

特约专栏

CoSb₃基方钴矿化合物的Ga, In掺杂 及相关复杂缺陷的研究

席丽丽¹, 邱雨婷¹, 史 讯¹, 杨 炯², 陈立东¹, 杨继辉², 张文清¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(2. 美国华盛顿大学, 西雅图 98195-2120)

摘 要: 通过第一性原理与热力学结合的方法, 研究了Ga, In等掺杂的CoSb₃基方钴矿化合物中的复杂缺陷问题。详细计算了Ga, In在CoSb₃中填充, Co, Sb位置替换以及填充-替换同时共存等缺陷的形成能。研究表明, 缺陷形成能与费米能级、化学势等相关。Ga, In等在方钴矿中不是单纯的填充, 而是填充和Sb位置替换同时共存的复杂缺陷。Ga掺杂以填充-替换比例2:1的缺陷为主, 而In掺杂, 根据不同的条件可形成填充, 替换, 以及不同比例的填充替换复合缺陷, 其中尤其以4:2和2:1最多。根据巨正则系宗, 研究了Ga, In掺杂系统的载流子浓度和各缺陷的浓度。发现Ga, In掺杂的方钴矿由于填充和替换电荷的自补偿效应, 其载流子浓度较低, 尤其是Ga填充, 具有类似本征半导体的低载流子浓度, 且得到实验证实。In掺杂系统由于填充替换的比例偏离2:1, 填充位置的In比Ga的稍高一些, 因此具有比Ga掺杂更高的载流子浓度。

关键词: 方钴矿; 第一性原理; 热电材料; 复杂缺陷结构

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2015)01-0041-09

Complex Doping of Ga, In and Related Defect Study in Caged Skutterudites CoSb₃

XI Lili¹, QIU Yuting¹, SHI Xun¹, YANG Jiong²,
CHEN Lidong¹, YANG Jihui², ZHANG Wenqing¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(2. University of Washington, Seattle WA 98195-2120, USA)

Abstract: Complex doping is one of the challenging problems to be understood in doping and the associated structure tuning in materials science. Here we investigate the single-impurity-induced complex doping behaviors of group 13 elements Ga or In in caged skutterudite CoSb₃ through a combination of ab initio total-energy calculations and thermodynamics. Formation energies of void filling, Sb-substitution, and complex dual-site occupancy defects with different charge states, and their dependence on chemical potentials of species are considered. Our results show that Ga atoms predominantly form the dual-site $2\text{Ga}_{\text{VF}} - \text{Ga}_{\text{Sb}}$ defects and substitute for Sb only at very high Fermi levels or electron concentrations. Indium atoms, on the other hand, can play multiple roles in skutterudites, including filling in the crystalline voids, substituting for Sb atoms, or forming dual-site occupancy, among which the fully charge-compensated dual-site defects ($2\text{In}_{\text{VF}} - \text{In}_{\text{Sb}}$ and $4\text{In}_{\text{VF}} - 2\text{In}_{\text{Sb}}$) are dominant. The total defect concentrations are studied by using overall charge neutrality under the grand canonical ensemble. The concentration ratio of impurities at void-filling sites and that at Sb-substitution sites for Ga-doped CoSb₃ is very close to be 2:1, while this value visibly deviates from 2:1 for In-doped CoSb₃. The 2:1 ratio of Ga-doping in CoSb₃ causes low electron concentration ($\sim 2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) and makes the doped system a semiconductor. The underlying physics of the doping behavior for group 13 elements in CoSb₃ is also analyzed.

Key words: skutterudites; ab initio; thermoelectric materials; complex defects

收稿日期: 2014-11-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11204333, 11234012);
科技部“973”计划项目(2013CB632501)

第一作者及通讯作者: 席丽丽, 女, 1981年生, 助理研究员,
Email: lilixi2006@mail.sic.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.01.04

1 前 言

在能源和环境问题日益加剧的今天, 热电材料作为一种绿色环保的新型能源材料而受到广泛关注^[1-4]。热电转换技术利用半导体材料的赛贝克效应和帕尔贴效应

实现热能和电能之间的直接转换^[1-2]。这种技术可将许多废弃的热能,例如汽车尾气废热和工业余热等,直接转换为电能而提高能源利用率。从 19 世纪热电效应发现到上世纪 90 年代中期,热电研究主要集中于传统的 Si-Ge 合金^[5]和以 Bi₂Te₃ 与 PbTe 为基础的窄带半导体中^[6-8],热电优值 ZT 在 1.0 左右徘徊。目前应用广泛,技术发展比较成熟的 Bi₂Te₃ 固溶体合金材料,其稳定的热电优值 ZT 值只有 1.0 左右,器件的转换效率低于 5%,远低于传统热机转换效率,只在一些特殊的制冷及太空电源中应用。有效提高热电材料转换效率成为近几年来热电材料研究的热点与难点。

热电材料的能量转换效率由材料的热电优值 ZT 值决定, ZT 值越高转换效率越高。 $ZT(=S^2\sigma T/\kappa)$ 值决定于相互关联的三个物理参数,其中 S 为塞贝克系数, σ 为电导率, κ 为热导率(包含电子热导率 κ_e 和晶格热导率 κ_l 两部分)。这 3 个物理参数之间互相关联,通常塞贝克系数的提高伴随着电导率的减少,反之亦然。20 世纪 90 年代美国科学家 Slack G 提出“声子玻璃-电子晶体”(Phonon Glasses Electron Crystal, PGEC)的设计概念^[9-11],发现了一些新型笼状结构,以方钴矿和 Clathrates 为代表,开创了热电材料研究的新方向^[12-14]。

方钴矿化合物是一类有发展前景的新型笼状热电化合物^[15]。方钴矿最大的特点是其晶体结构中有两个由 12 个 Sb 原子形成的二十面体孔洞,该孔洞可以填入一些杂质原子,这些杂质原子可以是碱金属,碱土金属,以及稀土金属。具体能否填入孔洞与填充原子的电负性和 Sb 原子电负性之差有关系,即电负性选择规则($\chi_l - \chi_{sb} > 0.8$)。填充原子可以优化载流子浓度,同时在孔洞中振动散射声子,降低晶格热导率,从而优化热电性能,使得方钴矿材料的热电性能从单填的 1.0,到双填的 1.2,再到多填的 1.7,使其成为目前最具发展潜力的热电材料之一^[16-28]。这些元素在方钴矿中的掺杂形态比较简单,基本上都是占据晶格孔洞位置,其填充对方钴矿材料热电性能的进一步提升效果不明显。对于一些不满足电负性选择规则的元素,比如 III A 元素 Ga, In,由于他们的半径较小,在方钴矿中的存在形式一直存在争议。理论上,系统的研究这些元素在方钴矿中的掺杂,对方钴矿化合物结构设计和性能优化具有重要的意义。

