

МАТЕРИАЛЫ

УДК 537.311.322

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИЛИЦИДОВ

Л.И. ИВАНЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П.Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 6 апреля 2005*

Обсуждаются результаты последних исследований термоэлектрических свойств полупроводниковых силицидов рения, железа и рутения. Поликристаллические и эпитаксиальные силицидные пленки были получены методом магнетронного распыления и реактивным осаждением. Монокристаллы силицидов рения $\text{ReSi}_{1,75}$ и рутения Ru_2Si_3 выращивали методом зонной плавки с применением оптического нагрева; монокристаллы дисилицида железа $\beta\text{-FeSi}_2$ были получены в процессе химических транспортных реакций. В качестве легирующих добавок использовали хром, кобальт, марганец, никель и алюминий. Температурные зависимости удельного сопротивления, коэффициента Зеебека (термоЭДС) и теплопроводности силицидов были измерены в интервале 4,2–1070 К. На основании полученных данных предложены рекомендации по практическому использованию полупроводниковых силицидов в термоэлектричестве.

Ключевые слова: силициды, рений, железо, рутений, термоэлектрические свойства.

Введение

Полупроводниковые силициды являются объектом исследования крупнейших мировых исследовательских центров. Благодаря высокой термической стабильности и стойкости к химическим обработкам, технологической совместимости с кремнием, практическое использование транспортных свойств полупроводниковых силицидов лежит в области термоэлектричества [1, 2]. Основные усилия при этом сфокусированы на поиске материала с высокой термоэлектрической эффективностью $Z=S^2/\rho\kappa$, где S — это коэффициент Зеебека (термоЭДС), ρ — электрическое сопротивление материала, а κ — теплопроводность. В то время как величина ZT для большинства термоэлектрических материалов, используемых в настоящее время, не превышает единицы [3], существуют теоретические расчеты, в которых ZT для силицидов рутения и рения может превышать этот предел [4]. Целью нашей работы явилось исследование термоэлектрических свойств полупроводниковых силицидов для выяснения возможности их использования в кремниевой электронике. Для этого температурные зависимости удельного сопротивления, коэффициента Зеебека и теплопроводности измерены для нескольких соединений. Измерения выполнены как на монокристаллических образцах, так и на тонких пленках. Удельное сопротивление образцов измерялось четырехзондовым методом одновременно с измерением коэффициента Зеебека в широком температурном диапазоне. Теплопроводность измеряли с помощью четырехзондового квазистатического метода с поправкой на радиационный нагрев.

В статье приведены данные, полученные в Центре нанoeлектроники и новых материалов нашего университета совместно с немецкими коллегами из Берлинского Hahn-Meitner ин-

ститута (Hahn-Meitner-Institute Berlin), а также Дрезденского института физики твердого тела и материаловедения (Leibniz-Institute of Solid State and Materials Research Dresden).

Рассмотрим подробно термоэлектрические свойства полупроводниковых силицидов для каждой из исследованных систем.

Силицид рения $\text{ReSi}_{1,75}$

Особенность полупроводникового силицида рения — хорошее структурное соответствие с кремнием, благодаря которому $\text{ReSi}_{1,75}$ является перспективным кандидатом для термоэлектрических гетероструктур, базирующихся на кремнии [5–8]. Эпитаксиальные пленки силицида рения $\text{ReSi}_{1,75}$ были сформированы на кремниевых подложках, имеющих кристаллографическую ориентацию (100) и (111), двумя методами: с помощью реактивного осаждения [5, 6], а также с помощью твердофазной эпитаксии [7]. В работе [8] впервые было показано, что эпитаксиальные пленки $\text{ReSi}_{1,75}$ могут быть также сформированы непосредственно в процессе осаждения рения на горячие кремниевые подложки без последующего отжига.

В нашем исследовании мы использовали два типа образцов: тонкие пленки на кремниевых подложках и монокристаллы [9]. В качестве подложек использовали высокоомный кремний (111) и кремний на сапфире (SOS). Пленки были сформированы магнетронным распылением силицидной мишени и с помощью реактивного осаждения. В качестве исходных материалов были использованы порошки с чистотой 99,95 % для рения и 99,9999 % для кремния.

Совершенные монокристаллические образцы чистого и легированного алюминием полупроводникового силицида рения были получены методом зонной плавки с применением оптического нагрева [10, 11]. Подробно схема установки описана в [12]. Для изготовления поликристаллических заготовок использовали материалы высокой чистоты: рений 99,99 %, кремний 99,9999 %, алюминий 99,9998 %. Концентрация алюминия при изготовлении заготовок составляла 1,5 ат. %. Полученные монокристаллы имели цилиндрическую форму, их длина составила 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 пластины диаметром 10 мм и толщиной 1 мм для транспортных измерений.

Температурные зависимости коэффициента Зеебека S и сопротивления ρ 60 нм эпитаксиальной пленки $\text{ReSi}_{1,75}$ на SOS подложке, приготовленной методом магнетронного распыления, представлены на рис. 1,а. Измерения были проведены в трех температурных циклах. В первом цикле (до 450 К) наблюдали только эффект отжига на кривой охлаждения. Во втором цикле (до 950 К) термоЭДС сначала возрастает, достигая максимума при $S > 0$, затем уменьшается, снова принимая отрицательное значение. Кривая нагревания третьего цикла повторяет кривую охлаждения второго цикла вплоть до 700 К, после чего сказывается влияние отжига. Результирующая термоЭДС остается ниже -100 мкВ/К в широком температурном диапазоне. Большое значение S и небольшая температурная зависимость $S(T)$ могут быть объяснены тем, что $\text{ReSi}_{1,75}$ является сильно вырожденным полупроводником.

