

文章编号: 1004-0609(2006)01-0054-05

Al 置换 Si 对 CoSi 电子结构及传输性能的影响^①

李成川, 潘志军, 张澜庭, 任维丽, 吴建生

(上海交通大学 材料科学与工程学院 教育部高温材料及测试开放实验室, 上海 200030)

摘 要: 采用基于第一性原理的密度泛函理论全势线性缀加平面波法计算 CoSi 的电子结构及 Si 侧 Al 置换掺杂的 $\text{CoSi}_{0.875}\text{Al}_{0.125}$ 的电子结构并分析两者的电子结构特征。结果表明: CoSi 为典型的半金属化合物, 在费米面处价带和导带存在部分重叠且在费米面处电子态密度值比较低, 因此其导电性能相对金属的导电性能稍微差一些; 在理论计算的基础上, 选择制备 CoSi 和 $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 两种单晶并测试了两种单晶在 300~1 000 K 之间的塞贝克系数、电阻率及 300~480 K 之间的热导率。随着温度的升高, CoSi 的塞贝克系数变化不大, 而 $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 的塞贝克系数呈降低的趋势, 且存在一由正向负的转变温度, 随着温度的升高, CoSi 和 $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 的电阻率都增大, CoSi 的热导率逐渐下降, 而 $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 的热导率先下降然后上升。

关键词: 热电材料; 电子结构; Al 掺杂; 传输性能

中图分类号: TN 304

文献标识码: A

Effects of Al substitution for Si on electronic structure and transport performance of CoSi single crystal

LI Cheng-chuan, PAN Zhi-jun, ZHANG Lan-ting, REN Wei-li, WU Jian-sheng

(Key Laboratory for High Temperature Materials and Testing, Ministry of Education,
School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University,
Shanghai 200030, China)

Abstract: By using the linearized augmented plane wave(LAPW) based on the density functional theory(DFT) of the first principles, the calculations of the electronic structures of CoSi and $\text{CoSi}_{0.875}\text{Al}_{0.125}$ were performed, the electronic structures of CoSi and $\text{CoSi}_{0.875}\text{Al}_{0.125}$ were analyzed and the CoSi and $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ single crystals were prepared. The temperature dependences of Seebeck coefficient and electrical resistivity at 300~1 000 K, and thermal conductivity at 300~480 K were characterized. The intrinsic relations between electronic structures of CoSi and $\text{CoSi}_{0.875}\text{Al}_{0.125}$ and transport performance of CoSi and $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ were discussed respectively.

Key words: thermoelectric materials; electronic structure; Al doping; transport performance

热电材料可实现电能与热能间的相互转换, 其在热电发电和制冷、恒温控制与温度测量及微电子制冷等领域都有极为重要的应用前景^[1~3]。半金属性质的 CoSi 化合物具有 B20 立方晶体结构, 作为一种潜在的高性能热电材料已受到科研人员的高度重视和广泛研究^[4~6], 有望作为室温附近的热电材料得到实际应用。在已有的研究成果中, 探讨了

Fe、Ni 元素置换 Co 来提高其热电性能^[7~9]。到目前为止, 通过 Si 侧置换来提高其性能的研究报道很少, 而 Al 置换 Si 的单晶研究工作还没有报道。本文作者计算 Si 侧 Al 置换所得化合物 $\text{CoSi}_{0.875}\text{Al}_{0.125}$ 的电子结构且同时通过实验制备得到 CoSi 和 $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 单晶, 然后测试了这些单晶的塞贝克系数、电阻率和热导率, 最后结合电子结构分析

① 基金项目: 上海-应用材料研究与发展基金资助项目(0317); 国家自然科学基金资助项目(50131030)

收稿日期: 2005-05-23; 修订日期: 2005-08-06

作者简介: 李成川(1962-), 男, 博士

通讯作者: 潘志军, 博士研究生; 电话: 021-62932440; E-mail: kedypan@163.com

了 Al 置换 Si 提高 CoSi 传输性能的物理本质。

1 计算与实验方法

1.1 CoSi 及 $\text{CoSi}_{0.875}\text{Al}_{0.125}$ 电子结构计算方法

采用基于第一性原理的密度泛函理论全势线性缀加平面波法进行计算, 使用广义梯度近似处理交换相关势能(WIEN2K 软件包^[10])。Co、Si 原子的 Muffin-tin 半径(R_{mt})分别取 2.0 和 1.8, 核心电子和价电子的分界能量为 -6.0 Ry (里德伯), $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}}$ 取值为 7.0, 自洽循环计算的收敛标准为 0.000 1 电子电量。对于 Si 侧 Al 掺杂的 $\text{CoSi}_{0.875}\text{Al}_{0.125}$, Al 的 R_{mt} 取值为 1.8, 其它计算参数与 CoSi 的相同。

