

Термоэдс биоморфного карбида кремния

© И.А. Смирнов, Б.И. Смирнов, Е.Н. Мохов, Cz. Sulkowski*, H. Misiorek*, A. Jezowski*,
A.R. de Arellano-Lopez**, J. Martinez-Fernandez**

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

* Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
50-950 Wroclaw, Poland

** Universidad de Sevilla,
41080 Sevilla, Spain

E-mail: igor.smirnov@mail.ioffe.ru,
smir.bi@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2007 г.)

В интервале температур 5–280 К измерены коэффициенты термоэдс кубического био-SiC — высокопористого полупроводника с канальным типом пор, полученного на основе биоуглеродной матрицы дерева белого эвкалипта, и в качестве реперного материала — у монокристалла β -SiC. В исследованных образцах в области низких температур обнаружен вклад в термоэдс, связанный с эффектом увлечения электронов фононами. Для образцов био-SiC измерена термоэдс вдоль и поперек имеющихся в образце пустых каналов и обнаружена ее анизотропия. Предлагается две модели для объяснения анизотропии термоэдс в кубическом био-SiC.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-03-91353ННФ_а), программы Президиума РАН (П-03_02) и Министерства науки и технологии Испании (проект MAT 2003-05202-C02-01).

PACS: 65.60.+a, 65.90.+i

1. Введение

Карбид кремния является хорошо исследованным широкозонным полупроводником. В последние годы внимание исследователей привлекла новая форма существования кубического SiC в виде высокопористого (пористость ~ 40 vol.% и выше) полупроводникового материала, обладающего особым видом канальных пор диаметром от 4 до $100 \mu\text{m}$. В литературе такой материал получил название биоморфный карбид кремния (био-SiC).

Био-SiC получают путем химического удаления Si из биоморфного композита SiC/Si, приготовленного на основе высокопористых углеродных матриц различных пород дерева.

Изучение физических свойств био-SiC в настоящее время находится на начальной стадии. В литературе имеются лишь единичные работы, посвященные исследованию этого нового материала [1]. Мы провели измерения в интервале 5–300 К удельного электросопротивления [2,3], теплопроводности [2] и в интервале 3–60 К теплоемкости при постоянном давлении [4] образцов био-SiC, приготовленных на основе биоуглеродных матриц белого эвкалипта.

В настоящей работе в интервале 5–280 К для образцов био-SiC на основе эвкалипта измерены коэффициенты термоэдс (S) и для сравнения при тех же температурах величина S монокристаллического образца β -SiC.

2. Приготовление образцов

Процесс приготовления образцов био-SiC рассмотрен в работах [1,4]. Он включает в себя четыре стадии.

1) Выбор исходного дерева с заданной сеткой его „питательных“ каналов, расположенных вдоль направления роста дерева. В качестве такого дерева в настоящей работе (как и в работах [2–4]) был выбран белый эвкалипт.

2) Проведение пиролиза (обугливания) образцов дерева в атмосфере аргона при 1300 К и получение биоуглеродной пористой матрицы (~ 43 vol.% пор) со сквозными каналами, средние диаметры которых составляют 4 (малые поры) и $62.5 \mu\text{m}$ (большие поры) [5].

3) Инфильтрация в пустые сквозные каналы расплавленного кремния с последующей химической реакцией его с биоуглеродной матрицей и образованием кубического β -SiC, а затем уже конструирование биоморфного композита β -SiC/Si на основе образованного β -SiC и избыточного Si, не вступившего в реакцию с углеродом матрицы [6–8].

4) Удаление при 300 К из композита β -SiC/Si избыточного кремния с помощью предложенного в [9] химического метода с использованием травителя HF (54 vol.%) + HNO₃ (46 vol.%) и образование высокопористого (~ 43 vol.%) кубического био-SiC с канальным типом пор. Необходимо отметить, что после химического извлечения Si размеры пор сохраняются такими же, как до инфильтрации кремния [1,5].

На приготовленных образцах био-SiC были проведены рентгеноструктурные исследования. Полученные для

них на аппарате ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) дифрактометрические кривые интенсивности оказались аналогичными кривой интенсивности, приведенной в работе [4] (рис. 1) для био-SiC, приготовленного на основе белого эвкалипта.

Рентгенограммы дали дифракционные картины, соответствующие кубическому β -SiC (параметр решетки $a = 4.358 \text{ \AA}$). Полученные фазы достаточно хорошо сформированы.

Измерения коэффициента термоэдс проводились с помощью стандартной дифференциальной методики в вакууме.

