

高温热处理对 SiGe:GaP 中 电子散射机构的影响

高 敏

昆明物理研究所,昆明500信箱,650223

D. M. Rowe

英国威尔士大学

(1992年2月18日收到;1992年6月29日收到修改稿)

通过测量材料的塞贝克系数和电阻率随温度的变化,首先可以判断出测量是否处于载流子浓度的饱和温区,进而能够导出在该饱和温区上载流子的迁移率随温度的变化关系.对高温热处理前后迁移率-温度关系的实验研究表明:SiGe:GaP 中电子-声子散射经高温热处理后得到相对增强.

PACC: 7220D, 8630M, 8140R

一、引 言

SiGe:GaP 是在普通 SiGe 基础上掺入少量 GaP(约2%)而发展起来的一种新型温差电材料.这种材料经高温热处理后,其温差电性能得到了明显的改善^[1].经人们对该材料的电导率、塞贝克系数和热导率的测试分析表明,导致温差电性能明显改善的原因是由于高温热处理后电导率得到了显著的提高,而塞贝克系数只是略微降低,以及热导率基本保持不变.对于引起这些变化的微观机理,人们后来作了进一步的研究^[2,3,4].目前的一些实验研究已经证实,电导率的显著提高主要是由于掺杂元素 P 在材料中的固溶度增大所致^[5].总热导率基本保持不变则与材料的微观结构等的变化有关^[6].但对于塞贝克系数随电导率的显著增大只呈现略微下降的原因,目前仍不清楚.人们推测这可能是由于高温热处理后材料中离化杂质离子散射相对增强而得到补偿^[7].下文将报道我们对此推测的实验研究.

二、实 验

对于等能面为球面或椭球面的非本征半导体,采用弛豫时间近似并求解玻尔兹曼方程,可以导出塞贝克系数 α 和载流子浓度 n 的理论表达式为:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(\frac{5 + c'}{2} - \eta \right), \quad (1)$$

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp(\eta), \quad (2)$$

其中, k 为玻尔兹曼常数, e 为电子电荷, q 为反映载流子散射机制的参量, η 为简约费米能级, m^* 为有效质量, T 为绝对温度, h 为普朗克常数. 一般说来, 对于绝大多数半导体材料都存在一个饱和温区. 在这个温区上, 由于杂质已基本完全离化, 而本征激发还尚未明显发生, 所以载流子浓度随温度的变化较为缓慢, 基本上可以看作是个常数. 在这种情况下, 由(1)、(2)两式可以推出

$$\alpha = \frac{3}{2} \cdot \frac{k}{e} \ln T + \text{常数}. \quad (3)$$

由(3)式可见, 对于处于饱和温区的半导体材料, 塞贝克系数与温度的对数呈线性关系, 并且直线具有斜率 $3k/2e (= 129\mu\text{V/K})$. 显然, 利用这种直线特征, 即可确定出半导体的饱和温区.

另一方面, 半导体中载流子的迁移率 μ 与电导率的关系为

$$\sigma = ne\mu. \quad (4)$$

利用弛豫时间近似, 迁移率 μ 随温度 T 的变化遵从

$$\mu \propto T^q. \quad (5)$$

如果半导体材料处于饱和温区, 则有载流子浓度不随温度变化. 这时电导率随温度的变化规律就直接反映了载流子迁移率随温度的变化规律, 于是可有,

$$\sigma(T) \propto T^q. \quad (6)$$

若用对数关系表示则为,

$$\ln \sigma(T) = q \ln T + \text{常数} \quad (7)$$

很显然, 利用上式中 $\ln \sigma$ 和 $\ln T$ 的线性关系作直线, 就可以通过求直线的斜率而获得反映载流子散射机制的参数 q .