Кривая сопротивления 60 нм эпитаксиальной пленки $\text{ReSi}_{1,75}$ также демонстрирует зависимость от режима отжига (стрелки на рис. 1,б показывают направление охлаждения). В то время как в цикле до 950 К наблюдался рост сопротивления, дальнейший отжиг до 1100 К приводит к его уменьшению.

При 1100 К кривая $\rho(T)$ дает значение энергии активации $E_A = 0,23$ эВ. Это значительно превышает ожидаемое значение энергии активации для узкозонного полупроводника. Ширина запрещенной зоны E_G для $\text{ReSi}_{1,75}$ составляет 0,15 эВ, следовательно, ожидаемое значение $E_A = E_G/2 = 0,08$ эВ. Большее экспериментальное значение E_A является следствием влияния подложки при высоких температурах.

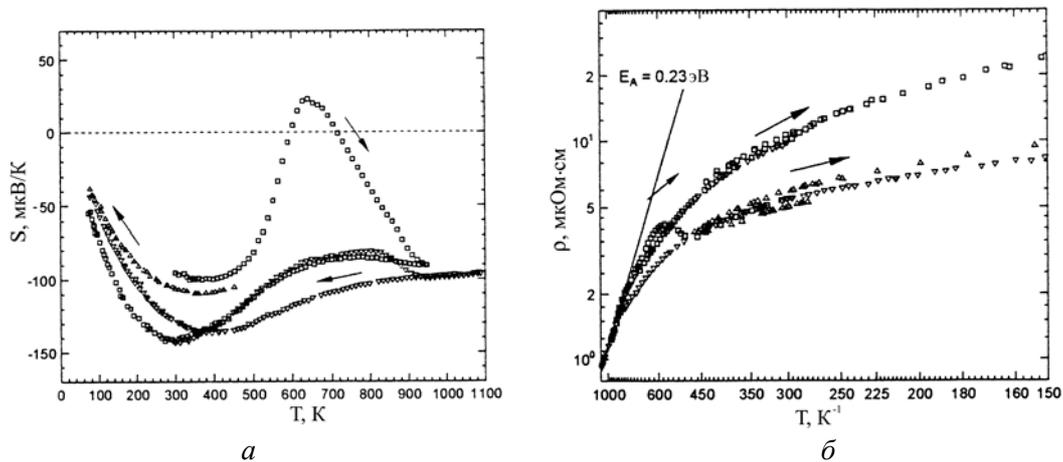


Рис. 1. Коэффициент Зеебека (а) и сопротивление (б) 60 нм эпитаксиальной пленки $\text{ReSi}_{1,75}$ на SOS подложке. Измерения проведены в трех температурных циклах: Δ — до 450 К, \square — до 950 К, ∇ — до 1100 К

Измерения коэффициента Зеебека 100 нм поликристаллической пленки полупроводникового силицида рения на сапфире показали, что во всем исследованном температурном диапазоне значение S положительно, т.е. в соответствии с результатами для объемных образцов [13, 14] доминирует дырочный тип проводимости. Различным уровнем нежелательных примесей нельзя объяснить различный знак S для поликристаллических и эпитаксиальных пленок, распыленных из одинаковых мишеней. Как отмечалось в работе [14], положительное значение термоЭДС характерно для материала с избытком кремния. В эпитаксиальных пленках отношение Si/Re должно быть 1,75:1 в соответствии с реакцией влетающих частиц и подложки. В случае подложки из сапфира соотношение определяется процессом распыления и композицией мишени и, как показал рентгеноспектральный микроанализ, данные поликристаллические пленки имеют состав $\text{ReSi}_{1,75+\delta}$ с $\delta \approx 0,2$.

$S^2\sigma$ -фактор для эпитаксиальных пленок монотонно возрастает с температурой вплоть до 10 мкВт/(см \cdot К 2) при 1100 К несмотря на узкую запрещенную зону. Это подтверждает вырожденный характер эпитаксиальных пленок $\text{ReSi}_{1,75}$.

Чистота рения, используемого для приготовления пленок методом реактивного осаждения, была значительно выше, чем для пленок, приготовленных методом магнетронного распыления, и составляла 99,998 % (4N8). Однако значение и температурная зависимость коэффициента Зеебека S и слоевого сопротивления в основном такие же. Коэффициент Зеебека показывает то же самое поведение при отжиге: $S(T)$ имеет сначала отрицательное значение, затем положительное, при более высоких температурах S проходит через максимум, достигая -100 мкВ/К. Кривая охлаждения, как и ранее, демонстрирует слабую зависимость от температуры. Более того, поведение сопротивления, включая значение энергии активации, подобно пленкам, сформированным магнетронным распылением.

Пленки, сформированные реактивным осаждением на Si(111), показывают одинаковое поведение при отжиге с пленками на SOS подложках. Однако влиянием подложки на транспортные измерения нельзя пренебречь и при комнатной температуре.

Сравнение поведения пленок, сформированных различными методами, подтверждает тот факт, что зависимости, приведенные на рис. 1, отражают внутренние свойства полупроводникового силицида рения.