Для реперных измерений S был приготовлен монокристаллический образец β -SiC. Рост кристаллов β -SiC проводился сублимационным сандвич-методом [10] при температуре $1850\text{--}1880^\circ\text{C}$ в графитовом контейнере. Подложками служили монокристаллы SiC политипа 6H. Для обеспечения трансформации политипа подложки в политип 3C внутрь контейнера вводилась примесь тантала [11], что обеспечивало сдвиг состава паровой фазы в сторону избытка кремния, стабилизирующего кубический политип β -SiC. Скорость роста составляла $0.2\text{--}0.3 \text{ mm/h}$, толщина выращиваемого кристалла находилась в пределах $0.3\text{--}0.5 \text{ mm}$. После наращивания слоя β -SiC подложка SiC политипа 6H удалялась.

Выращиваемые кристаллы β -SiC, как правило, не содержали включений других политипов и были n -типа проводимости за счет легирования примесью азота. Концентрация нескомпенсированных доноров ($N_d - N_a$) в исследуемых образцах составляла $(1\text{--}2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены полученные экспериментальные данные для коэффициентов термоэдс S исследованных образцов био-SiC и реперного монокристаллического образца β -SiC. Измерения S для био-SiC проводились как вдоль (S_{\parallel}), так и поперек (S_{\perp}) пустых каналов в образце. Можно отметить четыре особенности в поведении $S(T)$ кубического био-SiC и монокристалла β -SiC.

1) При $T > 150 \text{ K}$ у био-SiC и при $T > 200 \text{ K}$ у монокристалла β -SiC наблюдается линейный ход зависимости $S(T)$, характерный для диффузионной составляющей термоэдс ($S_{\text{ex}}^{\text{diff}}$) вырожденного состояния с одним типом носителей тока [12–15].

2) В интервалах $5\text{--}150 \text{ K}$ для био-SiC и $5\text{--}200 \text{ K}$ для монокристалла β -SiC обнаружено отступление от зависимости $S^{\text{diff}}(T)$ и появление максимумов у измеряемой в эксперименте термоэдс $S^{\text{tot}}(T)$, что может указывать на наличие в этих материалах эффекта увлечения электронов фононами и появление у них фононной составляющей термоэдс (S^{ph}) [16,17].

3) Для образцов био-SiC во всем исследованном интервале температур наблюдается анизотропия термоэдс,

причем величина $S_{\perp}(T)$ при всех температурах больше $S_{\parallel}(T)$.

4) Температурные зависимости $S(T)$ монокристалла β -SiC и $S_{\perp}(T)$, $S_{\parallel}(T)$ образцов био-SiC подобны во всем исследованном интервале температур. Однако по величине S монокристалла β -SiC примерно в 2 раза превышает значения S для био-SiC, что может быть связано с большей концентрацией носителей тока в образцах био-SiC по сравнению с монокристаллическим β -SiC.