虽然根据 Shi 等人的结论, Ga, In 等不能在方钴矿晶格孔洞中稳定存在,在实验上对 Ga, In 等在方钴矿化合物中掺杂及其对性能做了一些研究,且得到较好热电性能的 Ga, In 掺杂方钴矿热电材料。Harnwungmgoung 等人研究了 Ga 掺杂的 CoSb₃ 基热电材料^[29],发现只有少量的 Ga 能填入方钴矿的晶格孔洞中。He 和 Mallik 等人

报道了 In 掺杂的 CoSb₃ 基方钴矿^[30-32],发现 In 在 CoSb₃ 晶格孔洞中的填充量上限为 0.22。Grytsiv 等人发现 In 在 CoSb₃ 中填充量上限与系统初始元素化学配比有关,在与 CoSb₂ 和 InSb 共存时,其最大填充量为 0.22,而富 Sb 情况下,其最大固溶度为 0.09^[33]。Sesselmann 等人发现在 In 掺杂的方钴矿中, In 也有可能占据 Sb 位置,形成取代 Sb 的杂质缺陷^[34-35]。除了这些元素的单掺杂外,研究人员对 Ga, In 等与其他元素共填的方钴矿结构进行研究,并获得了较好的热电性能。这些研究虽然没有确定 Ga, In 在方钴矿中真实的存在形式,但发现了 Ga, In 在方钴矿中和其他填充原子不同,并不是单纯的占据孔洞位置。由于 Ga³⁺ 与 In³⁺ 离子半径与 Co³⁺ 类似,因此 Ga, In 也有可能取代 Co 位置。

最近,作者通过理论与实验的系统研究^[36-38],发现 Ga, In 在方钴矿中存在形式比较复杂,倾向于形成晶格孔洞位和 Sb 位置共存的复杂缺陷形态。通过第一性原理与热力学结合的方式,我们系统研究了 Ga, In 在方钴矿中可能存在的各种缺陷及其形成能,通过巨正则系综理论研究了不同缺陷的缺陷浓度和系统的载流子浓度,并对形成复合缺陷的原因进行了分析。

2 计算方法

2.1 能量计算

第一性原理计算采用了基于密度泛函理论的 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) 程序包^[39-40]。所有计算均采用缀加平面波 (PAW) 的方法来处理电子波函数,而交换关联势选用广域梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式。平面波截断能取 320 eV,电子自洽能量收敛标准为 10^{-4} eV,所有原子受力均小于 0.01 eV。因为方钴矿化合物每个晶胞有两个孔洞,为了系统的研究,计算中我们采用 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞,这样未填充的方钴矿有 128 个原子和 8 个孔洞。VASP 采用 Monkhorst-Pack 特殊网格点方法,对于方钴矿化合物采用了 $3 \times 3 \times 3$ 个 K 点,其他的化合物采用 $15 \times 15 \times 15$ 的 K 点。计算中对理想的超胞对晶格常数和离子位置都做了弛豫。对于含缺陷的体系,保持晶胞体积不变,对离子位置进行弛豫。对于缺陷的不同构型尤其是复合缺陷构型较多,通过计算选取能量最低的构型作为进一步计算的依据。

2.2 形成能的计算

本文中,我们考虑了 Ga, In 掺杂的 CoSb₃ 化合物的各种缺陷,包括填充位置缺陷 M_{VF} , 替换缺陷 M_{Sb} , M_{Co} , 和其他的复合缺陷 $M_{VF}(0, +1)$, $M_{Sb}(0, -1, -2, +1)$, $M_{VF} - M_{Sb}(0, -1, +1)$, $2M_{VF} - M_{Sb}(0, -1, +1)$,

$3M_{VF} - M_{Sb}(0, +1)$, $4M_{VF} - M_{Sb}(0, +1, +2)$, $4M_{VF} - 2M_{Sb}(0)$, $5M_{VF} - 2M_{Sb}(0, +1)$, 和 $6M_{VF} - 3M_{Sb}(0)$ 。括号中数字为缺陷的价态。一些本征缺陷如 Co, Sb 空位, 间隙等也考虑其中, 由于 M_{Co} 缺陷形成能较高, 因此之后的研究没有仔细考虑。由于本征缺陷 Co_i 形成能与其他杂质缺陷的形成能可比, 因此该缺陷也详细的研究^[41]。

本文中复杂缺陷 $M_x Co_{32-z} M_z Sb_{96-y} M_y$ 的以 (D, q) 来标记, 其缺陷形成能 $\Delta G_f(D, q)$ 可以写为以下形式^[42-44]:

$$\Delta G_f(D, q) = [E_{tot}(D, q) - E_{tot}(\text{bulk})] + y\mu_{Sb} + z\mu_{Co} - (x + y + z)\mu_M + q(\varepsilon_F + E_v + \Delta V)] / (x + y + z) \quad (1)$$

其中 $E_{tot}(D, q)$ 是含有缺陷的系统的总能量, $E_{tot}(\text{bulk})$ 是理想超胞的总能量。 x, y, z 分别是形成填充位置, Co 位置取代和 Sb 位置取代的数目。 μ_{Co}, μ_{Sb} 和 μ_M 分别是 Co, Sb, 和 M 的化学势。 q 是缺陷所带的电荷。 E_v 是理想系统的价带顶, ε_F 是相对于价带顶的费米能级, ΔV 是含缺陷体系与理想 CoSb₃ 的静电势的差值。化学势与材料的实际情况相关。假设方钴矿化合物 CoSb₃ 总是能够稳定存在, 则满足 $\mu_{Sb} + 3\mu_{Co} = \mu_{CoSb_3}$, 同时不同元素的单质稳定存在, 则化学势的范围为 $0 \geq \Delta\mu_{Sb} \geq 1/3\Delta H_{CoSb_3}$ (或者 $0 \geq \Delta\mu_{Co} \geq \Delta H_{CoSb_3}$), 其中 $\Delta\mu_{Co} = \mu_{Co} - \mu_{Co}^0$, $\Delta\mu_{Sb} = \mu_{Sb} - \mu_{Sb}^0$, 由于计算的是单位掺杂元素的缺陷形成能, 所以掺杂元素的化学势取为 μ_M^0 不影响最终的结果。