Температурная зависимость сопротивления чистого и легированного алюминием монокристалла $\text{ReSi}_{1,75}$ показана на рис. 2 [11]. Область собственной проводимости начинается в области комнатной температуры. В результате легирования алюминием удельное сопротивление уменьшилось в три раза по сравнению с чистым образцом. Из наклона кривой выше 300 К было получено значение ширины запрещенной зоны, которое в полном соответствии с экспериментальными данными работ [15, 16] и данными наших теоретических расчетов [17] составило 0,14 эВ.

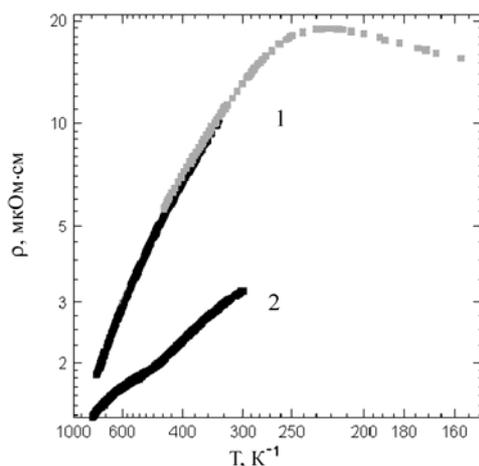


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления чистого (1) и легированного алюминием (2) монокристалла $\text{ReSi}_{1,75}$

Экспериментальные данные, полученные при измерении коэффициента Зеебека на монокристаллических образцах $\text{ReSi}_{1,75}$, свидетельствуют о том, что в выращенных чистых кристаллах полупроводникового силицида рения присутствуют носители обоих типов (рис. 3). Как видно из рисунка, при температуре ниже 270 К для силицида рения характерен n -тип проводимости и p -тип проводимости выше этой температуры.

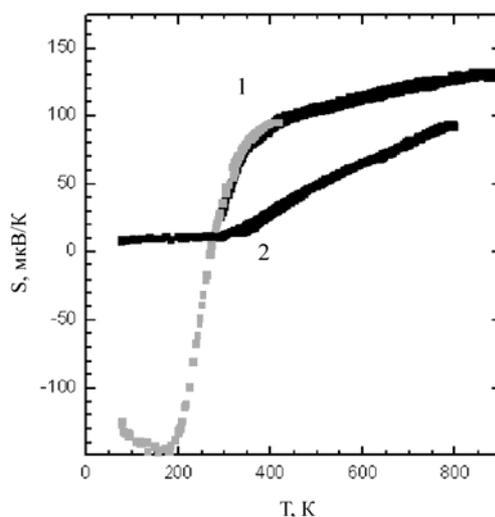


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Зеебека чистого (1) и легированного алюминием (2) монокристалла $\text{ReSi}_{1,75}$

Температурную зависимость коэффициента Зеебека можно условно разделить на три области: 1) $77 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$: значение коэффициента Зеебека увеличивается с ростом температуры и достигает максимального значения при температуре 150 К, что, очевидно, обусловлено влиянием низкотемпературных донорных уровней; 2) $150 \text{ K} < T \leq 400 \text{ K}$: 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 является доминирующим по сравнению с электронным и значение коэффициента Зеебека растет с увеличением температуры; 3) $T > 400 \text{ K}$: наблюдается насыщение акцепторных уровней, что приводит к незначительному линейному росту значения коэффициента Зеебека с увеличением температуры.

В случае наличия носителей обоих типов коэффициент Зеебека можно записать в виде [18]

$$S(T) = \frac{k}{\sigma} \left\{ n \cdot \mu_n \left[A + \ln \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3 n} \right] - p \cdot \mu_p \left[A + \ln \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^3 p} \right] \right\}, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана; σ — удельная электропроводность; n , p , $\mu_{n,p}$, $m_{n,p}^*$ — концентрации электронов и дырок, их подвижности и эффективные массы соответственно; h — постоянная Планка; A — постоянная, значение которой зависит от механизма рассеяния. В работе [11] приводятся данные расчета зависимости коэффициента Зеебека для полупроводникового силицида рения.

Максимальное значение коэффициента Зеебека для чистых кристаллов $\text{ReSi}_{1,75}$ составляет 130 мкВ/К. Для кристаллов $\text{ReSi}_{1,75}$, легированных алюминием, коэффициент Зеебека положителен во всем изучаемом температурном диапазоне и достигает максимального значения 100 мкВ/К приблизительно при 800 К.

Кратко резюмируем полученные результаты.

Эпитаксиальные пленки полупроводникового силицида рения $\text{ReSi}_{1,75}$ с одинаковыми свойствами были получены двумя методами независимо от чистоты исходного рения.

Коэффициент Зеебека и сопротивление только что нанесенной эпитаксиальной пленки отражает процесс формирования силицида в течение отжига, который сильно зависит от толщины пленки. При нагревании до 1000 К коэффициент Зеебека S остается отрицательным, и электронная проводимость является доминирующей. Значение S остается большим и $S^2\sigma$ -фактор монотонно возрастает с температурой вплоть до 1100 К несмотря на узкую запрещенную зону.

Поликристаллические пленки на изолирующих подложках демонстрируют положительное значение коэффициента Зеебека S , что является следствием отклонения от строгой стехиометрии.

Высокое значение термоЭДС для монокристаллов $\text{ReSi}_{1,75}$ вплоть до 1000 К открывает перспективы для использования данного силицида в термоэлектричестве при высоких температурах.