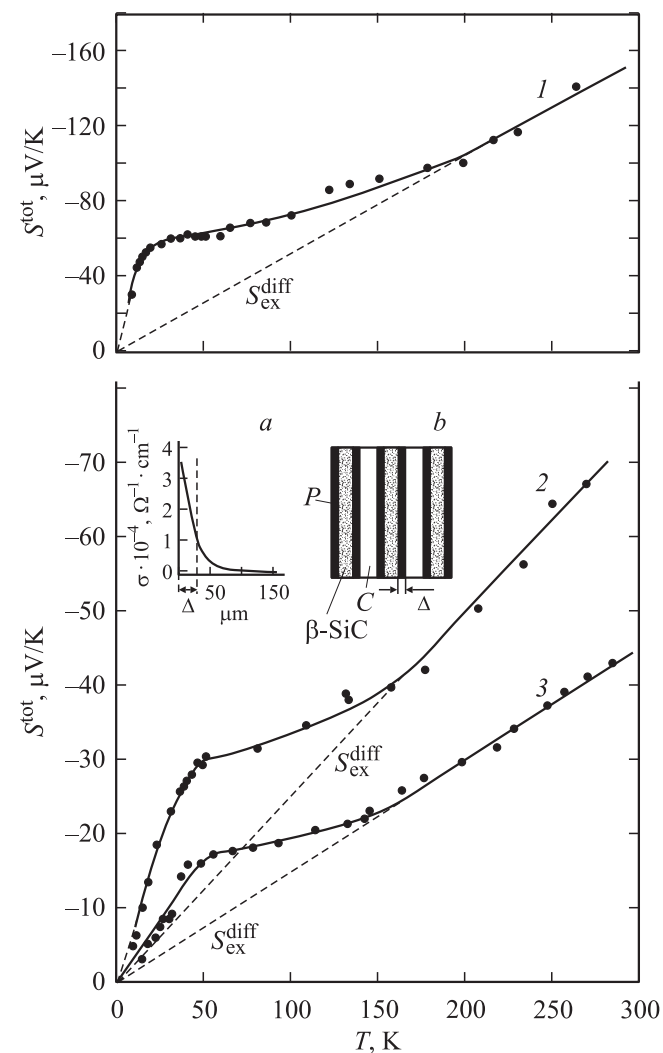


Рис. 1. Температурные зависимости экспериментально измеренных термоэдс S^{tot} . 1 — для монокристаллического β -SiC с $n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; 2 и 3 — для био-SiC (2 и 3 — соответственно измерения термоэдс поперек S_{\perp} и вдоль S_{\parallel} пустых каналов в образце). Штриховые линии — диффузионные составляющие $S_{\text{ex}}^{\text{diff}}$ термоэдс исследованных образцов. На вставке *a* — распределение электропроводности σ в поверхностном слое образца теллуристого кадмия [19], Δ — толщина приповерхностного слоя. На вставке *b* — схематическое изображение исследованного образца био-SiC согласно первой схеме объяснения наличия в нем анизотропии термоэдс (подробности в тексте). *C* — пустые каналные поры, *P* — приповерхностные слои с измененными по сравнению с β -SiC электропроводностями, Δ — толщины приповерхностных слоев.

Более подробного анализа требуют полученные для $S(T)$ результаты, отмеченные в пунктах 2 и 3.

3.1. Эффект увлечения электронов фононами в био-SiC и монокристалле β -SiC. Как отмечалось выше, полная термоэдс S^{tot} , измеряемая экспериментально в образцах био-SiC и монокристалле β -SiC, для области низких температур включает две составляющие:

$$S^{\text{tot}} = S^{\text{diff}} + S^{\text{ph}}. \quad (1)$$

Диффузионную составляющую термоэдс для области низких температур можно определить с помощью линейной экстраполяции $S^{\text{tot}}(T)$ из области высоких температур, где $S^{\text{diff}} \gg S^{\text{ph}}$ (практически $S^{\text{ph}} \sim 0$), в область низких температур ($S_{\text{ex}}^{\text{diff}}$) (штриховые прямые на рис. 1). Фононная термоэдс для области низких температур определяется путем вычитания из $S^{\text{tot}}(T)$ значений $S_{\text{ex}}^{\text{diff}}(T)$. Результаты такой процедуры представлены на рис. 2. Видно, что поведение $S^{\text{ph}}(T)$ у био-SiC и монокристалла β -SiC описывается кривыми с максимумами, характерными для классического эффекта увлечения электронов фононами.

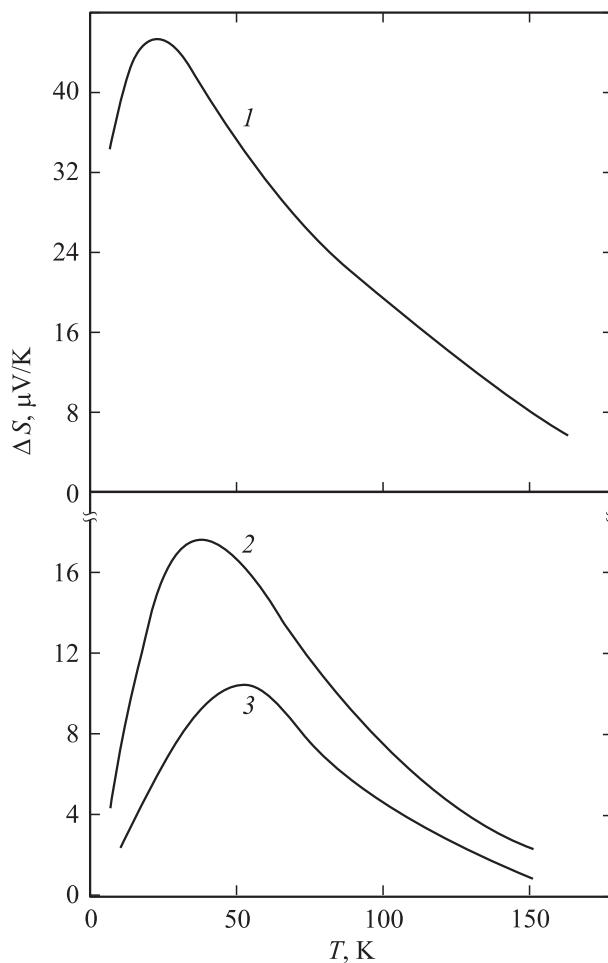


Рис. 2. Фононные составляющие термоэдс S^{ph} для монокристаллического β -SiC с $n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (1), а также для S_{\perp} (2) и S_{\parallel} (3) образцов био-SiC.

