

Гальваномагнитные свойства моносилицида кобальта и сплавов на его основе

© А.Ю. Овчинников^{1,2}, П.П. Константинов¹, Д.А. Пшеная-Северин^{1,2}, А.Т. Бурков¹

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

E-mail: ovchinnikov.ayu@yandex.ru

Поступила в Редакцию 7 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 10 февраля 2019 г.

Принята к публикации 14 февраля 2019 г.

Исследованы коэффициент Холла и проводимость моносилицида кобальта CoSi, а также сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ и $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}$ с содержанием до 8 ат% железа и до 5 ат% никеля. Измерены температурные зависимости коэффициента Холла и проводимости в диапазоне температур 77–800 К. Теоретическая интерпретация экспериментальных зависимостей выполнена на основе двух разных моделей электронной структуры соединения: простой 2-зонной полуметаллической структуры с небольшим перекрытием изотропных параболических зон и электронной структуры, рассчитанной из первых принципов и содержащей вблизи энергии Ферми топологические особенности с многократно вырожденными пересечениями зон.

DOI: 10.21883/FTP.2019.06.47720.29

1. Введение

Моносилицид кобальта (CoSi), а также его твердые растворы с замещением атомов кобальта на никель (Ni) и железо (Fe) рассматривались как перспективные термоэлектрические материалы еще в 60-х годах прошлого века [1,2]. Эти материалы достаточно просто синтезировать, они значительно дешевле традиционного теллурида висмута, устойчивы при высоких температурах, механически прочны, а стехиометрический CoSi обладает термоэдс порядка -80 мкВ/К и проводимостью до 10^4 (Ом·см)⁻¹ при комнатной температуре. С появлением новых сведений о зонной структуре этих соединений [3–5] вновь возник интерес к их исследованию.

В исследованиях [3,4] был произведен расчет зонной структуры CoSi из первых принципов, а в работе [5] были изучены топологические свойства зонной структуры CoSi. В результате исследований было выявлено наличие особенностей электронного спектра, которые не учитываются в простой полуметаллической модели. Главной особенностью, потребовавшей модификации ранее использованных методов описания транспортных свойств, является наличие вблизи уровня Ферми зон с линейным законом дисперсии. В Γ и R точках зоны Бриллюэна были обнаружены узлы с многократным вырождением зон, обладающие топологическим зарядом больше единицы. Поэтому данные материалы можно отнести к классу топологических полуметаллов.

В работе для расчета кинетических коэффициентов используются две модели зонной структуры. В первой модели, традиционной для полуметаллов, рассматривались две параболические зоны электронов и дырок с небольшим энергетическим перекрытием и учитывалось рассеяние носителей тока на акустических фононах [2]. В настоящей работе с использованием эксперименталь-

ных температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Холла получены параметры модели, обсуждаются ее особенности и определен диапазон температур, в которых достигается хорошее согласие расчета с экспериментом. Во второй модели мы использовали электронный спектр, полученный с помощью первопринципных расчетов. Коэффициент Холла R_H и проводимость σ рассчитаны в приближении постоянного времени релаксации, часто встречающемся в литературе. Кроме того, был проведен также расчет с учетом зависимости времени релаксации от энергии, которая соответствовала рассеянию на фононах и близкодествующем потенциале точечных дефектов. Было проведено сравнение результатов расчета с использованием указанных приближений и показано, что наряду с особенностями зонной структуры для правильного описания кинетических коэффициентов важен также учет энергетической зависимости времени релаксации.

2. Методика эксперимента

Исследованные образцы являются монокристаллами. CoSi и твердые растворы $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ и $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ получены прямым сплавлением компонентов. После охлаждения материалы были раздроблены, а затем дополнительно протянуты по методу Бриджмена для рекристаллизации.