实验所用样品为 n 型 SiGe:GaP 材料, 采用粉末高温烧结法制备. 根据测量要求, 样品被切割成尺寸为 $2 \times 2 \times 10\text{mm}$ 的长方体, 并须对表面进行化学清洗和磨抛, 以保证各次测量及热处理前后的表面条件基本一致. 样品的热处理温度为 1470K , 时间为 8 小时, 并采用淬火方法进行急速冷却. 热处理前后, 采用文献[8]介绍的测量系统和方法对样品的塞贝克系数和电阻率随温度的变化进行测量. 再根据前述的推导, 将所测的塞贝克系数相对于 $\ln T$ 作图, 以确定材料是否处于饱和温区. 然后在饱和温区上作 $\ln \sigma$ 相对于 $\ln T$ 的直线, 求出散射参数 q .

三、结果与讨论

参考普通 SiGe 材料的霍耳系数随温度变化的实验结果[9], 可以初步判断这类材料的饱和温区可能将在 $300-800\text{K}$ 附近的温度范围. 这正是该研究所感兴趣的范围, 因此对样品电阻率和塞贝克系数随温度变化关系的测量就在这个范围内进行. 图1示出了被测样品塞贝克系数随温度变化的测试结果. 由图可见, 无论是热处理前还是热处理后, α 随 $\ln T$ 的变化关系都呈较好的直线. 这表明被测样品的饱和温区确实处于上述的测量温度

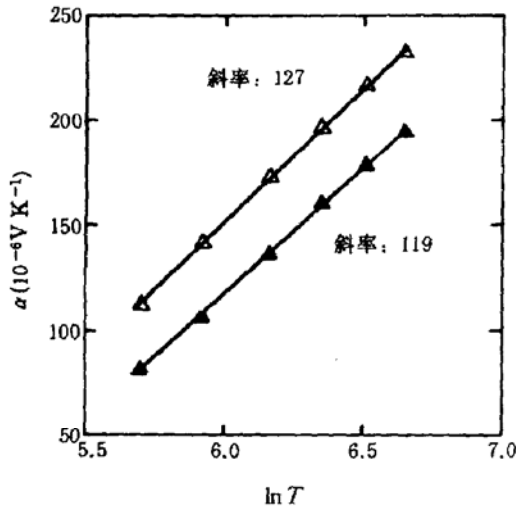


图1 塞贝克系数 α 随温度对数 $\ln T$ 的变化关系 \triangle ——热处理前 \blacktriangle ——热处理后

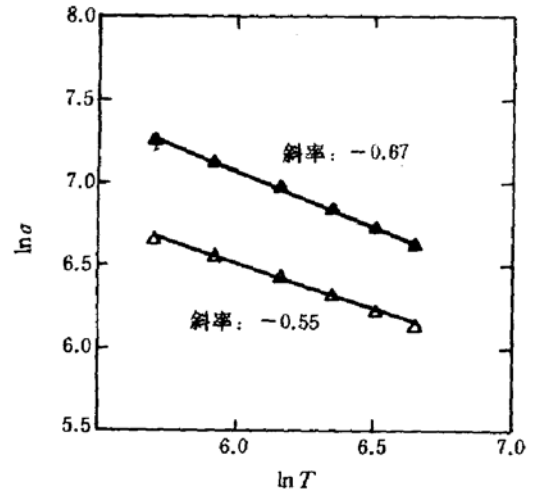


图2 电导率对数 $\ln \sigma$ 随温度对数 $\ln T$ 的变化关系 \triangle ——热处理前 \blacktriangle ——热处理后

范围. 因此载流子浓度在此温度范围内将不随温度的变化而明显改变. 对于热处理前, 直线的斜率为 $127 \mu\text{V}/\text{K}$, 与理论计算值非常接近. 而对于热处理后, 直线的斜率为 $119 \mu\text{V}/\text{K}$, 比热处理前略有减小. 这可能是由于电子的有效质量或状态密度发生了变化所致.