Дисилицид железа $\beta\text{-FeSi}_2$

Впервые использовать дисилицид железа в качестве материала для термоэлектрических генераторов было предложено в 1964 г. [19]. В настоящее время $\beta\text{-FeSi}_2$ является наиболее изученным полупроводниковым силицидом. Предыдущие исследования показали, что наилучшие термоэлектрические свойства для поликристаллических образцов Fe–Si следует ожидать для дисилицида, обогащенного кремнием [20]. Основываясь на этих результатах, мы исследовали транспортные свойства поликристаллических пленок и монокристаллов $\beta\text{-FeSi}_2$ в зависимости от уровня легирования и отклонения от стехиометрического состава.

Тонкие пленки $\beta\text{-FeSi}_{2+x}$, где $-0,06 < x < 0,25$, были приготовлены посредством электронно-лучевого испарения из двух независимых мишеней в условиях высокого вакуума, а также с помощью магнетронного распыления в атмосфере аргона [21]. В последнем случае была использована готовая силицидная мишень. Преимущество электронно-лучевого напыления из двух независимых источников заключается в варьировании состава пленки, тогда как магнетронное распыление предполагает высокую скорость нанесения и хорошую однородность состава. В случае электронно-лучевого испарения легирование выполняли из эффузионной ячейки. В случае магнетронного распыления использовали мишень переменного состава. В качестве подложек были использованы SiO_2 и Al_2O_3 . Формирование дисилицидной фазы происходило в процессе последующего отжига в печи в атмосфере аргона при 670–1070 К.

Легированные хромом монокристаллы дисилицида железа $\beta\text{-FeSi}_2$ были получены методом химического транспорта с использованием йода в качестве транспортного агента [22–25].

Для пленок FeSi_{2+x} , полученных электронно-лучевым испарением, значение S сильно зависит от стехиометрического состава пленки, при этом максимальные значения S были полу-

ченны для образцов с уровнем легирования 0,7 ат.% Co (рис. 4). Сопротивление пленок также возрастает с ростом отношения Si/Fe. Все пленки демонстрируют монотонное уменьшение сопротивления с ростом температуры. Энергия активации примеси, равная 45–50 мэВ в интервале 200–500 К, типична для Co. При температурах выше 900 К наступает собственная проводимость с энергией активации 0,40 эВ, составляющей примерно половину ширины запрещенной зоны [21].

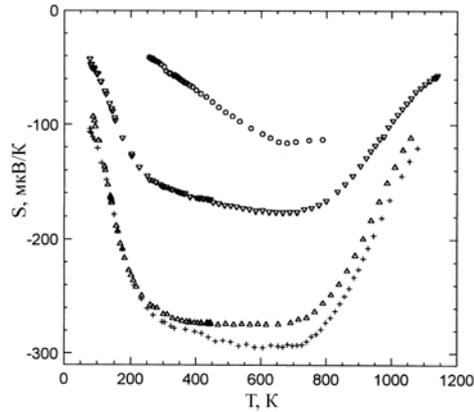


Рис. 4. ТермоЭДС легированных (0,7 ат.% Co) тонких пленок FeSi_{2+x} , полученных посредством электронно-лучевого испарения: \circ — $x=1,94$; ∇ — $x=2,05$; Δ — $x=2,13$; $+$ — $x=2,24$

Поведение пленок, полученных магнетронным распылением силицидной мишени, отличается от поведения пленок, полученных электронно-лучевым испарением. В частности, для получения максимального значения S уровень легирования должен быть выше.

Наиболее высокие значения фактора S^2/ρ для пленок, полученных магнетронным распылением, зафиксированы в интервале 600–900 К (рис. 5), при этом максимальные значения S^2/ρ (до 5 мкВт/К²см) для пленок n - и p -типа были получены для соотношения Si/Fe=2,2, т.е. за пределами области гомогенности дисилицида, в части фазовой диаграммы, обогащенной кремнием. Для пленок, полученных посредством электронно-лучевого испарения, максимальное значение фактора S^2/ρ составляет 7 мкВт/К²см.

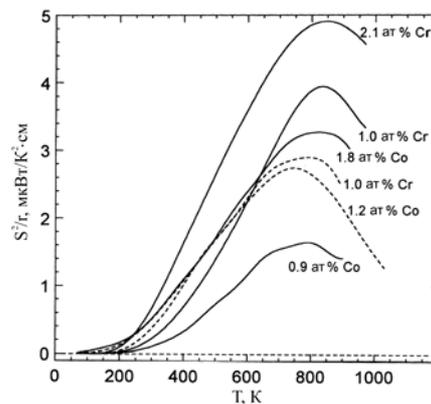


Рис. 5. Фактор S^2/ρ для легированных Cr и Co тонких пленок $\beta\text{-FeSi}_{2,00}$ и $\beta\text{-FeSi}_{2,20}$, полученных магнетронным распылением

Различное поведение испаренных и распыленных пленок можно объяснить различной чистотой исходных материалов и более низким структурным совершенством распыленных пленок. Последнее предположение подтверждается результатами исследований пленок после термообработки.

Сопротивление и коэффициент Зеебека S легированных хромом монокристаллов дисилицида железа $\beta\text{-FeSi}_2$ представлены на рис. 6 в температурном диапазоне от 4,2 до 1070 К [21]. График можно разделить на четыре участка: 1) $T \leq 100$ К: проводимость по примесной зоне,

характеризующаяся низкой термоЭДС и слабой температурной зависимостью сопротивления; 2) $100 \leq T \leq 350$ К: проводимость по валентной зоне с сильно выраженным фонон-драгэфектом в термоЭДС и резким уменьшением сопротивления; 3) $350 < T \leq 600$ К: насыщение валентной зоны при средних температурах; 4) $T > 600$ К: собственная проводимость.