Коэффициент Холла и проводимость образцов измерены при температурах от 77 до 800 К. При проведении исследований применялся двухчастотный метод измерения коэффициента Холла совместно с методом автоматической компенсации. В качестве источника компенсирующего напряжения используется напряжение от умножителя, перемножающего сигналы, пропорциональные току через образец и магнитному полю. Этот

метод устраняет необходимость в стабилизации тока и магнитного поля в образце, что облегчает автоматизацию процедуры измерения. Максимальная сила тока, протекающего через образец, достигает 1 А, частота — 72 Гц, амплитуда магнитного поля — 0.15 Тл, частота — 50 Гц. Измерения холловского напряжения проводятся на разностной частоте 22 Гц. Чувствительность системы составляет $5 \cdot 10^{-10}$ В. Одновременно с постоянной Холла измеряется электрическое сопротивление образца. Подробное описание измерительной установки содержится в работе [6].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 показаны зависимости коэффициента Холла $R_H(T)$ и электропроводности $\sigma(T)$ CoSi и соединений на его основе, измеренные в температурном диапазоне 77–800 К, а также расчетные кривые.

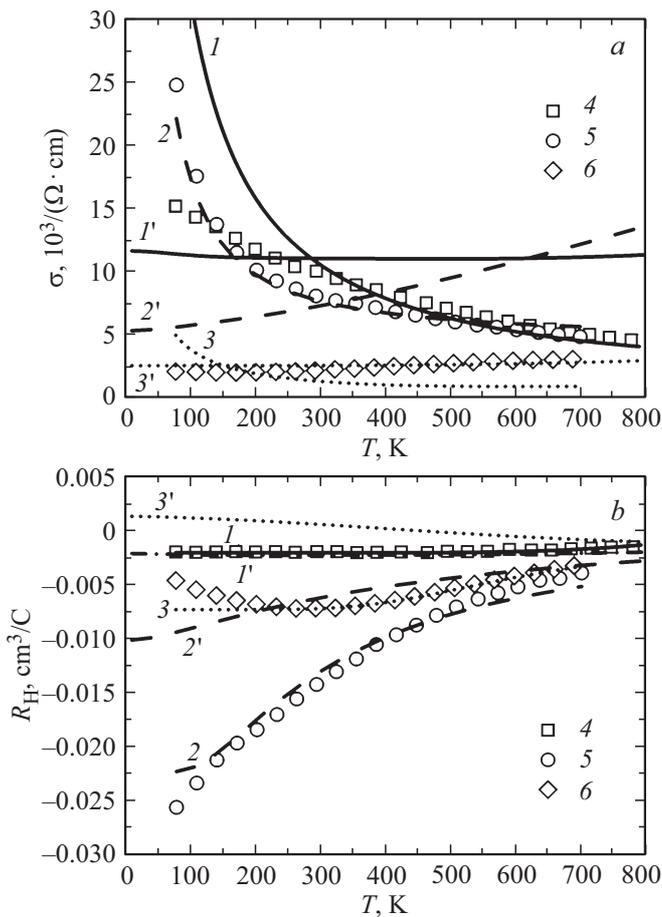


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности σ (a) и коэффициента Холла R_H (b). Линии — результат расчета с использованием двухзонной модели [2,7] (1–3) и первопринципных расчетов в приближении постоянного времени релаксации (1'–3'). Символами обозначены экспериментальные значения. $\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Si}$ — 1, 1', 4; CoSi — 2, 2', 5; $\text{Co}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{Si}$ — 3, 3', 6.

