

Транспортные и термоэлектрические свойства полупроводникового силицида рения

© А.Б. Филонов, А.Е. Кривошеев[¶], Л.И. Иваненко^{¶¶}, Г. Бер*,
И. Шуманн*, Д. Суптель*, В.Е. Борисенко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Белоруссия

* Институт физики твердого тела и материаловедения им. Лейбница, PF 27 01 16,
D-01171 Дрезден, Германия

(Получена 9 июня 2004 г. Принята к печати 9 августа 2004 г.)

Проведено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование транспортных и термоэлектрических свойств полупроводникового силицида рения $\text{ReSi}_{1.75}$. Монокристаллические образцы чистого и легированного алюминием $\text{ReSi}_{1.75}$ были получены методом зонной плавки с применением оптического нагрева. Температурные зависимости удельного сопротивления, коэффициента Холла и коэффициента Зеебека (термоэдс) измерены в интервале 77–800 К. Концентрация носителей заряда для нелегированного силицида рения при комнатной температуре составляет 10^{19} см^{-3} , подвижность носителей заряда — $30 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Теоретическое исследование транспортных и термоэлектрических свойств включает расчет зонной структуры из первых принципов, оценку эффективных масс носителей заряда, моделирование подвижности электронов и дырок с учетом классических механизмов рассеяния, расчет коэффициента Зеебека. Полученные результаты теоретического моделирования находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется исследованию транспортных свойств разнообразных модификаций силицидных систем с целью увеличения их термоэлектрической эффективности $Z = S^2/\rho\chi$, где S — коэффициент Зеебека, ρ — удельное сопротивление, χ — теплопроводность. Основной задачей в данном направлении является получение материала с наибольшим отношением S^2/ρ . Потенциальным кандидатом для применения в термоэлектричестве является полупроводниковый силицид рения $\text{ReSi}_{1.75}$ [1–3].

Определяющую роль в оценке величины S^2/ρ , а следовательно, и термоэлектрической эффективности материала в целом играет подвижность носителей заряда. Сообщение об относительно высокой подвижности носителей заряда в монокристаллах $\text{ReSi}_{1.75}$ (вплоть до $370 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 300 К [4]) инициировало интенсивное исследование транспортных свойств этого материала. Полученные при этом значения подвижности дырок при комнатной температуре не превышают $150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для эпитаксиальных пленок [5] и $30 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для монокристаллов [6].

Основной задачей данной работы является комплексное экспериментальное и теоретическое исследование транспортных свойств полупроводникового силицида рения с целью оценки термоэлектрической эффективности данного соединения и перспектив его применения в термоэлектричестве.

2. Эксперимент

Совершенные монокристаллические образцы чистого и легированного алюминием полупроводникового силицида рения были получены методом зонной плавки с применением оптического нагрева. Подробно схема установки описана в работе [7]. Для изготовления поликристаллических заготовок использовались материалы высокой чистоты: рений 99.99% (фирма-производитель Goodfellow), кремний 99.9999% (фирма-производитель Alfa), алюминий 99.9998% (фирма-производитель Goodfellow). Концентрация алюминия при изготовлении заготовок составляла 1.5 ат%. Полученные монокристаллы имели цилиндрическую форму, их длина составляла около 70 мм, диаметр — 6 мм. Состав, микроструктура и совершенство кристаллов контролировались с помощью рентгеноструктурного анализа, оптической металлографии и рентгеноспектрального микроанализа. Ориентация кристаллов была определена методом обратного рассеяния Лауэ. Из полученных кристаллов были вырезаны образцы диаметром 10 мм и толщиной 1 мм для транспортных измерений. Удельное сопротивление образцов измерялось четырехзондовым методом одновременно с измерением коэффициента Зеебека в температурном диапазоне 77–800 К. Концентрация носителей заряда и их подвижность были определены из измерений коэффициента Холла.

Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные образцы являются триклинной фазой силицида рения $\text{ReSi}_{1.75}$ с параметрами решетки $a = 0.3138 \text{ нм}$, $b = 0.3120 \text{ нм}$, $c = 0.7670 \text{ нм}$ и $\alpha = 89.9^\circ$. Метод Дауэ подтвердил монокристаллическое совершенство образцов и отсутствие кристаллов-близнецов.