2.3 缺陷浓度的计算

根据巨正则系宗热力学模型研究不同缺陷的浓度问题^[43-44]。给定一个超胞, 其中填充位置数为 N , 则 Co 和 Sb 位置的占据数分别为 $4N$ 和 $12N$ 。 n_i 代表缺陷 i 的数目, m 是总的缺陷类型。本征缺陷 Co 间隙位的缺陷表示为 Co_i 数目记为 n_0 。而其他的杂质缺陷 M_{VF} , M_{Sb} , $M_{VF} - M_{Sb}$, $2M_{VF} - M_{Sb}$, \dots , $aM_{VF} - bM_{Sb}$ 分别标记为 $n_1(1-0)$, $n_2(0-1)$, $n_3(1-1)$, $n_4(2-1)$, \dots , 和 $n_m(a-b)$ 。 a, b 分别为该缺陷中占据孔洞和 Sb 位置的数目。当我们取得超胞足够大, 不同缺陷之间的相互作用可以忽略, 则整个系统的吉布斯自由能可写为:

$$J = U - TS - N_M\mu_M - N_{Sb}\mu_{Sb} - N_{Co}\mu_{Co} \quad (2)$$

其中 U 为系统的内能, N_M, N_{Sb} , 和 N_{Co} 分别为系统中孔洞, Sb 位, Co 位的晶格数。假设系统同时存在上述的一些缺陷, 则

$$U = E_0 + \sum_{i=0}^m n_i \varepsilon_i^{\text{def}}, N_M = \sum_{i=0}^m n_i a_i, N_{Sb} = 12N - \sum_{i=0}^m n_i b_i \quad (3)$$

$$N_{Co} = 4N + n_0 \quad (4)$$

$$\varepsilon_i = E_i^{\text{def}} - E_0 + q(\varepsilon_F + E_v + VV) \quad (5)$$

其中 E_i^{def} 是含有缺陷 i 的系统的总能量, E_0 是不含缺陷的理想方钴矿超胞的总能量。不同缺陷引起的系统的构想熵可以写为:

$$S = k_B \ln \Omega, \Omega = \prod_i \Omega_i \quad (6)$$

$$\Omega_0 = C_{3N}^{n_0},$$

$$\Omega_1(1-0) = C_N^{n_1},$$

$$\Omega_2(0-1) = C_N^{n_2} (C_{12}^1)^{n_2},$$

$$\Omega_3(1-1) = C_N^{n_3} (C_{12}^1)^{n_3},$$

$$\Omega_4(2-1) = C_N^{2n_4} (C_{24}^1)^{n_4}, \quad (7)$$

.....

$$\Omega_i(a_i-1) = [C_N^{a_i n_i} (C_{12a_i}^1)^{n_i}],$$

$$\Omega_i(a_i-2) = [C_N^{a_i n_i} (C_{12a_i}^1)^{n_i} (C_{12a_i-12}^1)^{n_i}],$$

$$\Omega_i(a_i-3) = [C_N^{a_i n_i} (C_{12a_i}^1)^{n_i} (C_{12a_i-12}^1)^{n_i} (C_{12a_i-24}^1)^{n_i}]$$

其中

$$\begin{cases} g_0 = E_{Co_i}^{\text{def}} - E_0 + q(\varepsilon_F + E_v + \Delta V) - \mu_{Co}, j = 0 \\ g_i(a_i - b_i) = E_i^{\text{def}} - E_0 + q(\varepsilon_F + E_v + \Delta V) - a_i \mu_M + b_i \mu_{Sb}, j > 0 \end{cases} \quad (8)$$

通过对自由能分别对缺陷 i 求导, 则可得到不同缺陷的缺陷浓度。约化后不同缺陷的缺陷浓度写为以下形式:

$$C_0 = n_0/N \approx 3\exp(-g_0/kT)$$

$$C_1(1-0) = n_1/N \approx \exp(-g_1/kT)$$

$$C_2(0-1) = n_2/N \approx 12\exp(-g_2/kT)$$

$$C_3(1-1) = n_3/N \approx 12\exp(-g_3/kT)$$

$$C_4(2-1) = n_4/N \approx \frac{\sqrt{24}}{2} \exp(-g_4/(3kT))$$

.....

$$C_i(a_i-1) = n_i/N \approx \frac{(a_i \times 12)^{1/a_i}}{a_i} \exp(-g_i/(a_i kT))$$

$$C_i(a_i-2) = n_i/N \approx \frac{(a_i \times 12)^{1/a_i}}{a_i} (a_i \times 12 - 12)^{1/a_i}$$

$$\exp(-g_i/(a_i kT))$$

$$C_i(a_i-3) = n_i/N \approx \frac{(a_i \times 12)^{1/a_i}}{a_i} (a_i \times 12 - 12)^{1/a_i} (a_i \times 12 - 24)^{1/a_i} \exp(-g_i/(a_i kT)) \quad (9)$$

其中费米能级可以通过下面的电中性条件得到。

$$n_e - n_h = \sum_i q(i) C_i N_s \quad (10)$$

其中 $q(i)$ 是缺陷 i 所带的电荷。 N_s 是缺陷 i 的单位体积的个数。 n_e 和 n_h 分别是系统中电子和空穴浓度。

3 结果和讨论

3.1 缺陷形成能

通过前述缺陷形成能的计算模型, 我们计算了 Ga,

In 掺杂的方钴矿体系中各种不同缺陷的形成能。表 1 给出了 Ga, In 掺杂的 CoSb₃ 体系中, 不同缺陷在富 Sb 和富 Co 情况下的缺陷形成能, 其中 CoSb₃ 化合物的本征缺陷形成能也列在表中做对比。从表 1 中可以看出, 相较于杂质缺陷, CoSb₃ 中的本征缺陷的形成能都较高, 只有 Co

的间隙位置 Co_i 的形成能稍低一些。因此我们考虑了这一缺陷。其它的杂质缺陷除去 M_{VF}, M_{Sb} 等单填充和单 Sb 位置替换外, 填充和 Sb 替换组合成的复杂缺陷形成能较低, 因此主要详细研究了这些缺陷的形成能以及其对应的缺陷浓度。

表 1 0 K 下, Ca, In 掺杂的 CoSb₃ 体系中不同缺陷在富 Co 和富 Sb 情况下的缺陷的形成能 (eV)

Table 1 Formation energies of different defect with Co-rich and Sb-rich in CoSb₃ system doped by Ga and In at 0 K (eV).