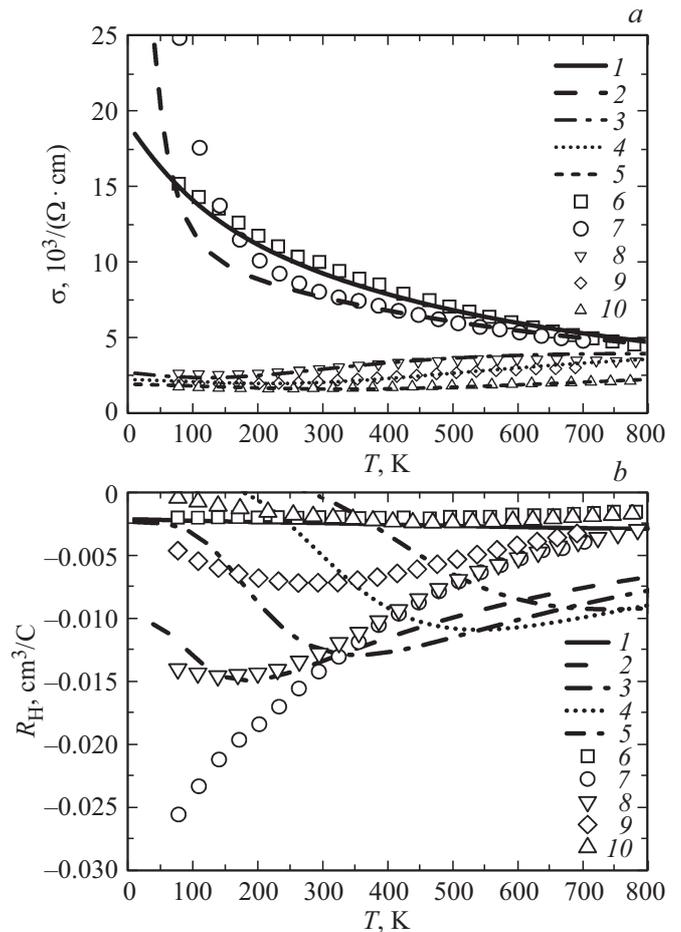


Рис. 2. Температурные зависимости σ (a) и R_H (b), полученные с использованием первопринципных расчетов электронного спектра в приближении времени релаксации, зависящего от плотности состояний (1–5). Символами обозначены экспериментальные значения. $\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Si}$ — 1, 6; CoSi — 2, 7; $\text{Co}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{Si}$ — 3, 8; $\text{Co}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{Si}$ — 4, 9; $\text{Co}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{Si}$ — 5, 10.

Формулы для вычисления кинетических коэффициентов в двухзонной параболической модели подробно обсуждались в работах [2,7]. Вид энергетического спектра схематически изображен на рис. 3 (пунктирная линия). Он описывается величинами эффективных масс электронов и дырок (m_n, m_p), а также величиной энергетического перекрытия зоны проводимости и валентной зоны $\Delta E(T)$. В модели рассматривается рассеяние электронов на акустических фоновых. Обратное время релаксации имеет следующую зависимость от температуры и энергии: $\tau^{-1} \sim T\varepsilon^{1/2}$. Отношение подвижностей электронов и дырок (u_n/u_p) не зависит от температуры явно, а его величина определяется параметром b :

$$\frac{u_n}{u_p} = b \frac{F_0(\mu_n^*)/F_{1/2}(\mu_n^*)}{F_0(\mu_p^*)/F_{1/2}(\mu_p^*)}, \quad (1)$$

где $F_i(\mu^*)$ — интегралы Ферми, μ_n^*, μ_p^* — приведенные химические потенциалы электронов и дырок

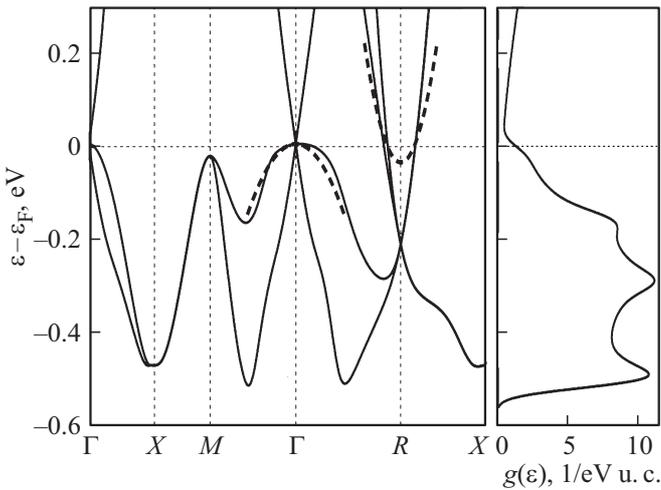


Рис. 3. Зонная структура (слева) и плотность состояний (справа), рассчитанные по методу функционала электронной плотности в данной работе. Пунктирными линиями показана электронная структура в двузонной полуметаллической модели [7].