[¶] E-mail: anton@nano.bsuir.edu.by

^{¶¶} E-mail: ivanenko@nano.bsuir.edu.by

По данным температурной зависимости сопротивления (рис. 1), ширина запрещенной зоны $\text{ReSi}_{1.75}$ составляет 0.14 эВ, что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными работ [4,6] и данными наших теоретических расчетов [8]. В результате легирования алюминием удельное сопротивление уменьшилось в 3 раза по сравнению с чистым образцом. Концентрация носителей заряда для нелегированного силицида при комнатной температуре оказалась достаточно высокой и составила 10^{19} см^{-3} , подвижность носителей заряда — $30 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Экспериментальные данные, полученные при измерении коэффициента Зеебека, свидетельствуют о том, что в выращенных чистых кристаллах полупроводникового силицида рения присутствуют носители обоих типов (рис. 2, а). Как видно из рисунка, при температуре ниже 270 К для силицида рения характерен n -тип проводимости и p -тип проводимости выше этой температуры.

Температурную зависимость коэффициента Зеебека можно условно разделить на три области:

1. $77 \leq T \leq 150 \text{ К}$: значение коэффициента Зеебека по абсолютной величине увеличивается с ростом температуры и достигает максимального значения при температуре 150 К, что очевидно, обусловлено влиянием низкотемпературных донорных уровней.

2. $150 < T \leq 400 \text{ К}$: начиная со 150 К влияние донорных уровней уменьшается и все большее влияние начинают оказывать ионизированные акцепторные центры, которые достаточно быстро компенсируют электронный тип проводимости. В результате при температуре выше 270 К, из-за их более высокой концентрации дырочный тип проводимости оказывается доминирующим по сравнению с электронным, и значение коэффициента Зеебека растет с увеличением температуры.

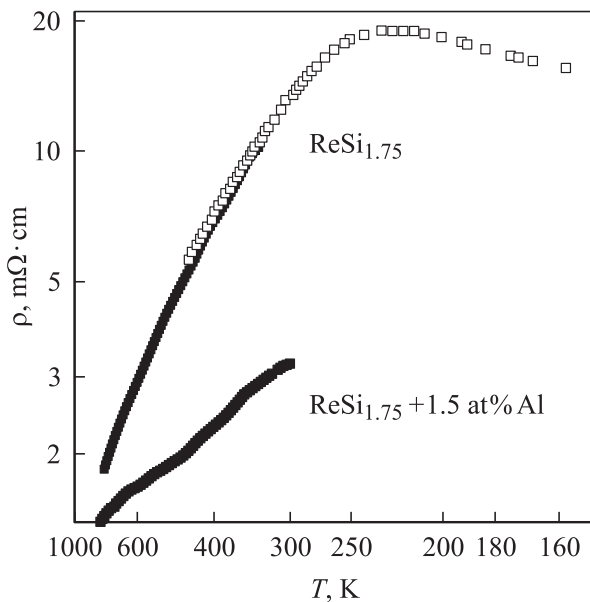


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления чистого и легированного Al монокристаллов $\text{ReSi}_{1.75}$.