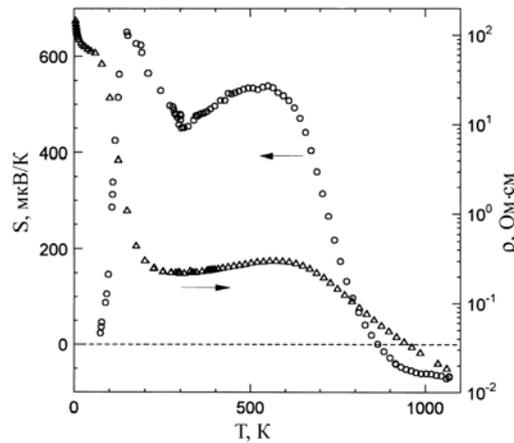


Рис. 6. Сопротивление и термоЭДС легированного (0,5 ат.% Cr) монокристалла β -FeSi₂

Характер зависимости, приведенной на рис. 6, сохраняется для всех легированных образцов независимо от типа проводимости. Однако, как будет показано ниже, на величину сопротивления и термоЭДС оказывают влияние такие факторы, как чистота используемых материалов, легирующий элемент, уровень легирования и отклонение от строгой стехиометрии.

Предварительные результаты, полученные на монокристаллах β -FeSi₂, приготовленных из 4N Fe с различными легирующими добавками, показали, что в районе 100 К имеется переход от примесной к обычной проводимости, характеризующейся слабой температурной зависимостью сопротивления. Причиной этого, скорее всего, является высокая плотность состояний в примесной зоне вследствие высокой концентрации сопровождающих примесей. При комнатной температуре значение термоЭДС составляет около 500 мкВ/К независимо от легирующего элемента и уровня легирования, при понижении температуры значение S для монокристаллов с различными добавками значительно отличается.

Для уменьшения концентрации нежелательных примесей легированные Co, Cr и Ni кристаллы β -FeSi₂ были выращены с использованием сверхчистого Fe 4N8. Кроме того, чтобы ответить на вопрос, как влияют внутренние дефекты материала на его транспортные свойства, были выращены кристаллы, обогащенные Si и Fe, с исходным составом FeSi_{2,5} и FeSi_{1,5} соответственно [21, 24].

Мы ожидали, что значение сопротивления кристаллов стехиометрической композиции FeSi₂ будет лежать между значениями сопротивления для FeSi_{2,5} и FeSi_{1,5}, однако этого не произошло. Для образцов, легированных Co, не имеется никакой корреляции сопротивления в зависимости от отклонения состава от строгой стехиометрии. Легированные Cr кристаллы, выращенные на Fe-обогащенной фазовой границе, показывают более слабую температурную зависимость сопротивления по сравнению с кристаллами, обогащенными Si. В данном случае имеется корреляция состава кристаллов и величины сопротивления, которую можно объяснить влиянием внутренних дефектов, т.е. отклонением от стехиометрии.

Значение термоЭДС монокристаллов β -FeSi₂, приготовленных с использованием сверхчистого железа, при комнатной температуре составляет около 500 мкВ/К (рис. 7), так же, как и в предыдущем случае. Однако в отличие от образцов, приготовленных с использованием менее чистого железа, при температуре 90 К мы зафиксировали сильный фонон-драгэфект с максимальным значением $S=2000$ мкВ/К. Ввиду большого количества оптических фононов в широком энергетическом интервале от 80 до 570 см⁻¹ данный эффект является следствием взаимодействия оптических, а не акустических фононов [26].

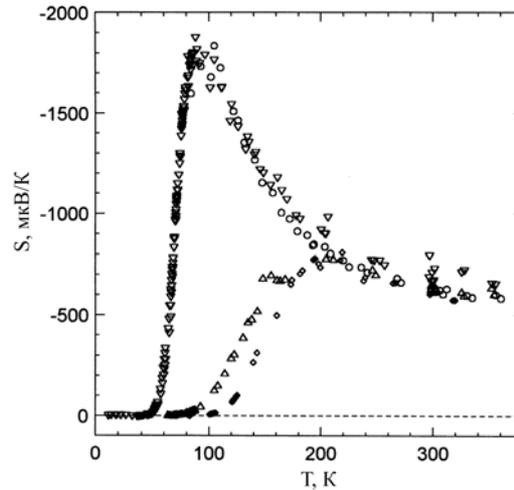


Рис. 7. ТермоЭДС легированных Co и Ni монокристаллов β -FeSi₂, приготовленных с использованием 4N8 Fe: \circ — 0,3 ат.% Co; Δ — 1; ∇ — 3; \diamond — 5 ат.% Ni

Таким образом, коэффициент Зеебека является основным параметром, определяющим разницу между монокристаллическими образцами и поликристаллическими пленками по отношению к термоэлектрической эффективности ZT . По данным работы [27], теплопроводность для кристаллов и пленок β -FeSi₂ примерно одинакова, и хотя сопротивление кристаллов выше, чем у поликристаллических пленок, его можно уменьшить с помощью оптимального уровня легирования.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы.