Defects	Ga		In	
	$E(\Delta\mu_{\text{Sb}}=0)$	$E(\Delta\mu_{\text{Sb}}=-0.33)$	$E(\Delta\mu_{\text{Sb}}=0)$	$E(\Delta\mu_{\text{Sb}}=-0.33)$
M _{VF}	0.594	0.594	0.471	0.471
M _i	0.896	0.896	1.458	1.458
M _{Sb}	0.676	0.346	0.898	0.568
M _{VF} -M _{Sb} (1-1)	0.436	0.271	0.534	0.369
2M _{VF} -M _{Sb} (2-1)	0.309	0.199	0.368	0.258
3M _{VF} -M _{Sb} (3-1)	0.373	0.290	0.382	0.299
4M _{VF} -M _{Sb} (4-1)	0.414	0.348	0.398	0.332
5M _{VF} -2M _{Sb} (5-2)	0.397	0.303	0.363	0.269
4M _{VF} -2M _{Sb} (4-2)	0.314	0.204	0.359	0.249
6M _{VF} -3M _{Sb} (6-3)	0.337	0.227	0.352	0.242
M _{Sb} -Sb _{VF}	0.920	0.920	1.476	1.476
M _{Co}	1.007	1.997	1.715	2.705
V _{Sb} - M _{Sb}	2.678	2.078	2.777	2.117
Co _i	0.897 (0.8) ^a	1.887(2.19) ^a		
Sb _i	2.46 ^a	2.0 ^a		
V _{Co}	2.89 ^a	1.5 ^a		
V _{Sb}	2.75 ^a	3.21 ^a		

Note: Superscript a representing data from Park *et al.*, *Phys Rev B*, 2010, 81: 085 206

图 1 是 1 000 K 下 Ga, In 掺杂方钴矿体系在富 Sb 和富 Co 情况下, 一些主要的缺陷形成能和费米能级的关系。从图中可以看出, 随着费米能级的变化, 不同缺陷的形成能相对大小发生变化。对 Ga 掺杂的系统, 不管是富 Sb 还是富 Co 的情况下, 均主要形成填充和 Sb 替换同时存在, 比例为 2:1 的缺陷。只有在费米能级很高的情况下, 形成 Ga 替换 Sb 的取代缺陷。对于 In 掺杂的方钴矿化合物, 情况要复杂一些。在不同的费米能级下, 可以形成纯填充, 填充与替换共存, 以及纯 Sb 取代的不同缺陷。同时可以看出, 不同

比例的双位缺陷形成能非常接近, 表明这些复杂缺陷可以同时共存于 In 掺杂的方钴矿体系中。这些结果与之前实验结果一致, Ga 在方钴矿中以 2:1 的比例占据孔洞位置和 Sb 位置, Ga 在孔洞位置显示 +1 价, 而在 Sb 取代位置刚好比 Sb 少两个电子, 形成一种电荷自补偿的复合缺陷, 由于这种电荷自补偿效应, 其化合物具有很低的载流子浓度, 形成类似于本征的半导体的化合物。前面也提到 In 掺杂在 CoSb₃ 中, 情况比较复杂, 不同的实验条件, 得到的结果也不尽相同, 这我们的计算结果比较符合^[37]。

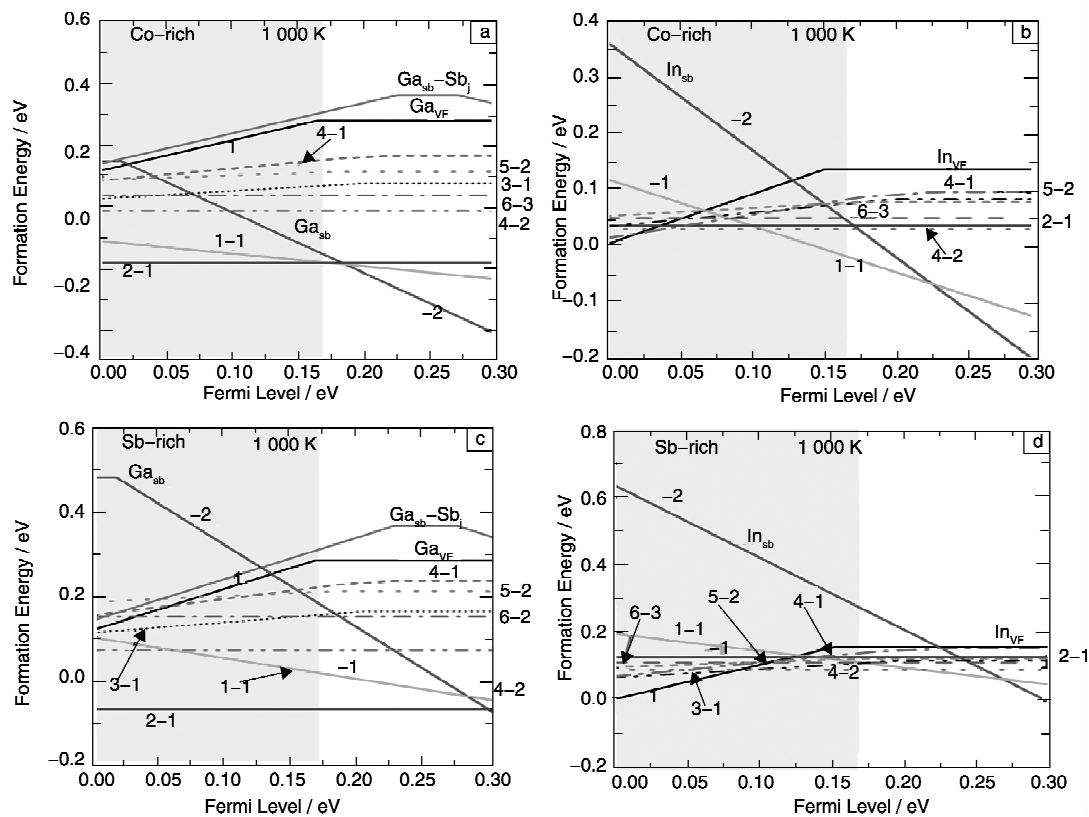


图 1 1 000 K 下, 单位杂质原子的 Ga, In 掺杂的方钴矿 CoSb₃ 缺陷形成能与费米能级的关系: (a, b) 为富 Co 的情况, (c, d) 为富 Sb 的情况

Fig. 1 Defect formation energies of CoSb₃ doped by Ga, In (per impurity atom) as a function of Fermi level: (a, b) Co-rich situation; (c, d) Sb-rich situation

3.2 缺陷和载流子浓度

通过缺陷形成能的研究发现, Ga, In 掺杂的方钴矿体系中, 缺陷比较复杂, 不同类型的缺陷可同时存在。用巨正则系宗的热力学模型, 在电中性条件下, 估算 Ga, In 掺杂下方钴矿体系存在的不同缺陷浓度。图 2 显示了单位体积内不同缺陷的缺陷浓度和载流子浓度与 Sb 有效化学势的变化关系。图 2 以红色的竖线分成两部分, 其中左边

