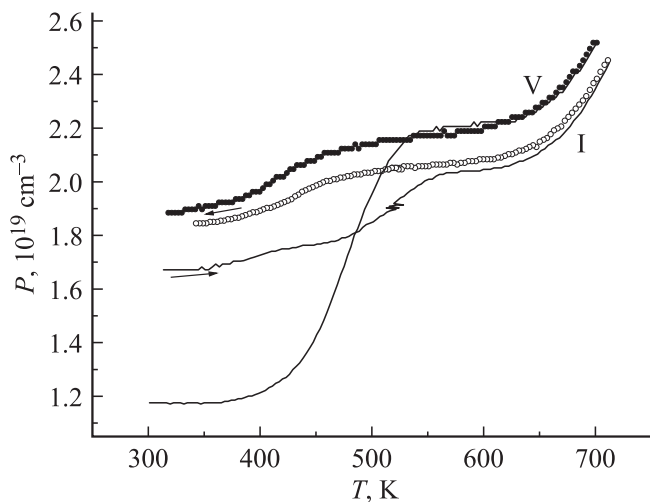


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации носителей заряда в образце ZnSb: 0.1 ат% Cu для термоциклов I и V.

тур $T \approx 565\text{--}605\text{ K}$ значения P и $[\text{Cu}]$ совпадают ($2.05 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$). На этом основании суммой всех слагаемых кроме $[\text{Cu}]$ в правой части уравнения (1) можно пренебречь, а ввиду малости $[\text{V}_{\text{Zn}}]$ и $[\text{Zn}_{\text{Sb}}]$ можно пренебречь и каждой концентрацией, входящей в уравнение со знаком минус. С учетом уравнения (2) это означает, что $[\text{Cu}_{\text{Zn}}] = [\text{Cu}_{\text{Sb}}] = (1/2)[\text{Cu}]$. Таким образом, примесь Cu поровну распределена между узлами Zn и Sb, образуя в обоих случаях акцепторные центры. Общее количество узлов, внесенных медью в каждую из подрешеток, равно $(1/2)[\text{Cu}]$ и не меняется при исследованных температурах, оно устанавливается при температуре синтеза. Изменение концентрации дырок в других диапазонах температур происходит в результате отклонений микроструктуры дефектов от рассмотренной выше.

На рис. 1 видно, что равновесные концентрации дефектов не достигаются во время измерений, а при $T < 600\text{ K}$ отклонения от равновесия особенно велики. Сопоставление измеренных значений P с полной концентрацией Cu дает представление, в какой степени дефекты разной природы изменяют легирующее действие примеси. При высоких T примесные атомы Cu_{Sb} , меняясь местами с атомами Zn_{Zn} и не изменяя суммарного акцепторного действия Cu, инициируют образование дополнительных акцепторов — антиструктурных атомов Zn; в результате холловская концентрация дырок становится выше полной концентрации Cu: $\text{Zn}_{\text{Zn}} + \text{Cu}_{\text{Sb}} \rightarrow \text{Zn}_{\text{Sb}} + \text{Cu}_{\text{Zn}}$. Уравнение нейтральности в этой области имеет вид $P = [\text{Cu}] + [\text{Zn}_{\text{Sb}}]$.

Из рис. 1 следует, что $P(710\text{ K}) = 2.44 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$, или $[\text{Zn}_{\text{Sb}}] = 4 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$. Это составляет только 20% от $[\text{Cu}]$. При низких T взаимодействие акцепторных центров Cu_{Zn} и Cu_{Sb} с возможным участием доноров (Cu_i) и собственных дефектов разного вида (Zn_i , V_{Sb} , V_{Zn}) приводит к обратному эффекту: P становится ниже $[\text{Cu}]$, процесс осложняется пониженными температурами и

довольно широким спектром дефектов, которые могут влиять на результат. Пока представим его как димеризацию, т.е. связывание части атомов Cu_{Zn} в димеры с акцепторным эффектом 1 либо 0 при $T < 550\text{ K}$ и их распад при повышении температуры. Появление небольшой полки на кривой $P(T)$ (рис. 1) при нагреве вблизи $T \approx 425\text{ K}$, соответствующей распаду $\sim 22\%$ димеров, может быть связано с существованием димеров двух типов: $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{--Cu}_{\text{Zn}}$ и $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{--Cu}_{\text{Sb}}$ с разными вероятностями образования и разными скоростями распада. Уравнение нейтральности в этой области температур принимает вид $P = [\text{Cu}] - (2 - a)[\text{Cu}_2]$.