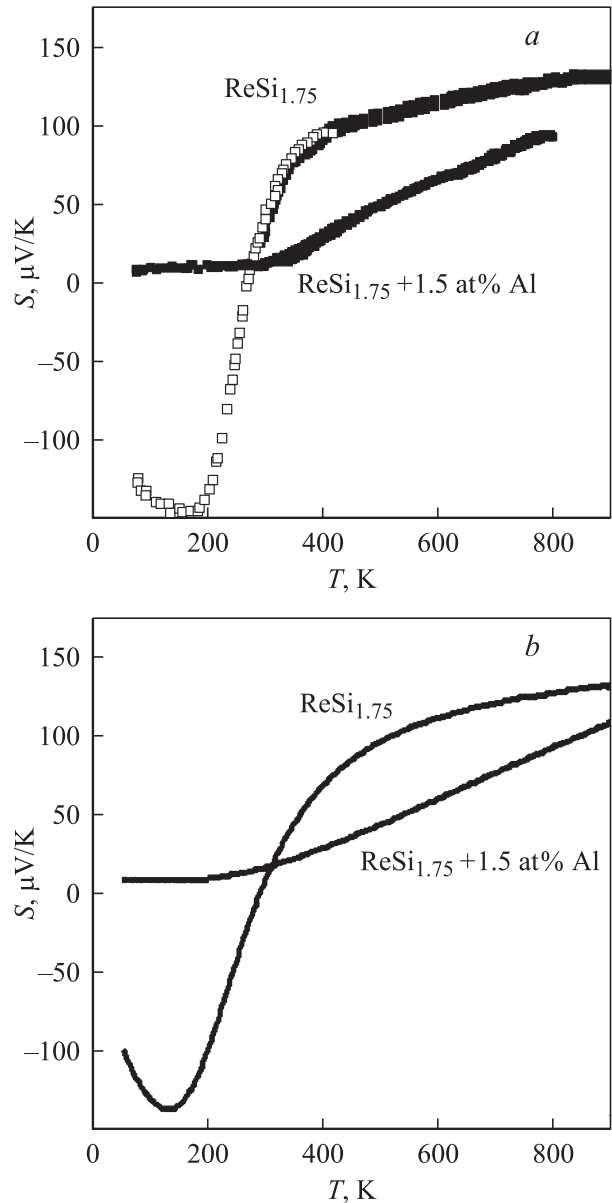


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека чистого и легированного Al монокристаллов $\text{ReSi}_{1.75}$; а — экспериментальные данные, б — расчет.

3. $T > 400 \text{ К}$: происходит насыщение акцепторных уровней, что приводит к незначительному линейному росту значения коэффициента Зеебека с увеличением температуры.

Максимальное значение коэффициента Зеебека для чистых кристаллов $\text{ReSi}_{1.75}$ составляет 130 мкВ/К. Для кристаллов $\text{ReSi}_{1.75}$, легированных алюминием (рис. 2, а), коэффициент Зеебека положителен во всем изучаемом температурном диапазоне и достигает максимального значения 100 мкВ/К приблизительно при 800 К. Это говорит о том, что дырочный тип проводимости является доминирующим во всем исследованном диапазоне температур.

3. Моделирование

Кристаллическая решетка силицида рения $\text{ReSi}_{1.75}$ принадлежит к пространственной группе $P1$ и имеет триклинную структуру с параметрами решетки: $a = 0.3138$, $b = 0.3120$, $c = 0.7670$ нм и $\alpha = 89.9^\circ$. Из-за небольшого отклонения от тетрагональной структуры ($C11b$) две позиции атомов Si не полностью заполнены (вероятность заполнения равна 0.75) [4]. Однако поскольку отклонение угла наклона оси c к плоскости ab (α) от прямого угла крайне мало и не может существенно повлиять на результаты расчетов, в дальнейшем мы рассматриваем данную решетку как простую орторомбическую (без модификации атомных позиций). Для того чтобы исследуемая периодическая структура содержала целое число атомов каждого типа, примитивная ячейка была увеличена в 2 раза вдоль направлений a и b . Для ускорения сходимости результатов расчета на место двух атомных позиций, занятых кремнием, были введены пустые сферы.

Моделирование зонной структуры $\text{ReSi}_{1.75}$ проводили с использованием программного пакета WIEN97 [9], в основу которого положен метод линейных присоединенных плоских волн. Разложение волновых функций по гармоникам решетки для парциальных волн, используемых внутри атомных сфер, проводили до $l = 10$. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполняли с использованием метода тетраэдров. Циклы самосогласования заканчивались, когда погрешность определения полной энергии системы составляла 0.0001 Ry/атом.

На рис. 3 представлен фрагмент полученной зонной структуры вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна. Ширина запрещенной зоны составляет 0.16 эВ, и силицид рения характеризуется непрямым переходом между точками Γ (максимум валентной зоны) и S (минимум зоны проводимости).

Далее на основе данных по зонной структуре были проведены оценки эффективных масс носителей заряда

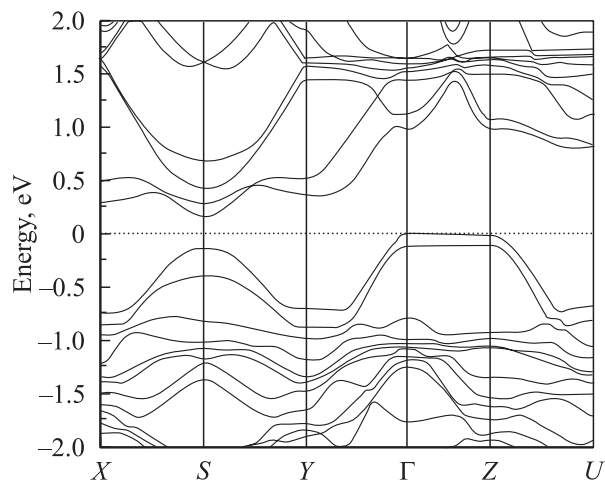


Рис. 3. Зонная структура полупроводникового силицида рения.