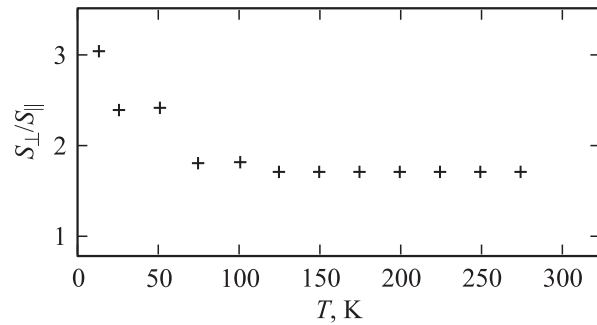


Рис. 3. Температурная зависимость величины анизотропии термоэдс S_{\perp}/S_{\parallel} для образцов био-SiC.

Фононные составляющие термоэдс при температурах выше температуры максимума имеют степенные зависимости $S^{\text{ph}} \sim T^{-m}$. Для $S_{\perp}(T)$ био-SiC величина m оказалась равной 2, а для $S(T)$ монокристалла β -SiC ~ 2.8 . Близкие к полученным нами значениям m были обнаружены в [17] при исследовании эффекта фононного увлечения в термоэдс в кристаллах α -SiC. Для него величина m оказалась равной 2.3.

3.2. Анизотропия термоэдс у кубического био-SiC. На рис. 3 приведены данные об анизотропии термоэдс исследованных образцов био-SiC. Из рисунка видно, что для области температур $T > 125 \text{ K}$, где $S^{\text{tot}} \sim S^{\text{diff}}$, а $S^{\text{ph}} \sim 0$, величина анизотропии термоэдс $S_{\perp}/S_{\parallel} = 1.7$.

Объяснить появление анизотропии у кубического био-SiC оказалось не так просто. Казалось бы, никакой анизотропии у материала, имеющего кубическую решетку, быть не должно, даже если в нем просверлить сквозные отверстия по всей длине образца (так схематически можно представить структуру кубического био-SiC). Однако в эксперименте анизотропия термоэдс в кубическом био-SiC все же наблюдается.

Мы пытались объяснить обнаруженный эффект в рамках двух схем.

3.2.1. Первая схема. В основе этой схемы лежит предположение, что анизотропия термоэдс в кубическом био-SiC может возникнуть, если на границах его сквозных каналов, составляющих $\sim 43 \text{ vol.}\%$ материала, могут появиться слои с иными физическими свойствами (структурными, электрическими, тепловыми и др.) по сравнению с основной массой кубического β -SiC, который формирует био-SiC.

Поверхность твердого тела по своим свойствам всегда отличается от объема. Нарушение периодичности кристаллической решетки на поверхности, наличие поверхностных дефектов вызывает возникновение в энергетической зонной схеме поверхностных уровней [18]. Известно, что в полупроводниковых материалах наличие поверхностных уровней приводит к образованию вблизи свободной поверхности слоя толщиной $\Delta = 10^{-5} - 10^{-4} \text{ cm}$ с измененной объемной проводимостью. На рис. 1 (вставка а) для примера приведен

случай образования приповерхностного слоя с повышенным значением электропроводности, который наблюдался при исследовании поверхностных слоев на кристалле CdTe [19].

Если такие приповерхностные слои с иными электрическими характеристиками по сравнению с основной массой исследуемого образца образуются и в высокопористом био-SiC с канальным типом пор, то мы приходим к схеме искусственно анизотропного материала [20], в котором уже можно ожидать появление анизотропии термоэдс (а также удельного электросопротивления и теплопроводности). Схема такого искусственного анизотропного образца био-SiC представлена на рис. 1 (вставка *b*). Определяющую роль поверхности (поверхностных колебаний) мы также обнаружили ранее при исследовании теплоемкости био-SiC, приготовленного на основе биоуглеродной матрицы белого эвкалипта [4].

3.2.2. Вторая схема. Как уже отмечалось выше, для исследованных образцов био-SiC при $T > 150$ К наблюдается линейный ход зависимости $S(T)$, характерный для диффузионной составляющей термоэдс вырожденного состояния с одним типом носителей тока. Диффузионная термоэдс определяется в этом случае по формуле [13–15]

$$S^{\text{diff}} = \frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_F} (1 + r), \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, E_F — энергия Ферми, r — параметр рассеяния — показатель степени в зависимости времени релаксации от энергии.