3. Экспериментальные данные для повторных термоциклов и их обсуждение

Температурные зависимости P , полученные для серии циклов на том же образце #1, представлены частично на рис. 1 и 2. Цикл I проводили сразу после приготовления отожженного и закаленного образца, а последующие циклы отличались друг от друга длительностью отжига при 300 K, предваряющего каждый цикл, — это были часы и годы. Ход кривых нагревания до $T \approx 540\text{ K}$ заметно зависит от этого фактора, с увеличением длительности уменьшается начальная концентрация дырок. Самое низкое значение P , которое можно считать приблизительно равновесным, получено в цикле V и равно $1.2 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$, что составляет $\sim 60\%$ от полной акцепторной активности атомов меди; потеря 40% связана с образованием димеров, их концентрация в предположении, что $a = 1$, равна $4 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$. Вторая особенность кривых $P(T)$ состоит в том, что в зависимости от длительности низкотемпературного отжига распад димеров можно отождествлять либо с двумя процессами разной интенсивности (рис. 2, циклы II, VI, VII), либо с одним (рис. 1, циклы IV, V), который заканчивается при температуре $T \approx 540\text{ K}$, одинаковой для всех повторных циклов. Однако концентрация, соответствующая этой температуре, с циклами непрерывно, хотя и слабо, растет и в цикле VIII увеличивается на 11%. При этой температуре концентрация дырок уже не равна Cu, а определяется еще и дополнительным типом акцепторов, концентрация которых возрастает от цикла к циклу. Является ли ими только антиструктурный цинк, однозначно сказать нельзя, хотя можно допустить, что преждевременный рост концентрации этих акцепторов есть ответ на уменьшение концентрации одиночных центров Cu_{Zn} при образовании димеров и на нарушение установившегося при более высоких температурах равновесия между Cu_{Zn} и Cu_{Sb} . В результате к началу высокотемпературного участка на кривой $P(T)$ концентрация дырок имеет более высокое значение, равное $P = [\text{Cu}] + [\text{Zn}_{\text{Sb}}]_0$.

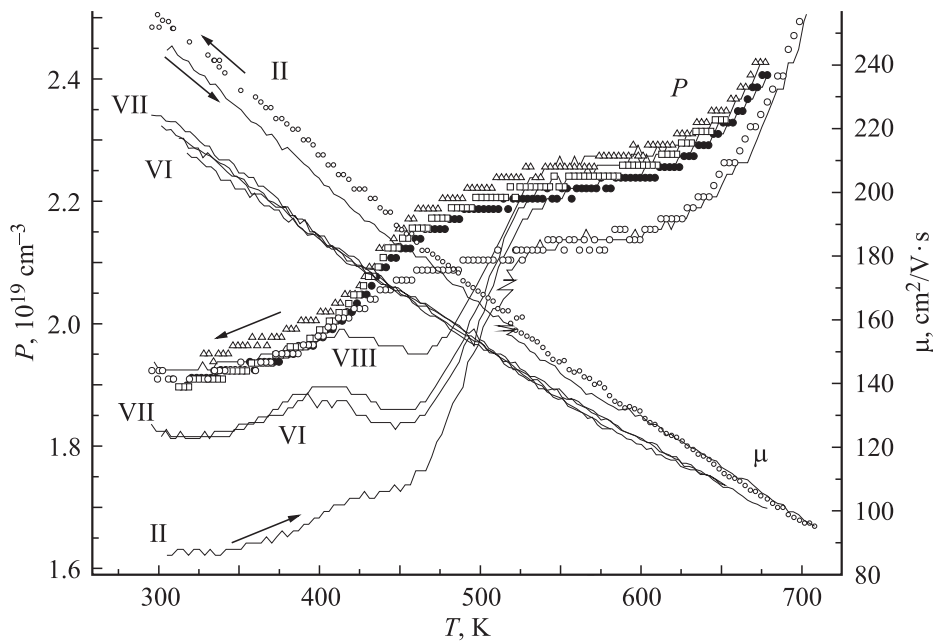


Рис. 2. Температурные зависимости концентрации и подвижности носителей заряда для термоциклов с разной длительностью предварительного отжига образца при $T = 300$ К. Для цикла II она составляла 3 месяца, в циклах VI, VII — 20 и 13 дней соответственно, в цикле VIII — 16 ч. Самый длительный отжиг при 300 К разделял циклы IV, V и длился 1.75 года. Полное время работы с данным образцом фактически дошло до 3 лет. Прямые ветви $P(T)$ — точки, обратные — тонкие линии; $\mu(T)$ (цикл II): нагревание — точки, охлаждение — линия; кривые $\mu(T)$ для циклов VI и VII практически неразличимы.