в единицах k_0T , связанные соотношением $\mu_n^* + \mu_p^* = \Delta E(T)/k_0T$. В данной модели зависимость энергетического перекрытия зон от температуры учитывалась в виде $\Delta E(T) = \Delta E + \beta T$, где ΔE — величина перекрытия зон при нулевой температуре, а β — ее линейный температурный коэффициент.

Положение уровня химического потенциала определялось независимой от температуры разностью концентраций электронов и дырок ($n - p$), которые определялись соотношением

$$n, p = 4\pi \left(\frac{2m_{n,p}^* k_0 T}{\hbar^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\mu_{n,p}^*). \quad (2)$$

Коэффициент Холла вычислялся по формуле

$$R_H = \frac{p - nb^2}{e(p + nb)^2}. \quad (3)$$

На рис. 1 приведены экспериментальные температурные зависимости электропроводности и коэффициента Холла для образцов $\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Si}$, CoSi и $\text{Co}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{Si}$. Соответствующие расчетные кривые 1–3 построены с использованием обсуждаемой модели. Эффективные массы для всех составов одинаковы и составляют $2m_0$ и $6m_0$ для электронов и дырок соответственно [7]. Значения остальных параметров были найдены из условия наилучшего согласия расчетных и экспериментальных температурных зависимостей коэффициента Холла и электропроводности, они приведены в таблице.

Из рис. 1 видно, что температурная зависимость электропроводности CoSi достаточно хорошо описывается теоретической кривой с учетом акустического рассеяния носителей тока. В образцах с замещением кобальта на никель при температурах ниже комнатной отличие

расчетных и экспериментальных зависимостей электропроводности связано с влиянием сплавного рассеяния в твердых растворах, не учитываемого в модели [2,7]. Проводимость образцов с добавлением железа убывает в области низких температур и начинает возрастать при температурах выше 200–300 К, что не удается объяснить с точки зрения традиционной модели с энергетическим перекрытием параболических зон электронов и дырок.

Коэффициент Холла в образцах с никелем мал по модулю и практически не зависит от температуры. Это стандартное поведение хорошо описывается в данной модели. Однако в образце CoSi и в твердом растворе с железом имеется сильная температурная зависимость $R_H(T)$, свидетельствующая о многозонной структуре электронного спектра. Она воспроизводится в расчетах при температурах выше комнатной. В твердых растворах с железом коэффициент Холла возрастает по модулю при низких температурах, имеет максимум при 200 К для образца с 1.5 ат% Fe. С увеличением содержания Fe в твердом растворе возрастает температура, при которой наблюдается максимум: при содержании 4 ат% Fe максимум наблюдается при температуре 300 К, а при содержании 8 ат% Fe — при 500 К. При дальнейшем росте температуры абсолютное значение R_H уменьшается. В то же время расчетные кривые $R_H(T)$ при низких температурах выходят на насыщение.

Как показало сравнение с данными работ [2,7], полученный набор параметров не является единственным. Это связано с тем, что кинетические коэффициенты одновременно определяются видом энергетических зависимостей как электронного спектра, так и времени релаксации, вклад которых в рамках данной модели оказывается невозможным разделить.