Транспортные параметры полупроводникового дисилицида железа зависят от уровня легирования, чистоты и композиции используемого материала. Влияние стехиометрического состава монокристаллов на их транспортные свойства объясняется влиянием внутренних дефектов.

Поликристаллические пленки β -FeSi₂, приготовленные посредством электронно-лучевого испарения из двух независимых мишеней в условиях высокого вакуума, показывают лучшие термоэлектрические свойства по сравнению с пленками, полученными с помощью магнетронного распыления силицидной мишени.

Коэффициент Зеебека монокристаллов β -FeSi₂ характеризуется сильно выраженным фонон-драгэффектом с $S=2000$ мкВ/К, который становится более заметным в образцах, выращенных из более чистых материалов. Абсолютное значение S монокристаллов β -FeSi₂ превышает 500 мкВ/К в широком температурном интервале.

Коэффициент Зеебека является основным параметром, определяющим разницу между монокристаллическими образцами и поликристаллическими пленками по отношению к термоэлектрической эффективности ZT .

Силицид рутения Ru₂Si₃

Температурные зависимости удельного сопротивления, коэффициента Зеебека и теплопроводности исследованы от 100 до 900 К на монокристаллических образцах нелегированного и легированного марганцем силицида рутения, выращенного методом зоной плавки [12, 28–30].

Кривая температурной зависимости сопротивления нелегированных кристаллов типична для полупроводников (рис. 8). Наклон кривой проводимости в высокотемпературной области дает значение ширины запрещенной зоны 0,95 эВ [12, 28]. Наступление собственной проводимости при достаточно низкой температуре для широкозонного полупроводника (590 К) подтверждает высокое качество полученных кристаллов. Регистрируемый примесной уровень может быть следствием наличия неконтролируемой примеси в исходном материале либо отклонения от строгой стехиометрии. Удельное сопротивление нелегированных образцов относительно

велико и составляет 22 Ом·см при комнатной температуре. В результате легирования марганцем сопротивление уменьшилось на 1,5 порядка по сравнению с нелегированным образцом.

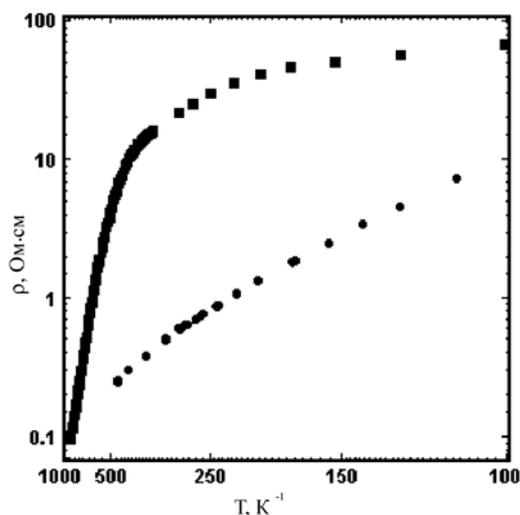


Рис. 8. Температурная зависимость удельного сопротивления чистого (■) и легированного марганцем (●) монокристалла Ru_2Si_3

Экспериментальные данные, полученные при измерении коэффициента Зеебека, показывают, что в выращенных чистых кристаллах полупроводникового силицида рутения присутствуют носители заряда обоих типов, в то время как легированные образцы имеют *p*-тип проводимости во всем исследованном диапазоне. Коэффициент Зеебека для нелегированных образцов является отрицательным при температуре ниже 540 К и меняет свой знак выше этой температуры (рис. 9). Температура, при которой происходит смена знака, зависит от плотности носителей заряда, механизмов рассеяния и доминирующего типа подвижности [29, 30].

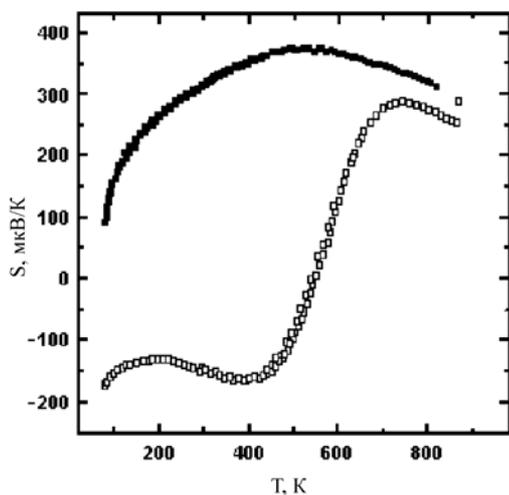


Рис. 9. Температурная зависимость коэффициента Зеебека чистого (□) и легированного марганцем (■) монокристалла Ru_2Si_3

Участок *n*-типа проводимости подразделяется на три интервала: 1) $100 \text{ K} \leq T \leq 210 \text{ K}$: значение коэффициента Зеебека уменьшается с ростом температуры, что, очевидно, обусловлено истощением низкотемпературных донорных уровней; 2) $210 \text{ K} < T \leq 400 \text{ K}$: донорные уровни активируются с энергией 39 мэВ, значение коэффициента Зеебека растет с увеличением температуры, достигая максимального значения при температуре 400 К; 3) $400 \text{ K} < T \leq 540 \text{ K}$: начиная с 400 К, влияние донорных уровней уменьшается, и все большее влияние начинают оказывать ионизированные акцепторные центры, компенсируя электронный тип проводимости.