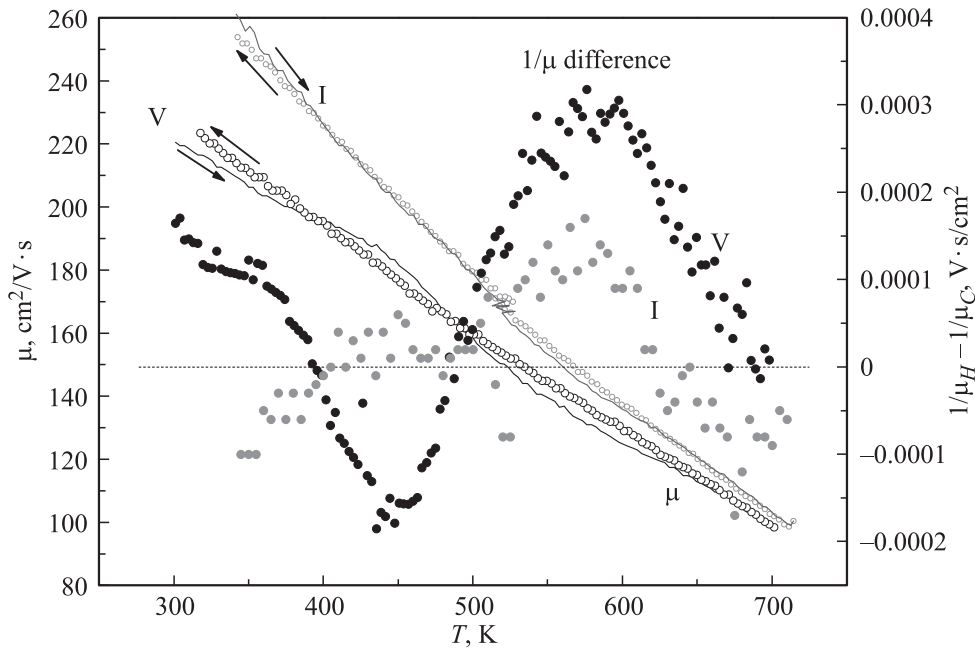


Рис. 3. Сопоставление для циклов I и V температурного поведения подвижности μ и разности обратных значений подвижности при одной и той же температуре для нагревания ($1/\mu_H$) и охлаждения ($1/\mu_C$) в образце ZnSb с 0.1 at% Cu. Сопоставление кривых $P(T)$ дано на рис. 1. Обратный ход кривых $\mu(T)$ показан точками.

Для оценки этой идеи полезно обратиться к подвижности μ и сравнить не только обе ветви $\mu(T)$ для разных циклов, например, I и V, но и разности обратных значений μ при одной и той же температуре для нагревания и охлаждения в этих циклах (рис. 3). Последнее позволяет

определить, в каких диапазонах температур усиливается рассеяние на дефектах с циклами и какое отношение к этому усилению имеют основные типы дефектов, рассмотренные выше. Ситуация с μ и разностью $1/\mu$ при $T \leq 484$ К на рис. 3 не вызывает вопросов, все

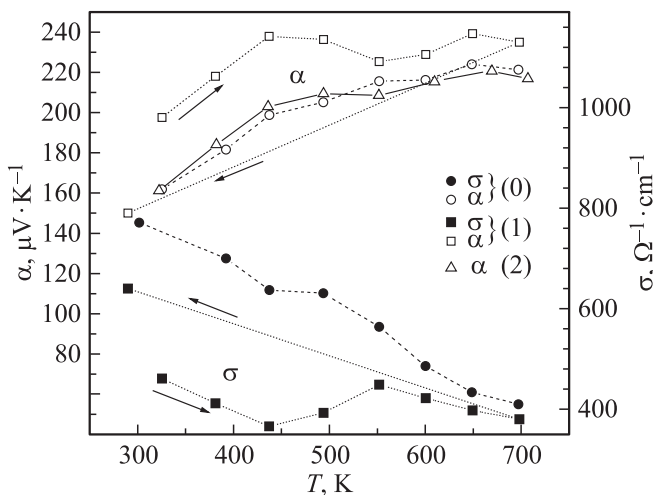


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов термоэдс α и электропроводности σ , полученные на массивном образце ZnSb : 0.1 ат% Cu при разных условиях: (0) — начальные условия, измерения после приготовления образца; (1) — после 1500-часового отжига в перепаде 310–680 К; (2) — второе контрольное измерение позднее. Кривые теплопроводности для всех трех измерений не различаются.

определяется соотношением влияния на μ концентраций дырок и низкотемпературных дефектов. Интереснее другое: $P = 2.05 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в обоих циклах достигается при разных температурах нагревания, 510 (для цикла V кривая $P(T)$ приведена на рис. 1) и 566 К, значения разности $1/\mu$ при этих T близки. Однако, если в цикле I с ростом температуры при $T > 566$ К рассеяние падает и при ~ 625 К разность $1/\mu$ обращается в 0, то в цикле V картина принципиально иная: после 510 К рассеяние продолжает так же интенсивно расти, достигая максимума при $P = 2.21 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и практически при той же $T \approx 566$ К. Так же растянут по температуре и спад рассеяния в этом цикле, продолжающийся вплоть до ~ 680 К. Качественное сходство и количественные различия хорошо видны при сопоставлении кривых $\mu(T)$ для обоих циклов.