Для того чтобы уменьшить эту неопределенность, а также учесть особенности сложного электронного спектра CoSi , во второй модели для описания транспортных свойств использовались результаты первопринципного расчета [3–5]. Расчет энергетического спектра проводился по методу функционала электронной плотности в пакете QuantumEspresso [8] с использованием градиентного приближения для функционала электронной плотности без учета спин-орбитального взаимодействия. Число плоских волн определялось максимальной энергией 90Ry, для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась сетка Монхорста–Пака $6 \times 6 \times 6$. Равновесные параметры решетки оказались равны $a = 4.4348 \text{ \AA}$, $x_{\text{Co}} = 0.144$, $x_{\text{Si}} = 0.843$. Вид зонной структуры приведен на рис. 3 (сплошные кривые).

Параметры двузонной модели для описания свойств твердых растворов на основе моносилицида кобальта

Состав	$n-p, 10^{20} \text{ см}^{-3}$	$\Delta E, \text{ мэВ}$	$\beta, 10^{-6} \text{ эВ/К}$	b
$\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Si}$	30	–30	20	3.5
CoSi	2.8	–41	90	6.8
$\text{Co}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{Si}$	–8.5	0	150	8.4

Для вычисления кинетических коэффициентов необходимы значения одноэлектронных энергий на более плотной сетке в зоне Бриллюэна ($64 \times 64 \times 64$), которые были получены с использованием ванье-интерполяции зонной структуры [9].

В этой модели были использованы два приближения для времени релаксации электронов: постоянное время релаксации и время релаксации, обратно пропорциональное плотности состояний. Первое приближение наиболее часто используется в литературе для расчета кинетических коэффициентов с использованием первопринципного подхода. Второе приближение для энергетической зависимости времени релаксации позволяет описать основные черты рассеяния носителей тока на акустических фононах и на близкодествующем потенциале точечных дефектов (сплавное рассеяние в твердых растворах):

$$\tau \propto \frac{1}{(w_a T + w_d)g(\varepsilon)}, \quad (4)$$

где $g(\varepsilon)$ — плотность состояний, а параметры w_a и w_d определяют интенсивность акустического и сплавного рассеяния соответственно.

Формулы для вычисления электропроводности приведены в работе [9]:

$$\sigma_{ij} = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\partial f_0(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right) \Theta_{ij}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (5)$$

где $f_0(\varepsilon, \mu, T)$ — функция распределения Ферми, $\Theta_{ij}(\varepsilon)$ — транспортная функция распределения:

$$\Theta_{ij}(\varepsilon) = \frac{2}{V} \sum_{n, \mathbf{k}} v_i(n, \mathbf{k}) v_j(n, \mathbf{k}) \tau(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n, \mathbf{k}}), \quad (6)$$

а $v_i(n, \mathbf{k}) = \hbar^{-1} \partial \varepsilon_{n, \mathbf{k}} / \partial k_i$ — компоненты скорости электрона с волновым вектором \mathbf{k} в зоне с номером n .

Выражения для коэффициента Холла в кубическом кристалле были получены из общих формул [10] в приближении времени релаксации, зависящего от энергии:

$$R = \frac{\sigma_{123}}{\sigma_{11}^2}, \quad (7)$$

где

$$\sigma_{123} = -\frac{e^3}{c} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\partial f_0(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right) \Theta_{R_H}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (8)$$

а входящая в него функция распределения

$$\Theta_{R_H}(\varepsilon) = \frac{2}{V} \sum_{n, \mathbf{k}} (v_2^2(n, \mathbf{k}) m_{11}^{-1}(n, \mathbf{k}) - v_1(n, \mathbf{k}) v_2(n, \mathbf{k}) m_{12}^{-1}(n, \mathbf{k})) \tau^2(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n, \mathbf{k}}), \quad (9)$$

где $m_{ij}^{-1}(n, \mathbf{k}) = \hbar^{-2} \partial^2 \varepsilon_{n, \mathbf{k}} / \partial k_i \partial k_j$ — компоненты тензора обратных эффективных масс.