是杂质原子 Ga, In 有效化学势为 0 的情况, 右边是避免生成杂质相 MSb 的 M 有效化学势取值。虽然理论上 Sb 的有效化学势范围可以在 -0.33 ~ 0 eV 之间变化, 但是实验上元素化学势控制是非常困难的, 实验上一般都是富含 Sb 或者缺少量 Sb 的情况, 因此实验结果主要落在图中右边的一小部分。从图 2 中可以看出 Ga 掺杂的方钴矿体系, 在整个范围内主要的缺陷是电荷自补偿的双位掺杂复合缺

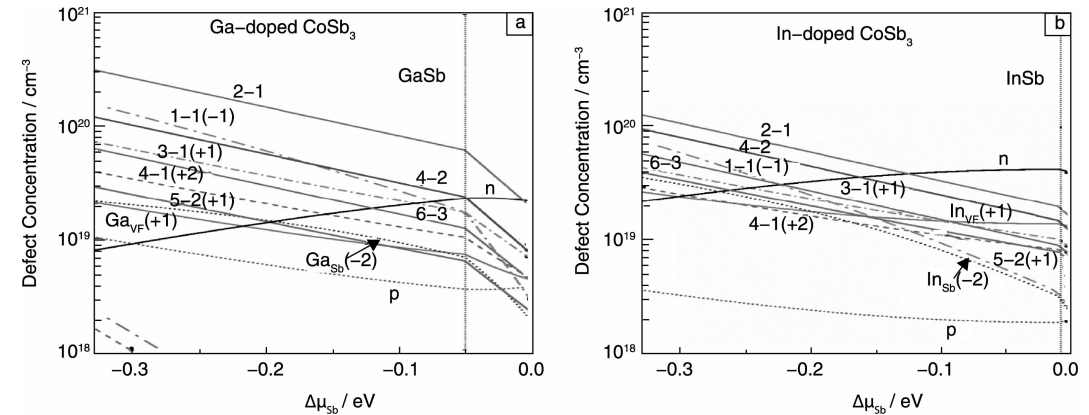


图 2 单位体积不同缺陷的缺陷浓度和 Sb 有效化学势的关系及电子和空穴浓度: (a) Ga 掺杂, (b) In 掺杂

Fig. 2 Equilibrium defect concentrations for Ga- and In- doped CoSb₃ as a function of Sb chemical potential and the calculated concentrations of electrons and holes per unit volume at 1 000 K : (a) Ga-doped CoSb₃ , (b) In-doped CoSb₃

陷,而其他缺陷浓度相比该缺陷都较低。在电中性条件下, Ga 掺杂方钴矿只在 Sb 化学势很低 (< -0.28 eV) 情况下为弱 p 型,其他范围内均为弱 n 型,且最大载流子浓度为 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,这和之前的结果比较吻合^[36]。

对于 In 掺杂的系统,可以看出除了双位复合缺陷(填充和替换位置比例为 2:1),双位掺杂缺陷浓度(比例为 4:2)也较高,而其他的双位掺杂缺陷浓度都很接近,这和之前形成能的计算结果也符合。除了这些复杂的双位复合缺陷, In 在孔洞位置的单填充缺陷浓度也比 Ga 的高。由于 In 在孔洞中提供的电子为 n 型掺杂,因此 In 掺杂的系统在整个 Sb 化学势变化范围内均为 n 型掺杂,载流子浓度也比 Ga 掺杂系统的高,最高达到 $4.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,这个值比最近的实验值 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 要稍低一些,这可能是由于实验制备的复杂性和多样性,存在一些不可预测的缺陷。

虽然理论上可以算出各个不同缺陷的缺陷浓度,但

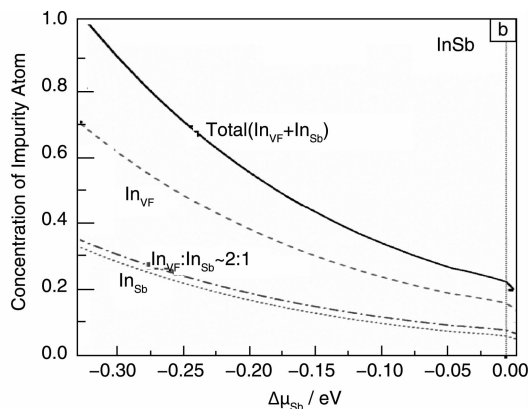
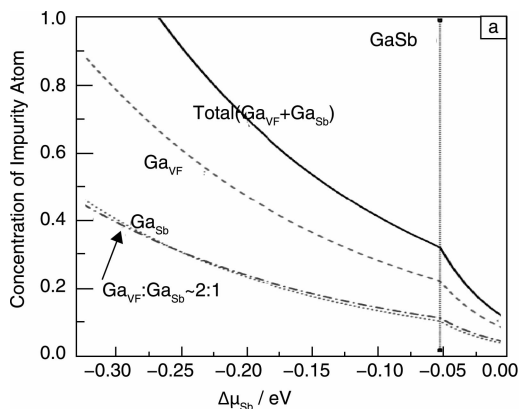


图 3 Ga, In 在方钴矿中的总的固溶度和它们在填充位置及 Sb 取代位置的固溶度与 Sb 有效化学势的关系: (a) Ga, (b) In

Fig. 3 Total impurity atom concentration and their filling position and Sb replaced position as a function of Sb chemical potential: (a) Ga-containing CoSb_3 and (b) In-containing CoSb_3

对于 In 掺杂的系统, In 在填充孔洞位置和在 Sb 位置的比例高于 2:1,说明在 In 掺杂系统中,不是完全的电荷补偿,在孔洞中的要稍高一些。这也和之前的理论和实验结果一致。在 Sb 化学势为 0 时, In 在方钴矿中的总固溶度 0.2,这比最近实验上固溶度最大 0.27 稍低一些,但是之前的讨论表明,固溶度与 Sb 化学势密切相关,虽然实验上控制困难,但是一般是与 CoSb_3 中化学配比相关,由于 In 在 Sb 位置稍多一些,所以 In 掺杂系统的 Sb 化学势应该比 Ga 掺杂的系统低,通过控制 Sb 化学势,发现,在 Sb 化学势为 -0.05 eV 时, In 在方钴矿中的固溶度为 0.272,与实验值接近。在 Sb 化学势更低时, In 的固溶度也逐渐增加,理论上最大可达到在空洞中的固溶度为 0.7。