Дальнейший интерес представляют процессы выхода в междоузлия атомов Cu из обеих подрешеток. Когда узел покидает атом Cu_{Sb} , снижается не только μ , но и P ; когда это случается с атомом Cu_{Zn} , акцепторное действие остается прежним благодаря появлению дополнительного акцептора V_{Zn} . Это обстоятельство важно иметь в виду при описании взаимодействия атомов Zn и антиструктурной меди. Вариант $\text{Zn}_{\text{Zn}} + \text{Cu}_{\text{Sb}} \rightarrow \text{Zn}_{\text{Sb}} + \text{Cu}_i + V_{\text{Zn}}$ не изменяет количественного результата, но качественный вывод оказывается другим. Возможно, этот вариант и будет иметь отношение к начальному процессу образования акцепторов Zn_{Sb} , с этим же процессом будет связано обнаруженное усиление рассеяния на дефектах, сопровождающее рост концентрации дырок в диапазоне распада димеров. Межузельные атомы Cu_i в сочетании с V_{Sb} , возможно, тоже имеют отношение к наблюдаемым

изменениям в $P(T)$, поскольку в циклах VI–VIII нагревание в интервале 400–465 К вызывает не рост, а падение концентрации дырок (рис. 2). Не исключено, что фаза с участием доноров и собственных акцепторов предваряет более низкотемпературный процесс димеризации, создавая для него более благоприятные условия.

Заметное влияние охлаждения ниже 370–420 К на термоэлектрические параметры данного состава ZnSb подтверждено результатами 1500-часового отжига в перепаде температур 310–680 К. Из рис. 4 видно, что измерения параметров образца сразу после отжига зафиксировали отклонения от первоначальных кривых и для термоэдс α , и для электропроводности σ , причем в сторону снижения плотности дырок, при пониженных T эффект особенно значителен. Последовавшее второе контрольное измерение полностью восстановило первоначальный ход термоэдс, а электропроводность сохранила более низкие значения, на что указывает меньшая величина σ относительно σ_0 , к которой вернулась кривая $\sigma(T)$ после первого контрольного нагревания. Это подтверждают и данные повторных термоциклов: величины σ всегда ниже ее значений в термоцикле I.

Практический вывод: данный состав ZnSb как термодвигательный материал для использования при повышенных температурах нежелательно охлаждать ниже 370 К из-за снижения эффективности, оптимальным является рабочий диапазон 400–700 К. Срок непрерывной работы материала в диапазоне 450–700 К может составлять тысячи часов.

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] C. Okamura, T. Ueda, K. Hasezaki. Mater. Trans., **51** (5), 860 (2010).
- [3] K. Valsset, P.H.M. Böttger, J. Taftø, T.G. Finstad. J. Appl. Phys., **111** (2), 023703 (2012).
- [4] D.-B. Xiong, N.L. Okamoto, H. Inui. Scripta Mater., **69**, 397 (2013).
- [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] Q. Guo, S. Luo. Funct. Mater. Lett., **8** (2) 1550028 (2015).
- [7] Л.В. Прокофьева, М.И. Федоров, А.А. Шабалдин, П.П. Константинов. В сб.: *Термоэлектрики и их применения*, под ред. М.И. Федорова, Л.Н. Лукьяновой (СПб., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2015) с. 367.
- [8] М.И. Федоров, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, П.П. Константинов, Д.А. Пшенай-Северин, А.А. Шабалдин. ФТП, **48** (4), 448 (2014).
- [9] D. Benson, O.F. Sankey, U. Häussermann. Phys. Rev. B, **84**, 125211 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

Optimal operation temperature range and life time estimation of thermoelectric ZnSb : 0.1 at% Cu

L.V. Prokofieva¹, F.S. Nasredinov², P.P. Konstantinov¹, A.A. Shabaldin¹

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² Peter the Great Saint-Petersburg
Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The temperature dependences of ZnSb : 0.1 at% Cu hole concentration and mobility have been studied in the 300–700–300 K thermocycles at different low temperature annealing duration before every cycle. At the same time the 1500-hours annealing upon temperature gradient 310–670 K as well as the following thermoelectric parameters measurement have been conducted. The results are analyzed taking into account the peculiarities of crystal structure and covalent bonds in ZnSb. The estimation of operating range and life time of given composition has been fulfilled in the framework of model of the impurity defect interaction with decrease in their acceptor activity and growth of the hole scattering section at low temperatures.