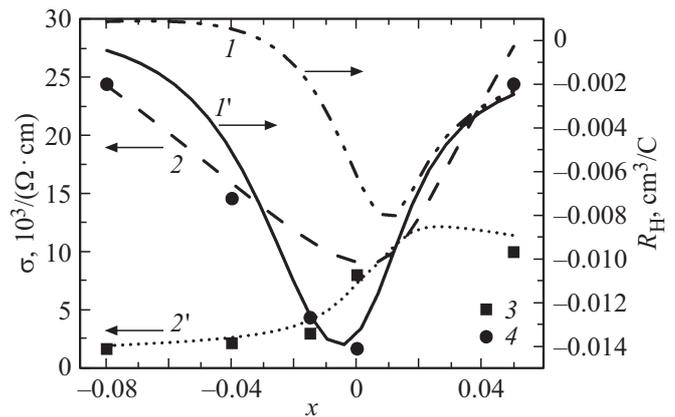


Рис. 4. Концентрационные зависимости σ и R_H при комнатной температуре, полученные с использованием первопринципных расчетов электронного спектра в приближении постоянного времени релаксации (I — R_H , 2 — σ) и времени релаксации, обратно пропорционального плотности состояний (I' — R_H , $2'$ — σ). Символами обозначены экспериментальные значения (3 — σ , 4 — R_H).

На рис. 1 кривые I' – $3'$ построены в приближении постоянного времени релаксации. Видно, что описать температурные зависимости кинетических коэффициентов в таком приближении не удастся. Согласно расчетам оказывается, что проводимость возрастает с ростом температуры, но в эксперименте это наблюдается лишь в составах с добавлением железа. Зависимость $R_H(T)$ в данном приближении также не совпадает с экспериментальной (рис. 1).

Если учесть энергетическую зависимость времени релаксации в виде (4), то согласование расчетных и экспериментальных кривых улучшается. Следует заметить, что в таком приближении рассчитанная зависимость $R_H(T)$ содержит характерные особенности, описанные выше, которые невозможно получить в рамках других моделей. Вариация параметров w_a и w_d позволяет получить хорошее согласие расчетных и экспериментальных температурных зависимостей проводимости, но не изменяет зависимости $R_H(T)$. Величина $w_d/(300w_a)$, характеризующая относительную интенсивность рассеяния на точечных дефектах, равна нулю для чистого CoSi, а для состава с добавлением 5 ат% Ni — единице. С увеличением содержания Fe $w_d/(300w_a)$ растет: 1.33 для образца с содержанием 1.5 ат% Fe, 4.5 — для 4 ат% Fe и 7 — для 8 ат% Fe. Сравнение этих параметров для близких концентраций примесей (5 ат% Ni и 4 ат% Fe) показывает, что относительный вклад сплавного рассеяния оказывается выше в образцах, легированных железом. Полученные зависимости показаны на рис. 2.

На рис. 4 приведены концентрационные зависимости σ и R_H твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}(\text{Ni})_x\text{Si}$ при комнатной температуре (отрицательные значения x соответствуют содержанию Fe, положительные — содержанию Ni). Видно, что для всех исследованных составов использование времени релаксации, обратно пропорци-

онального плотности состояний, позволяет лучше описать кинетические коэффициенты по сравнению с часто используемым в первопринципных расчетах приближением постоянного времени релаксации. Из рис. 3 видно, что плотность состояний резко возрастает в области энергий, лежащих ниже уровня Ферми ε_F в чистом силициде кобальта. Поэтому подвижность носителей при $\varepsilon < \varepsilon_F$ будет значительно ниже, чем при $\varepsilon > \varepsilon_F$. При легировании никелем (железом) уровень химического потенциала сдвигается вверх (вниз) по отношению к ε_F в CoSi, в область состояний с большей (меньшей) подвижностью. Наряду с большей интенсивностью примесного рассеяния в образцах с железом это объясняет асимметрию проводимости при легировании никелем и железом.