Компоненты тензора эффективных масс носителей заряда

	m_a	m_b	m_c
Электроны	0.35	0.32	0.37
Дырки	0.27	0.27	11.82

(электронов и дырок). Полученные компоненты тензора эффективных масс приведены в таблице. Отметим большое различие значений эффективной массы дырок для направлений a , b и c из-за почти плоского характера валентной зоны в направлении $\Gamma-Z$ (рис. 3). Это в свою очередь должно привести к большой анизотропии транспортных свойств $\text{ReSi}_{1.75}$. Частично такая анизотропия наблюдалась экспериментально в работе [4].

Рассмотрим подвижность носителей заряда, используя соотношение

$$\mu^{-1} = \mu_{AC}^{-1} + \mu_{NPO}^{-1} + \mu_{PO}^{-1} + \mu_I^{-1}, \quad (1)$$

где μ_{AC} , μ_{NPO} , μ_{PO} , μ_I — подвижность при рассеянии на акустических фононах (AC), полярных (PO) и неполярных (NPO) оптических фононах, а также на ионизованных атомах примеси (I) соответственно.

В случае невырожденного полупроводника и параболических зон для каждого отдельного механизма рассеяния имеем [10]

$$\mu_i = \frac{4e}{3m^*(kT)^{5/2}\sqrt{\pi}} \int_0^\infty E^{3/2} \tau_i \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE, \quad (2)$$

где m^* , E — усредненная эффективная масса и энергия носителей заряда, T — температура и τ_i — время релаксации для i -го механизма рассеяния.

При рассеянии на акустических фононах время релаксации выражается как [11]

$$\tau_{AC} = \frac{\pi \hbar^4 e^2 \rho v_s^2}{\sqrt{2} m^{*3} E \Xi_{AC} k T}, \quad (3)$$

где ρ — плотность материала (10.66 г/см³), v_s — продольная скорость звука в веществе ($3.7 \cdot 10^5$ см/с) и Ξ_{AC} — константа, определяемая компонентами тензора деформационного потенциала. Обычно для полупроводников она изменяется от 5 до 15 эВ. Мы полагали, что в нашем случае $\Xi_{AC} = 5$ эВ.

Формула, предложенная в работе [11] для времени релаксации при рассеянии на неполярных оптических фононах, в нашем случае может быть переписана следующим образом:

$$\tau_{NPO} = \tau_{AC} \left[C(1 + k\theta/E)^{1/2} + \exp(\theta/T)(1 - k\theta/E)^{1/2} \right]^{-1}, \quad (4)$$

где θ — температура Дебая (580 К), $C = \eta/2(\theta/T) \times [\exp(\theta/T) - 1]^{-1}$ и $\eta = (\Xi_{NPO}/\Xi_{AC})^2$. Последняя величина является параметром нашей модели.

Время релаксации, связанное с рассеянием на полярных оптических фононах, рассмотрим в виде [11]

$$\begin{aligned} \tau_{\text{PO}} = & \sqrt{\frac{2^5 E}{m^*} \frac{\pi \hbar \epsilon_p}{e^2 \omega_0}} \left\{ n(\omega_0) \sqrt{1 + \frac{\hbar \omega_0}{E}} + n(\omega_0 + 1) \right. \\ & \times \sqrt{1 - \frac{\hbar \omega_0}{E}} + \frac{\hbar \omega_0}{E} \left[n(\omega_0 + 1) \operatorname{Arsh} \left(\sqrt{\frac{E}{\hbar \omega_0} - 1} \right) \right. \\ & \left. \left. - n(\omega_0) \operatorname{Arsh} \left(\sqrt{\frac{E}{\hbar \omega_0} - 1} \right) \right] \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $1/\epsilon_p = 1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0$, ϵ_0 и ϵ_∞ — статическая и высокочастотная диэлектрические постоянные (30.0 и 3.0 соответственно [12]), ω_0 — частота оптических фононов, определяемая температурой Дебая θ ($\omega_0 = k\theta/\hbar$), а число фононов определяется как $n(\omega_0) = [\exp(\hbar\omega_0/kT) - 1]^{-1}$.