3.3 材料微结构特性和化学键

通过讨论,得出 Ga, In 等掺杂元素与其他的满足电

是实验上测试条件的限制,一般只能测出制备出的材料的整体结构特征,比如 Ga, In 等在孔洞位置和在 Sb 位置总浓度,而想要细分每种缺陷各占的百分比却比较困难,因此计算了 Ga, In 在方钴矿中总的固溶度以及其在孔洞中和在 Sb 位置总的固溶度,如图 3 所示。图 3 纵坐标为掺杂原子与总空洞数的相对浓度,从图中可以看出,在 Sb 化学势为 0 时, Ga 在空洞中和在 Sb 位置的总浓度为 0.12,与之前的实验值比较吻合,随着 Sb 化学势的降低, Ga 在方钴矿中的固溶度逐渐增加。而通过比较 Ga 在空洞中的固溶度和在 Sb 位置固溶度时发现,在整个范围内, Ga 在两个位置总体比例基本上为 2:1,这也从侧面说明 Ga 在方钴矿中以 2:1 比例存在于孔洞位置和 Sb 取代位置,形成完全的电荷自补偿的复合缺陷。在 Sb 化学势较低的情况, Ga 在方钴矿中的固溶度非常高,在空洞中达到 0.9,但是由于实验上 Sb 化学势控制的难度,这一高掺杂量的化合物在实验上很难实现。

负性选择规则的元素不同,这些元素都形成稳定单填充的方钴矿化合物,而 Ga, In 很难形成单一的填充或者替换的缺陷,而是倾向于形成填充-替换同时存在的复合缺陷。为了验证上述结果的正确性,通过 SEM 和 TEM 分析了成分为 $(\text{Ga}_{\text{VF}})_{0.1} \text{Co}_4 \text{Sb}_{11.95} (\text{Ga}_{\text{Sb}})_{0.05}$ 化合物不同位置的微结构,得出整体的成分组成^[38],如图 4 所示。图 4a 中三角图形为 SEM 结果,圆圈图形为 TEM 结果,图 4b 中三角图形为 TEM 结果,圆圈图形为 SEM 结果,图中斜线为理想的掺杂原子在填充和替换位置比例为 2:1 时 Sb 原子百分数随 Ga, In 原子百分数的变化,从图中可以看出,不管是实验上原始配比如何,还是同一种样品不同位置的微结构成分分析,随着 Ga, In 量的增多, Sb 量线性减少,并沿着理想的斜线 $m_{\text{Sb}} = 75\% - 5/6 n_M$ ($M = \text{Ga, In}$)。

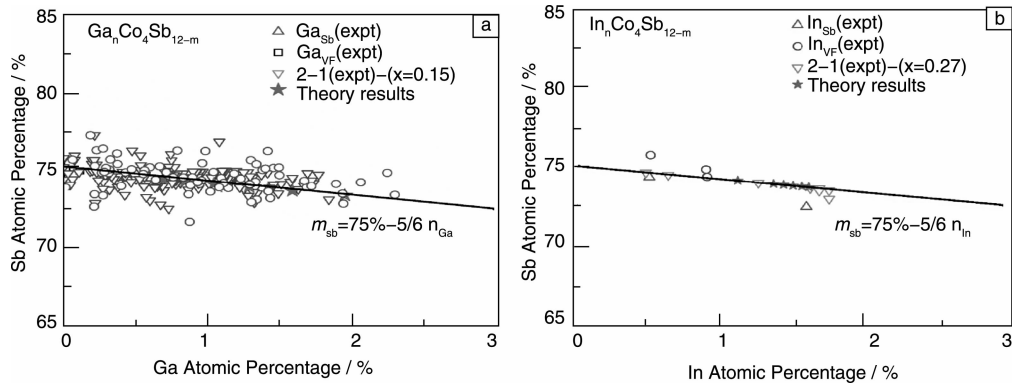


图 4 不同成分的 Ga, In 掺杂的方钴矿化合物中 Sb 原子百分数随着掺杂原子 Ga, In 原子百分数的变化: (a) Ga 掺杂, (b) In 掺杂

Fig. 4 Sb atomic percentage as a function of Ga, In atomic percentage in Ga-and In-doped CoSb₃: (a) Ga doping, (b) In doping

图 4 从实验上进一步证明了 Ga, In 等元素在方钴矿中倾向于形成电荷自补偿双位掺杂的复合缺陷, 这可能与 Ga, In 的半径有关, 因为 Ga, In 电子结构类似于碱金属, 最外层有一个电子。之前一系列填充量研究的工作表明填充原子半径太大或者太小都不能形成稳定的填充方钴矿化合物。而填充和替换同时存在, 一方面电荷补偿的效应使得体系能量降低, 另一方面填充原子和周围取代 Sb 位置的杂质原子之间相互作用也使得系统能量降低。图 5 给出了正常 Ba 填充和 Ga 掺杂的方钴矿中一个 Sb 四元环和中间孔洞位置的电荷密度差, 虚线表示失电子, 实线表示得电子。从图中可以看出, 对于 Ba 填充的方钴矿, Ba 与周围 Sb 原子主要形成离子键, 填充原子向方钴矿提供电子, 而 Ga 由于离子半径小, 偏离孔洞的中间位置, 并且与周围的 Sb 原子和取代 Sb 位置的 Ga 原子形成共价键, 这一化学键的区别也造成了 Ga, In 等在方钴矿中形成不同于一般正常填充原子的单一填充缺陷。

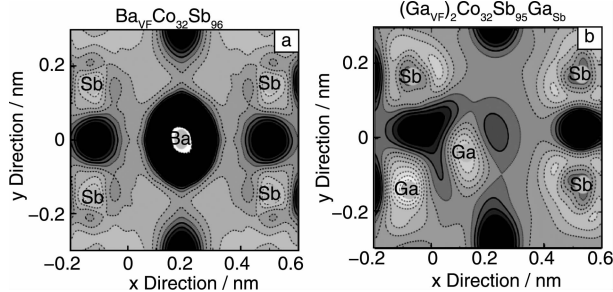


图 5 Sb 原子四元环的电荷密度差: (a) BaCo₃₂Sb₉₆, (b) Ga₂Co₃₂Sb₉₅Ga

Fig. 5 Charge density difference at Sb four-ring plane in BaCo₃₂Sb₉₆ (a) and Ga₂Co₃₂Sb₉₅Ga (b)