В результате при температуре выше 540 К из-за более высокой концентрации дырок *p*-тип проводимости является доминирующим. Благодаря их высокой плотности и подвижности по сравнению с электронами, коэффициент Зеебека растет с увеличением температуры и достигает максимального значения 300 мкВ/К при 745 К. Выше 745 К все носители инжектированы из валентной зоны и значение *S* уменьшается. Для кристаллов Ru₂Si₃, легированных марганцем, коэффициент Зеебека достигает максимального значения 400 мкВ/К приблизительно при 500 К.

Как и для силицида рения, в случае наличия носителей обоих типов коэффициент Зеебека можно записать в виде 1). Подробно с результатами расчета коэффициента Зеебека для легированного и нелегированного полупроводникового силицида рутения можно ознакомиться в работе [30].

Температурная зависимость теплопроводности *κ* для чистых и легированных марганцем кристаллов Ru₂Si₃ показана на рис. 10. В области до 100 К теплопроводность легированного образца значительно больше, чем чистого, и имеет максимум при *T*=50 К. В температурном интервале от 100 до 400 К ее величина сильно падает, становясь практически независимой от температуры. При комнатной температуре значение *κ* составляет 5 Вт/(К·м) как для легированных, так и для чистых образцов, что близко по величине к значению *κ* для SiGe [3].

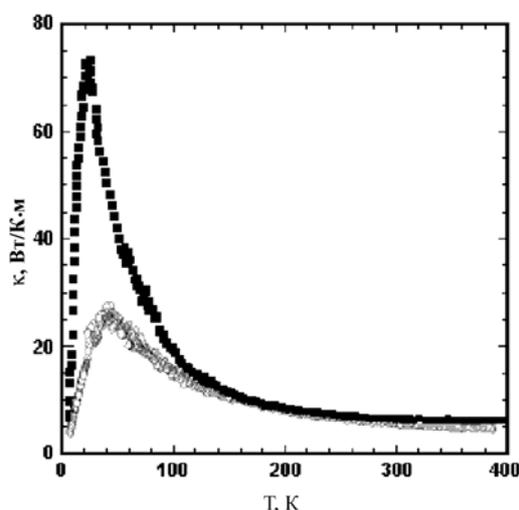


Рис. 10. Температурная зависимость теплопроводности чистого (□) и легированного марганцем (■) монокристалла Ru₂Si₃

На основании экспериментальных данных рассчитана термоэлектрическая эффективность чистого и легированного марганцем силицида рутения. Для этого использовано соотношение $ZT = S^2 T / \rho \kappa$. Максимальные значения *ZT* для кристаллов нелегированного и легированного марганцем силицида рутения составляют 0,2 (*T*=800 К) и 0,3 (*T*=500 К) соответственно. Таким образом, легированные кристаллы рутения показывают более высокое значение *ZT* по сравнению с нелегированными образцами во всем исследованном температурном диапазоне.

Результаты, полученные при измерении термоэлектрических свойств Ru₂Si₃, сформулируем следующим образом.

В нелегированных кристаллах полупроводникового силицида рутения присутствуют носители обоих типов, в то время как легированные Mn образцы имеют *p*-тип проводимости во всем исследованном диапазоне. Максимальное значение коэффициента Зеебека для чистых кристаллов Ru₂Si₃ составляет 300 мкВ/К. Для кристаллов Ru₂Si₃, легированных марганцем, коэффициент Зеебека достигает максимального значения 400 мкВ/К приблизительно при 500 К.

Удельное сопротивление нелегированных образцов составляет 22 Ом·см при комнатной температуре, легирование марганцем приводит к уменьшению сопротивления на 1,5 порядка.

При комнатной температуре и выше значение теплопроводности практически не зависит от температуры и составляет 5 Вт/(К·м) как для легированных, так и для нелегированных образцов.

Легированные марганцем кристаллы силицида рутения показывают более высокое значение ZT по сравнению с чистыми образцами во всем температурном диапазоне, что представляет значительный интерес для дальнейшего изучения данного материала с целью повышения его термоэлектрической эффективности.

Заключение

Результаты последних экспериментальных исследований транспортных свойств полупроводниковых силицидов рения, железа и рутения показали возможность их использования в современной электронике. Особенностью этих материалов является их хорошая технологическая совместимость с кремнием, благодаря которой они перспективны для термоэлектрических гетероструктур на кремнии. Заметный прогресс в улучшении термоэлектрических свойств силицидов рения, железа и рутения достигнут путем легирования. Абсолютное значение коэффициента Зеебека у β -FeSi₂ превышает 2000 мкВ/К. Коэффициент Зеебека для монокристаллов ReSi_{1,75} сохраняет высокое значение 100–130 мкВ/К вплоть до 1000 К. Для чистых и легированных марганцем кристаллов Ru₂Si₃ величина $ZT_{(800\text{ К})}$ составляет 0,20 и 0,27 соответственно. И хотя по сравнению с наиболее популярными в настоящее время материалами, используемыми в термоэлектричестве — PbTe и Si-Ge, пока нам не удалось достигнуть заметного улучшения ZT , высокие значения коэффициента Зеебека силицидов железа, рения и рутения открывают хорошие перспективы для использования данных материалов в новых, альтернативных источниках энергии — термогенераторах, работающих в температурном диапазоне от 500 до 900 К.

Автор выражает глубокую благодарность профессорам В. Борисенко, А. Хайнриху, Е. Аружанову, докторам наук А. Филонову, В. Шапошникову, Х. Ланге, Г. Беру, И. Шуману, Д. Суптелю, а также А. Кривошееву за их непосредственное участие в этой работе. Автор признателен Министерству образования и Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку проведенных исследований в рамках грантов 1996–2005 гг.