图2示出了 $\ln \sigma$ 随 $\ln T$ 的变化. 由前述的分析结果可知, 从图2中直线上测得的斜率就是散射参数 q : 热处理前的 q 值为 -0.55 , 而热处理后变化 -0.67 . 我们知道, 对于处在上述温区范围内的半导体温差电材料 SiGe:GaP, 电子的主要散射机制有: 1) 声子散射 ($q = -3/2$); 2) 离化杂质散射 ($q = 3/2$); 以及 3) Si 和 Ge 原子尺寸差异引起的点缺陷散射 ($q = 1/2$). 实验所测得的 q 值实际上是这三种散射机制的贡献总和, 它取决于三种散射的相对强度. 显然, 若离化杂质散射的相对强度增加, q 值将随之增大. 但若声子散射和点缺陷散射的相对强度增加, 则 q 值将减小. 观察图2所示的结果可见, 高温热处理后的 q 值比热处理前明显减小, 这意味着声子散射或点缺陷散射的相对强度增大. 离化杂质离子的散射不仅没有得到增强, 反而相对减弱. 这个结果表明上述的推测与实验事实不符. 塞贝克系数在高温热处理后出现的下降不明显, 不能用实际上并不存在的“离化杂质离子散射相对增强”加以解释, 而是另有原因.

电子-声子散射的相对增强, 不仅将使电子被声子散射的相对几率增大. 同样的, 声子被电子散射的相对几率也将增大. 我们知道, 对于本文所研究的 n 型 SiGe:GaP 材料, 其热导率 λ 主要是晶格振动(声子)的贡献 λ_l 和载流子(电子)的贡献 λ_e 之和, 即 $\lambda = \lambda_l + \lambda_e$. 由于高温热处理后电导率的明显增加, 根据维德曼-弗兰茨定律, 必然导致 λ_e 随之增加. 另一方面, 由实验测量结果知, 总热导率 λ 在高温热处理前后保持不变, 这表明 λ_l 必然将减小. 参考文献[6]曾对 λ_l 的减小机理进行过探讨, 认为导致 λ_l 下降的一个可能的原因是由于声子-电子散射的相对增强所致. 看来本文所得结果支持这个推测.

致谢: 该项目由美国陆军欧洲研究部资助, 实验样品由美国加州喷气动力实验室提供, 谨此致谢.

参 考 文 献

- [1] J. W. Vandersande, C. Wood and S. Draper, Proc. Spring Meeting Mater. Res. Soc. Anaheim, CA. (New

- York; Am. Inst. Phys.) 21(1987).
- [2] C. Wood. Proc. Ist. European Conf. on Thermoelectrics, (London; Peter Peregrinus) 1(1987).
- [3] G. Min and D. M. Rowe. *J. Appl. Phys.*, **70**(7), 3843(1991).
- [4] C. B. Vining, *J. Appl. Phys.*, **69** (1), 334(1991).
- [5] J. W. Vandersande, A. Borshchevsky, J. Parker and C. Wood, Proc. 7th Inter. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion, Texas, USA, 76(1988).
- [6] D. M. Rowe, G. Min and S. G. K. Williams, Proc. 12th European Conf. on Thermophysical properties, Vienna, Austria, (1990).
- [7] J. W. Vandersande, C. Wood, S. L. Draper, V. Raag, M. Alexander, R. Masters, Proc. Nuclear Power System (Orbit Book Co., Malabar, Florede), 553(1989).
- [8] 高敏, D. M. Rowe, *红外技术*, **12**(2), 38(1989).
- [9] D. M. Rowe, *J. Phys D: Appl. Phys.*, **4**, 1816(1971).

Effect of High Temperature Heat Treatment on Scattering Mechanisms of SiGe:GaP Alloys

Gao Min

Kunming Institute of Physics, Kunming, P. O. Box 500, 650223

D. M. Rowe

University of Wales College of Cardiff, Cardiff, UK

(Received 18 February 1992; revised manuscript received 29 June 1992)

Abstract

The effect of high temperature heat treatment on the scattering mechanisms of SiGe:GaP alloys is reported. The scattering mechanisms were investigated through the temperature dependence of the carrier mobility obtained by measuring electrical resistivity and Seebeck coefficient as a function of temperature. The results show that the relative strength of electron-phonon scattering in the alloys has been enhanced after high temperature heat treatment.

PACC: 7220D, 8630M, 8140R