В настоящее время существует достаточно много моделей, описывающих рассеяние на ионизованных примесях. Для наших целей наиболее пригодна модель Брукса–Херинга [11]:

$$\tau_1 = \frac{\sqrt{2m^*E}}{\pi e^4 N_i \varphi(x)} \epsilon_0, \quad (6)$$

где N_i — концентрация ионизованных примесей или дефектов (10^{19} см^{-3}),

$$\varphi(x) = \ln(1+x) + \frac{x}{(1+x)}, \quad x = \frac{8m^*E\Gamma_0}{\hbar^2},$$

$$\Gamma_0 = \frac{\sqrt[3]{\pi/3n\epsilon_0\hbar^2}}{4m^*e^2},$$

n — концентрация носителей заряда.

Кроме того, для легированного силицида рения мы включили в рассмотрение дополнительный механизм рассеяния на нейтральной примеси [11]:

$$\tau_0 = e^2 m^{*2} (20\epsilon_0 \hbar^2 N_0)^{-1}, \quad (7)$$

где N_0 — концентрация нейтральной примеси (параметр модели в нашем случае).

Для демонстрации работоспособности предложенной модели расчета подвижности носителей заряда в полупроводниковом силициде рения на рис. 4 представлены расчетная и экспериментальная температурные зависимости подвижности дырок в $\text{ReSi}_{1.75}$. Следует отметить, что нам удалось воспроизвести основные особенности поведения экспериментальной зависимости в определенном температурном диапазоне как качественно, так и количественно.

Поскольку для полупроводникового силицида рения в широком температурном диапазоне необходимо учитывать присутствие обоих типов носителей заряда, формула для коэффициента Зеебека в нашем случае имеет

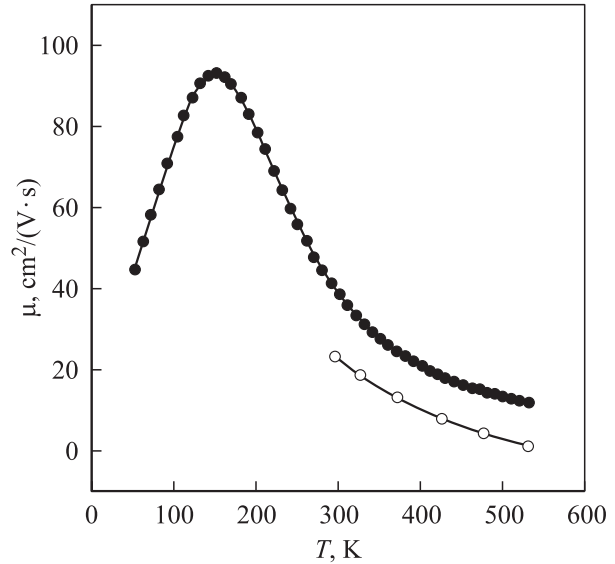


Рис. 4. Экспериментальная (светлые точки) и расчетная (темные точки) температурные зависимости подвижности дырок в $\text{ReSi}_{1.75}$.

вид [13]

$$\begin{aligned} S(T) = & \frac{k}{\sigma} \left\{ n\mu_n \left[A + \ln \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3 n} \right] \right. \\ & \left. - p\mu_p \left[A + \ln \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^3 p} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (8)$$

где σ — электропроводность; $n, p, \mu_{n,p}, m_{n,p}^*$ — концентрации электронов и дырок, их подвижности и эффективные массы соответственно; A — постоянная, зависящая от механизма рассеяния.

Расчитанные зависимости коэффициента Зеебека (рис. 2, б) для легированного и нелегированного силицида рения воспроизводят экспериментальные данные не только качественно, но и количественно, что еще раз подтверждает высокую точность созданной нами модели подвижности и правильность выбранного подхода для моделирования термоэлектрических свойств полупроводникового силицида рения.