3.4 Ga, In 在方钴矿中的高固溶度及其亚稳特性

图 3 指出在 Sb 化学势低的情况下, Ga, In 在方钴矿中的固溶度很高, 但是这是在高温下的结果, 从表 1 可

以看出, 所有的缺陷形成能在 0 K 时都是正值, 说明这些缺陷实际上是亚稳的, 通过考虑温度带来的构型熵的因素, 某些复合缺陷由正值转变为负值。考虑了电荷完全补偿电中性的几个复合缺陷在不同 Sb 化学势情况下的缺陷形成能, 如图 6, 横坐标表示不同电中性缺陷(填充位置和替换位置的比例分别为 2:1, 4:2, 6:3), 分别取 Sb 化学势两个极限 0 eV 和 -0.33 eV。从图中可以看出在低 Sb 化学势的情况, Ga, In 杂质缺陷的形成能在高温下都很低, 对于 Ga 掺杂系统, 缺陷 2-1 为负值, 且随着掺杂量的增多, 形成能增加并不多, 在 0 eV 左右徘徊, 甚至 6-3 的高掺杂缺陷, 能量也很低, 对于 In 掺杂的系统, 随着掺杂量的增加, 其缺陷形成能几乎没有变化, 均表明在高温和 Sb 低化学势条件下, Ga, In 均可形成高固溶度的亚稳掺杂方钴矿化合物。

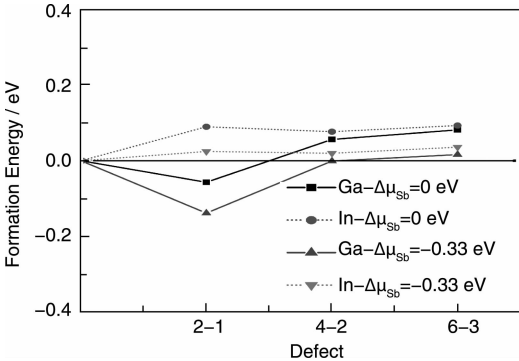


图 6 1 000 K 下几个完全电荷补偿缺陷的形成能

Fig. 6 Formation energies of a few different fully charge-compensated defects under different Sb chemical potentials at 1 000 K

4 结 论

通过系统研究 Ga, In 掺杂 CoSb₃ 方钴矿化合物中的缺陷形式。结果表明, 在 0 K 下, Ga, In 均很难形成稳

定的填充或替换,或填充替换同时存在的各种缺陷。高温 1 000 K 下,考虑了不同原子的构型熵, Ga, In 在方钴矿中的缺陷形式与实验条件密切相关。缺陷形成能的研究发现, Ga 主要形成填充-替换比例为 2:1 的完全电荷自补偿复合缺陷,而在高费米能级时形成 Ga 替换 Sb 的取代缺陷。而 In 原子形成何种缺陷对实验条件更加敏感,在不同费米能级时,可形成单填充、填充-替换,以及单替换的不同缺陷形态。载流子浓度的研究结果表明, Ga, In 均为 n 型掺杂的半导体,由于 Ga 掺杂方钴矿的主要缺陷是电荷完全补偿的 2-1 复合缺陷,其载流子浓度很低,几乎接近本征半导体。而 In 形成的主要缺陷虽然也是 2-1, 4-2 的电荷补偿缺陷,但是由于 In 在晶格空洞中的填充缺陷浓度稍高一些,因此具有比 Ga 掺杂更高的载流子浓度。进一步对化学键的分析表明, Ga, In 等倾向于形成复合缺陷的原因是其离子半径较小,在空洞位置会偏离中心位置而与周围的 Sb 原子和杂质原子形成共价键,降低体系的能量。本工作提供了一个有效的优化热电性能的方法,可以在更大范围内调整载流子浓度,同时双位的掺杂对降低热导率更加有效。这种巨正则系宗研究缺陷浓度的方法也可用于其他材料的缺陷研究中。

参考文献 References

- [1] Liu Enke (刘恩科), Zhu Bingsheng (朱秉升), Luo Jinsheng (罗晋生). *Semiconductor physics* (半导体物理学) [M]. Beijing: Electronic Industry Press, 2003.
- [2] Ioffe A F. *Thermoelements and Thermoelectric Cooling* [M]. Infosearch, London, UK, 1956: 1–33.
- [3] Chen G, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, *et al.* Recent Development in Thermoelectric Materials [J]. *Inter Mater Rev*, 2003, 48 (1): 45–66, and references therein.
- [4] Nolas G S, Sharp J, Goldsmid H J. *Thermoelectrics Basic Principles and New Materials Developments* [M]. Springer, 2001.
- [5] Ni W, Chen W M, Buyanova I A, *et al.* Some Critical Issues on Growth of High Quality Si and SiGe Films Using a Solid-source Molecular Beam Epitaxy System [J]. *J Crystal Growth*, 1995, 157: 242–247.
- [6] Frost R T, Corelli J C, Balicki M. Reactor Irradiation PbTe, Bi₂Te₃ and ZnSb [J]. *Advanced Energy Conversion*, 1962, 2: 77–78.
- [7] Harman T C. Control of Imperfections in Crystals of Pb_{1-x}Sn_xTe, Pb_{1-x}Sn_xSe, PbSn_{1-x}Se_x [J]. *J Nonmetals*, 1973, 1: 183.
- [8] Gelbstein Y, Dashevsky Z, Dariel M P. High Performance n-Type PbTe-Based Materials for Thermoelectric Applications [J]. *Physica B-Condensed matter*, 2005, 363(1–4): 196–205.
- [9] Singh G J. Theoretical and Computational Approaches for Identifying and Optimizing Novel Thermoelectric Materials [M]//*Recent Trends in Thermoelectric Materials Research*. Amsterdam: Elsevier, 2001, 70: 125–177.
- [10] Sales B, Mandrus D, Williams R K. Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials [J]. *Science*, 1996, 272(5 266): 1 325–1 328.
- [11] Nolas G S, Morelli D T, Tritt T M. Skutterudites: A Phonon-Glass Electron-Crystal, Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications [J]. *Annu Rev Mater Sci*, 1999, 29: 89–116.
- [12] Madsen G K H, Schwarz K, Blaha P, *et al.* Electronic Structure and Transport in Type-I and Type-VIII Clathrates Containing Strontium, Barium, and Europium [J]. *Phys Rev B*, 2003, 68(12): 125 212.
- [13] Blake N P, Latturmer S, Bryan J D, *et al.* Band Structures and Thermoelectric Properties of the Clathrates Ba₈Ga₁₆Ge₃₀, Sr₈Ga₁₆Ge₃₀, Ba₈Ga₁₆Si₃₀, and Ba₈In₁₆Sn₃₀ [J]. *J Chem Phys*, 2001, 115(17): 8 060–8 073.
- [14] Slack G A. In *Thermoelectric Handbook* [M]. Powe D M (CRC, Boca Raton, FL), 1995: 407–440.
- [15] Uher C. In *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research II, Semiconductors and Semimetals* [M]. San Diego: Academic Press, 2000, 69: 139–253.
- [16] Chen L D, Kawahara T, Tang X F, *et al.* Anomalous Barium Filling Fraction and N-type Thermoelectric Performance of Ba_yCo₄Sb₁₂ [J]. *J Appl Phys*, 2001, 90(4): 1 864–1 868.
- [17] Shi X, Zhang W, Chen L D, *et al.* Filling Fraction Limit for Intrinsic Voids in Crystals: Doping in Skutterudites [J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 95(18): 185 503 and references therein.
- [18] Zhang W, Shi X, Mei Z G, *et al.* Prediction of an Ultrahigh Filling Fraction for K in CoSb₃ [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89 (11): 112 105.
- [19] Mei Z G, Zhang W, Chen L D, *et al.* Filling Fraction Limits for Rare-Earth Atoms in CoSb₃: An Ab Initio Approach [J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(15): 153 202.
- [20] Xi L, Yang J, Zhang W, *et al.* Anomalous Dual-Element Filling in Partially Filled Skutterudites [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131 (15): 5 560–5 563.
- [21] Xi L, Yang J, Zhang W, *et al.* Filled Skutterudites: from Single to Multiple Filling [J]. *J Kor Ceram Soc*, 2010, 47(1): 54–60.
- [22] Xi L, Yang J, C. F. Lu C F, *et al.* Systematic Study of the Multiple-Element Filling in Caged Skutterudite CoSb₃ [J]. *Chem Mater*, 2010, 22(7): 2 384–2 394.
- [23] Yang J, Zhang W, Bai S Q, *et al.* Dual-Frequency Resonant Phonon Scattering in Ba_xR_yCo₄Sb₁₂ (R = La, Ce, and Sr) [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(19): 192 111.
- [24] Shi X, Kong H, Li C P, *et al.* Low Thermal Conductivity and High Thermoelectric Figure of Merit in N-type Ba_xYb_yCo₄Sb₁₂ Double-filled Skutterudites [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(18): 182 101.