В полупроводниках носители могут рассеиваться на акустических и оптических колебаниях кристаллической решетки, на нейтральных и ионизованных примесях, дефектах и границах кристаллитов. Каждому механизму рассеяния соответствует свое значение параметра r . Анизотропия в термоэдс био-SiC может быть связана с тем, что в образце в направлениях вдоль и поперек каналов могут действовать разные доминирующие механизмы рассеяния носителей тока, например вдоль каналов — рассеяние на акустических колебаниях, а поперек каналов — рассеяние на нейтральных примесях или границах кристаллитов. Возможна и иная комбинация механизмов рассеяния.

4. Заключение

Сформулируем основные выводы, которые можно сделать на основании полученных экспериментальных результатов.

1) Впервые в области температур 5–280 К измерены коэффициенты термоэдс кубического био-SiC — высокопористого полупроводника (пористость 43 vol.%) с канальным типом пор, приготовленного на основе биоуглеродной матрицы дерева белого эвкалипта. Измерения проведены вдоль и поперек имеющихся в образце пустых каналов.

2) В интервале температур 5–150 К для био-SiC обнаружен вклад в термоэдс от эффекта увлечения электронов фононами.

3) Для образцов кубического био-SiC во всем исследованном интервале температур обнаружена анизотропия коэффициента термоэдс: $S_{\perp}/S_{\parallel} \approx 1.7$. Появление анизотропии связывается: а) с возможным наличием на границах каналов тонких слоев с повышенными значениями электропроводности и конструированием с их помощью искусственно анизотропного материала или б) с наличием различных доминирующих механизмов рассеяния носителей тока, действующих вдоль и поперек каналов в исследованных образцах.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко и Н.В. Шаренковой за проведение рентгеноструктурного анализа исследованных образцов био-SiC.

Список литературы

- [1] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominguez, V. Fernando-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Cer. Technol.* **1**, 56 (2004).
- [2] Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Мисиореk, А. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepúlveda. *ФТТ* **49**, 204 (2007).
- [3] Т.С. Орлова, Д.В. Ильин, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, R. Sepulveda, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **49**, 198 (2007).
- [4] И.А. Смирнов, Б.И. Смирнов, А.И. Krivchikov, H. Misiorek, A. Jezowski, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. *ФТТ* **49**, 1750 (2007).
- [5] F.M. Varela-Ferria. Ph.D. Thesis. Universidad de Sevilla (2004).
- [6] J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria, M. Singh. *Scripta Mater.* **43**, 813 (2000).
- [7] M. Singh, D.R. Rehrndt. *J. Mater. Res.* **9**, 1701 (1994).
- [8] M. Singh, D.R. Rehrndt. *Mater. Sci. Eng. A* **194**, 193 (1995).
- [9] H. Robbins, B. Schwartz. *J. Electrochem. Soc.* **106**, 505 (1959).
- [10] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, G. Ramm, A.D. Roenkov. *Krist. Techn.* **14**, 729 (1979).
- [11] Yu.A. Vodakov, A.D. Roenkov, M.C. Ramm, E.N. Mokhov, Yu.N. Markov. *Phys. Stat. Sol.* **202**, 177 (1997).
- [12] R.D. Bernard. *Thermoelectricity in metals and alloys*. Taylor and Francis, London (1992).
- [13] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **44**, 758 (2002).
- [14] Л.Л. Вовченко, И.В. Дворкина, Л.Ю. Мацуй. *ФНТ* **20**, 463 (1994).
- [15] M. Kinany-Alaoui, L. Piraux, J.P. Issi, P. Pernot, R. Vangelisti. *Solid State Commun.* **68**, 1065 (1988).
- [16] В.Д. Каган, Н.А. Редько, Н.А. Родионов, В.И. Польшин, О.В. Зотова. *ФТТ* **46**, 1372 (2004).
- [17] Г.А. Ломакина, Ю.А. Водаков. *ФТТ* **4**, 820 (1962).
- [18] И.Е. Тамм. *ЖЭТФ* **3**, 34 (1933).
- [19] Ю.А. Водаков, Г.А. Ломакина, Г.П. Наумов, Ю.П. Маслаковец. *ФТТ* **2**, 55 (1960).
- [20] В.П. Бабин, Т.С. Гудкин, З.М. Данишевский, Л.Д. Дудкин, Е.К. Иорданишвили, В.И. Кайданов, Н.В. Коломоец, О.М. Нарва, Л.С. Стилбанс. *ФТП* **8**, 748 (1974).