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF SEMICONDUCTING SILICIDES

L.I. IVANENKO

Abstract

The review summarizes recent results on transport properties of semiconducting silicides of rhenium, iron and ruthenium. The experimental data both for thin films and single crystals are presented. Polycrystalline and epitaxial films were prepared by magnetron sputtering and by reactive deposition epitaxy. The ReSi_{1,75} and Ru₂Si₃ single crystals were grown by the zone melting technique with radiation heating; the β -FeSi₂ single crystals were formed by chemical vapor transport. Cr, Co, Mn, Ni, Al were added as dopants. Electrical resistivity, Seebeck coefficient (thermopower) and thermal conductivity of the silicides were measured in the temperature range from 4.2 to 1070 K. Prospects of practical applications of semiconducting silicides in thermoelectrics are discussed.

Литература

1. Ivanenko L.I., Shaposhnikov V.L., Filonov A.B. et al. // Thin Solid Films. 2004. Vol. 461. P. 141–147.
2. Ivanenko L., Lange H., Heinrich A. // V.E. Borisenko (ed.). Semiconducting silicides. Berlin, 2000. Vol. 39. P. 243–297.
3. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid H.J. Thermoelectrics. Berlin, 2002. Vol. 45.
4. Vining C.B. // Proc. Symp. on Space Nuclear Power Systems, AJP Conf. Proc. 1992. Vol. 246. P. 338–342.

5. Nguyen Tan T.A., Veuillen J.Y., Muret P. et al. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77. P. 2514–2518.
6. Mahan J.E., Bai G., Nicolet M.-A. et al. // Thin Solid Films 1992. Vol. 207. P. 223–230.
7. Chu J.J., Chen L.J., Tu K.U. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62. P. 464–465.
8. Kleint C.A., Heinrich A., Griessmann H. et al. // MRS Symposium Proceedings 545, Boston/USA, 30.11.–3.12.98. P. 165–170. 1999.
9. Heinrich A., Kleint C., Griessmann H. // Proceedings of the 18nd International Conference on Thermoelectrics, Baltimore/USA. 1999. P. 161–164.
10. Ivanenko L., Shaposhnikov V.L., Filonov A.B., et al. // Microelectronic Engineering. 2002. Vol. 64, N 1–4. P. 225–232.
11. Филонов А.Б., Кривошеев А.Е., Иваненко Л.И. Физика и техника полупроводников 2005. Т. 39, № 4. С. 419–423.
12. Souptel D., Behr G., Ivanenko L. // J. of Crystal Growth. 2002. Vol. 244. P. 296–304.
13. Samsonov G.V., Vinitskii I.M. Handbook of Refractory Compounds, Ifi/Plenum, New York, 1980.
14. Krontiras C., Groenberg L., Suni I. // Thin Solid Films. 1988. Vol. 161. P. 197–206
15. Gottlieb U., Lambert-Andron B., Nava F. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. P. 3902–3907.
16. Ivanenko L., Shaposhnikov V., Filonov A. // Book of Abstracts of the European workshop MAM 2002, Vaals, the Netherlands, 3–6 March 2002. P. 121–122.
17. Ivanenko L., Filonov A., Shaposhnikov V. // Book of Abstracts of The 23nd International Conference on Thermoelectrics ICT 2004, Adelaide, Australia, 25–29 July 2004. P. 82.
18. Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. М., Л.; АН СССР. 1957. С. 36.
19. Ware R.M., McNeill D.J. // Proc. IEEE 1964. Vol. 111. N 1. P. 178–182.
20. Powalla M., Herz K. // Appl. Surface Sci. 1998. Vol. 65/66. P. 482–486.
21. Heinrich A., Griessmann H., Behr G., et al. // Thin Solid Films. 2001. Vol. 381, N 2. P. 287–295.
22. Tomm Y., Ivanenko L., Irmischer K. // Materials Science & Engineering 1996. Vol. B 37. P. 215–218.
23. Arushanov E., Tomm Y., Ivanenko L., Lange H. // Phys. Stat. Sol. (b) 1998. Vol. 210, N 1. P. 187–194.
24. Behr G., Ivanenko L., Vinzelberg H., Heinrich A. // Thin Solid Films. 2001. Vol. 381, N 2. P. 276–281.
25. Arushanov E., Ivanenko L., Vinzelberg H. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92, N 9. P. 5413–5419.
26. Fedorov M.I., Zaitsev V.K., Ivanov Yu.V. et al. // Proceedings of the 16nd International Conference on Thermoelectrics, Dresden, Germany, 1997. P. 291.
27. Franke T., Hofmann D., Teichert S. et al. // Proceedings of the Conference on Thermal Conductivity 24, Technomic Publications, Lancaster, Pennsylvania, USA, 1998. P. 73.
28. Ivanenko L., Filonov A., Shaposhnikov V. et al. // Microelectronic Engineering. 2003. Vol. 70/2–4. P. 209–214.
29. Ivanenko L., Filonov A., Shaposhnikov V. et al. Book of Abstracts of the European workshop MAM 2003, La Londe les Maures, France, 9–12 March 2003. P. 21.
30. Ivanenko L., Filonov A., Shaposhnikov V. et al. Proceedings of the 22nd International Conference on Thermoelectrics ICT'03, IEEE. 2003. P. 157–160.