- [25] Bai S Q, Pei Y Z, Chen L D, *et al.* Enhanced Thermoelectric Performance of Dual-element-filled Skutterudites Ba_xCe_yCo₄Sb₁₂[J], *Acta Mater*, 2009, 57(11): 3 135 – 3 139.
- [26] Zhao W Y, Dong C L, Wei P, *et al.* Synthesis and High Temperature Transport Properties of Barium and Indium Double-filled Skutterudites Ba_xIn_yCo₄Sb_{12-x}[J], *J Appl Phys*, 2007, 102(11): 113 708.
- [27] Li H, Tang X F, Zhang Q J, *et al.* High Performance In_xCe_yCo₄Sb₁₂ Thermoelectric Materials with in Situ Forming Nanostructured InSb Phase[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(10): 102 114.
- [28] Shi X, Yang J, Salvador J R, *et al.* Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transport[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(20): 7 837 – 7 846.
- [29] Harnwungmong A, Kurosaki K, Plirdpring T, *et al.* Thermoelectric Properties of Ga-Added CoSb₃ Based Skutterudites[J]. *J Appl Phys*, 2011, 110(1): 013 521.
- [30] He T, Chen J Z, Rosenfeld H D, *et al.* Thermoelectric Properties of Indium-Filled Skutterudites[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(3): 759 – 762.
- [31] Mallik R C, Jung J Y, Ur S C, *et al.* Thermoelectric Properties of In_xCo₄Sb₁₂ Skutterudites[J]. *Met Mater Int*, 2008, 14(2): 223.
- [32] Mallik R C, Mueller E, Kim I H. Thermoelectric Properties of Indium Filled and Germanium Doped Co₄Sb₁₂ Skutterudites[J]. *J Appl Phys*, 2012, 111(2): 023 708.
- [33] Grytsiv A, Rogl P, Michor H, *et al.* In_yCo₄Sb₁₂ Skutterudite: Phase Equilibria and Crystal Structure[J]. *J Electron Mater*, 2013, 42(10): 2 940 – 2 952.
- [34] J. Graff J, S. Zhu S, T. Holgate T, *et al.* High-Temperature Thermoelectric Properties of Co₄Sb₁₂-Based Skutterudites with Multiple Filler Atoms: Ce_{0.1}In_xYb_yCo₄Sb₁₂[J]. *J Electron Mater*, 2011, 40(5): 696 – 701.
- [35] Sesselmann A, Dasgupta T, Kelm K, *et al.* Transport Properties and Microstructure of Indium-Added Cobalt-Antimony-Based Skutterudites[J]. *J Mater Res*, 2011, 26(15): 1 820 – 1 826.
- [36] Qiu Y T, Xi L, Shi X, *et al.* Charge-Compensated Compound Defects in Ga-Containing Thermoelectric Skutterudites[J]. *Adv Func Mater*, 2013, 23(25): 3 194 – 3 203.
- [37] Tang Y L, Qiu Y T, Xi L, *et al.* Phase Diagram of In-Co-Sb System and Thermoelectric Properties of In-containing Skutterudites[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(2): 812 – 819.
- [38] Qiu Y T, Xing J J, Gao X, *et al.* Electrical Properties and Microscopic Study on Compound Defects in Ga-contained Thermoelectric Skutterudites[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(28): 10 952 – 10 959.
- [39] Kresse G, Furthmüller J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set[J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(16): 11 169 – 11 186.
- [40] Kresse G, Hafner J. Ab Initio Molecular-Dynamics for Liquid-Metals[J]. *Phys Rev B*, 1993, 47(1): 558 – 561
- [41] Park C H, Kim Y S. Ab Initio Study of Native Point-Defects in CoSb₃: Understanding Off-stoichiometric Doping Properties[J]. *Phys Rev B*, 2010, 81(8): 085 206.
- [42] Zhao J L, Zhang W Q, Li X M, *et al.* Convergence of the Formation Energies of Intrinsic Point Defects in Wurtzite ZnO: First-Principles Study by Projector Augmented Wave Method[J]. *J Phys: Condens. Matter*, 2006, 18(5): 1 495 – 1 508.
- [43] Nazarov R, Hickel T, Neugebauer J. First-principles Study of the Thermodynamics of Hydrogen-Vacancy Interaction in Fcc Iron[J]. *Phys Rev B*, 2010, 82(22): 224 104.
- [44] Zhang W, Smith J R, Wang X G. Thermodynamics from Ab Initio Computations[J]. *Phys Rev B*, 2004, 70(2): 024 103.

(编辑: 盖少飞 易毅刚)