4. Заключение

В работе представлены экспериментальные данные о температурных зависимостях коэффициента Холла и проводимости моносилицида кобальта CoSi и соединений на его основе при температурах 77–800 К. Показано, что в рамках традиционной для полуметаллов модели невозможно описать поведение кинетических коэффициентов во всем температурном диапазоне. Кроме того, параметры, описывающие зонную структуру, механизмы рассеяния и концентрацию носителей, взаимосвязаны и поэтому определяются неоднозначно.

Отчасти такую неоднозначность удастся устранить, используя результаты первопринципных расчетов электронного спектра, которые позволяют учесть особенности реальной зонной структуры материала при вычислении кинетических коэффициентов. Однако расчеты с применением наиболее часто используемого в литературе приближения постоянного времени релаксации плохо согласуются с экспериментальными температурными зависимостями.

Модель с использованием времени релаксации, обратно пропорционального полной плотности состояний, более точно описывает зависимость $\sigma(T)$, в том числе и в области низких температур, а также асимметрию зависимости проводимости от состава. Хорошее согласие теории с экспериментом свидетельствует о том, что в данных материалах важную роль играет межзонное рассеяние. Теоретическая зависимость $R_H(T)$ не содержит подгоночных параметров и хуже согласуется с экспериментальной температурной зависимостью. Однако модель неплохо описывает зависимость коэффициента Холла от состава при комнатной температуре и качественно согласуется с полученными температурными зависимостями для образцов разного состава.

Список литературы

- [1] M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev. *CRC Handbook of thermoelectrics* (1995) p. 27.1.
- [2] S. Asanabe, D. Shinoda, Y. Sasaki. *Phys. Rev.*, **134**, 774 (1964).
- [3] A. Sakai, F. Ishii, Y. Onose, T. Yasuhide, Y. Satoshi, A. Hiedeki, N. Naoto, T. Yoshinori. *J. Phys. Soc. Jpn*, **76**, 093601 (2007).
- [4] D.A. Pshenay-Severin, Y.V. Ivanov, A.T. Burkov, S.V. Novikov, V.K. Zaitsev, H. Reith. *J. Electron. Mater.* v. 47, 3277 (2017). URL <https://doi.org/10.1007/s11664-017-6005-8>
- [5] D.A. Pshenay-Severin, Y.V. Ivanov, A.A. Burkov, A.T. Burkov. *J. Phys.: Condens. Matter*, **30**, 135501 (2018).
- [6] M. Vedernikov, P. Konstantinov, A. Burkov. *Proceedings of the Eighth International Conference on Thermoelectric Energy Conversion* (Nancy, France, 1989) p. 45.
- [7] М.И. Федоров. Автореф. канд. дис. (01.04.10) (Л., 1981).
- [8] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, 465901 (2017).
- [9] G. Pizzi, D. Volja, B. Kozinsky, M. Fornari, N. Marzari. *Comput. Phys. Commun.*, **185**, 422 (2014).
- [10] Б.М. Аскеров. *Электронные явления переноса в полупроводниках* (М., Наука, 1985)

Редактор А.Н. Смирнов

Galvanomagnetic properties of cobalt monosilicide and alloys based on it

A. Yu. Ovchinnikov^{1,2}, P.P. Konstantinov¹, D.A. Pshenay-Severin^{1,2}, A.T. Burkov¹

¹ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

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

Abstract In this work, we study the Hall coefficient and the conductivity of cobalt monosilicide CoSi, as well as $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ and $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}$ alloys with contents up to 8 at% of iron and up to 5 at% of nickel. The temperature dependences of the Hall coefficient and of the conductivity were measured in the temperature range of 77–800 K. The theoretical interpretation of the experimental dependencies is based on two different models of the electronic structure of the compound: a simple 2-band semimetallic structure with small overlap of isotropic parabolic bands; and *ab initio* electronic structure, containing near Fermi energy topological features with multiply degenerate intersections of bands.