4. Заключение

Методом зонной плавки выращены монокристаллические образцы силицида рения $\text{ReSi}_{1.75}$ и силицида, легированного алюминием. Температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Зеебека исследованы в широком температурном диапазоне. Концентрация основных носителей заряда, дырок, для нелегированного силицида при комнатной температуре оказалась достаточно высокой и составила 10^{19} см^{-3} . Проведен анализ, включающий расчет зонной структуры, оценку эффективных масс носителей заряда, моделирование подвижности электронов и дырок с учетом клас-

сических механизмов рассеяния и расчет коэффициента Зеебека. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Максимальное значение коэффициента Зеебека для кристаллов $\text{ReSi}_{1.75}$ составляет 130 мкВ/К, что на данный момент является хорошим аргументом для дальнейшего исследования этого материала с целью его практического применения в термоэлектричестве.

Список литературы

- [1] L. Ivanenko, H. Lange, A. Heinrich. In: *Semiconducting silicides*, ed. by V.E. Borisenko (Berlin, Springer Verlag, 2000) Chap. 5, p. 243.
- [2] C.A. Kleint, A. Heinrich, H. Griessmann, D. Hofmann, H. Vinzelberg, J. Schumann, D. Schlaefel, G. Behr, L. Ivanenko. *MRS Fall Meeting „Thermoelectric Materials 1998“* (Boston, USA, 1998). [MRS Symposium Proc., **545**, 165 (1999)].
- [3] A. Heinrich, C. Kleint, H. Griessmann, G. Behr, L. Ivanenko, V. Shaposhnikov, J. Schumann. *Proc. XVIII Int. Conf. on Thermoelectrics* (Baltimore, USA, 1999) p. 161.
- [4] U. Gottlieb, B. Lambert-Andron, F. Nava, M. Affronte, O. Laborde, A. Rouault, R. Madar. *J. Appl. Phys.*, **78**, 3902 (1995).
- [5] I. Ali, P. Muret, A. Haydar. *Semicond. Sci. Technol.*, **16**, 966 (2001).
- [6] L. Ivanenko, V.L. Shaposhnikov, A.B. Filonov, D.B. Migas, G. Behr, J. Schumann, H. Vinzelberg, V.E. Borisenko. *Microelectronic Engin.*, **64** (1–4), 225 (2002).
- [7] D. Souptel, G. Behr, L. Ivanenko, H. Vinzelberg, J. Schumann. *J. Cryst. Growth.*, **244**, 296 (2002).
- [8] A.B. Filonov, D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, N.N. Dorozhkin, V.E. Borisenko, H. Lange, A. Heinrich. *Europhys. Lett.*, **46**, 376 (1999); A.B. Filonov, D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, V.E. Borisenko, A. Heinrich. *Microelectronic Engin.*, **50**, 249 (2000).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey. *Comput. Phys. Com.*, **59**, 399 (1990).
- [10] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1990).
- [11] В.К. Ridley. *Quantum Processes in Semiconductors* (Oxford, Clarendon Press, 1982) p. 143.
- [12] T. Siegrist, F. Hulliger, G. Travglini. *J. Less-Comm. Met.*, **92**, 119 (1983).
- [13] А.Ф. Иоффе. *Физика полупроводников* (М.–Л., АН СССР, 1957) с. 36.

Редактор Т.А. Полянская

Transport and thermoelectric properties of semiconducting rhenium silicide

A.B. Filonov, A.E. Krivosheev, L.I. Ivanenko, G. Behr*, J. Schumann*, D. Souptel*, V.E. Borisenko

Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220013 Minsk, Belarus

* Leibniz-Institute of Solid State and Materials Research
Dresden, PF 27 01 16,
D-01171 Dresden, Germany

Abstract Transport and thermoelectric properties of semiconducting rhenium silicide ($\text{ReSi}_{1.75}$) were systematically studied both experimentally and theoretically. Pure and Al-doped single crystals of $\text{ReSi}_{1.75}$ have been grown by floating zone technique with radiation heating. Electrical resistivity, Hall effect, Seebeck coefficient (thermoelectric power) of the crystals were measured between 77–800 K. The charge carrier concentration in the undoped samples amounts to about 10^{19} cm^{-3} at room temperature and the mobility to about $30 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Theoretical simulations of the transport and thermoelectric properties include: the *ab initio* electronic band structure calculation and the effective mass tensor evaluation; the simulation of the charge carrier mobility for electrons and holes with the account of classical scattering mechanisms; the Seebeck coefficient calculation. The results of the theoretical simulation are in good agreement with the experimental data.