1.2 CoSi 及 $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 单晶的制备方法

使用高纯 Co(3 N)、Si(5 N)、Al(5 N) 原料, 按 CoSi 及 $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 化学计量比熔炼合金。首先, 在非自耗真空电弧炉中熔炼成母合金, 为了保证成分均匀, 合金反复熔炼 4 次。然后使用光加热悬浮区熔技术生长了 $\text{CoSi}_{1-x}\text{Al}_x$ (0, 0.12) 单晶体, 生长速度为 5~10 mm/h。接下来使用背散射劳厄衍射证明了区熔后获得了单晶体。然后测试了单晶的 Seebeck 系数、电阻率和热导率随温度的变化关系。电阻率采用 van der Pauw 法测定。Seebeck 系数测

定时样品两端的温差为 3 K, 根据 Pt 标准试样的热电势校正测量温度范围内的系统误差。试样的热导率 k 通过热扩散率 D 、比热容 c_p 和密度 d 由关系式 $k = D \cdot c_p \cdot d$ 计算得到。使用交流变量法测定试样的热扩散率, 用差热分析法测量样品的比热, 用阿基米德排水法测密度。

2 计算与实验结果

图 1 所示为 CoSi 费米面 EF 附近的能带结构及与之对应的电子能态密度曲线; 图 2 所示为 Si 侧 Al 置换掺杂的 $\text{CoSi}_{0.875}\text{Al}_{0.125}$ 在费米面附近的能带结构及与之对应的电子能态密度(DOS)。在图 1 与图 2 中分别用实线和虚线标出了费米面的位置, 费米面对应能量零点, 其它各能带能量为以费米面为参照面的相对值。

3 分析与讨论

从图 1(a) 可知, 在费米面附近 CoSi 的价带和导带存在部分交叠, 且费米面处的 DOS 值很低, 因此 CoSi 化合物体现出半金属的性质, 即其导电性能介于半导体和金属之间, 与文献[11]报道的用 pseudo-potential 方法计算的结果一致。对比图

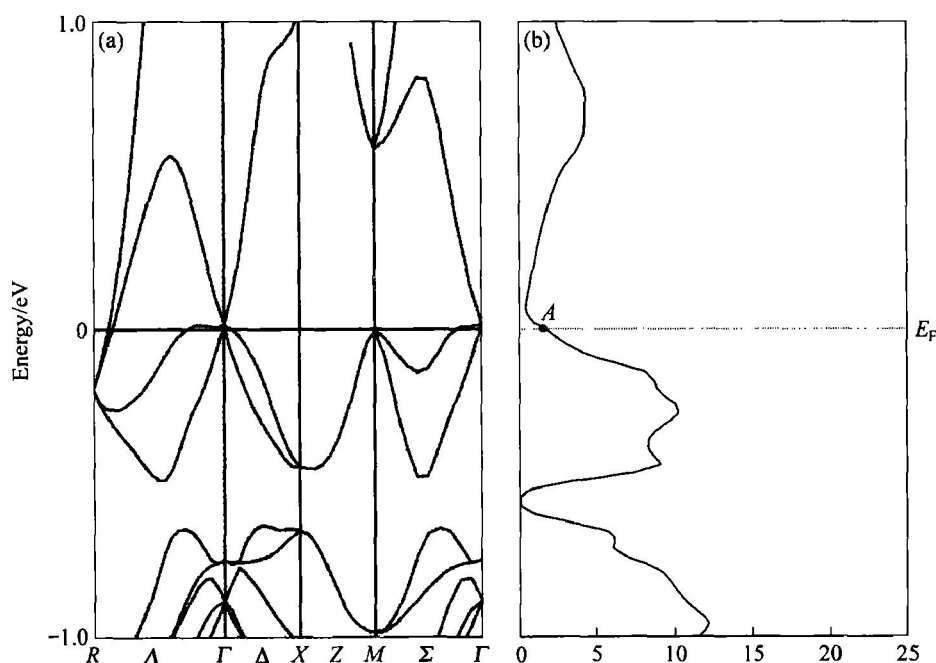


图 1 CoSi 费米面 EF 附近的能带结构及与之对应的电子能态密度

Fig. 1 Band structure (a) and related DOS (b) of CoSi near Fermi level

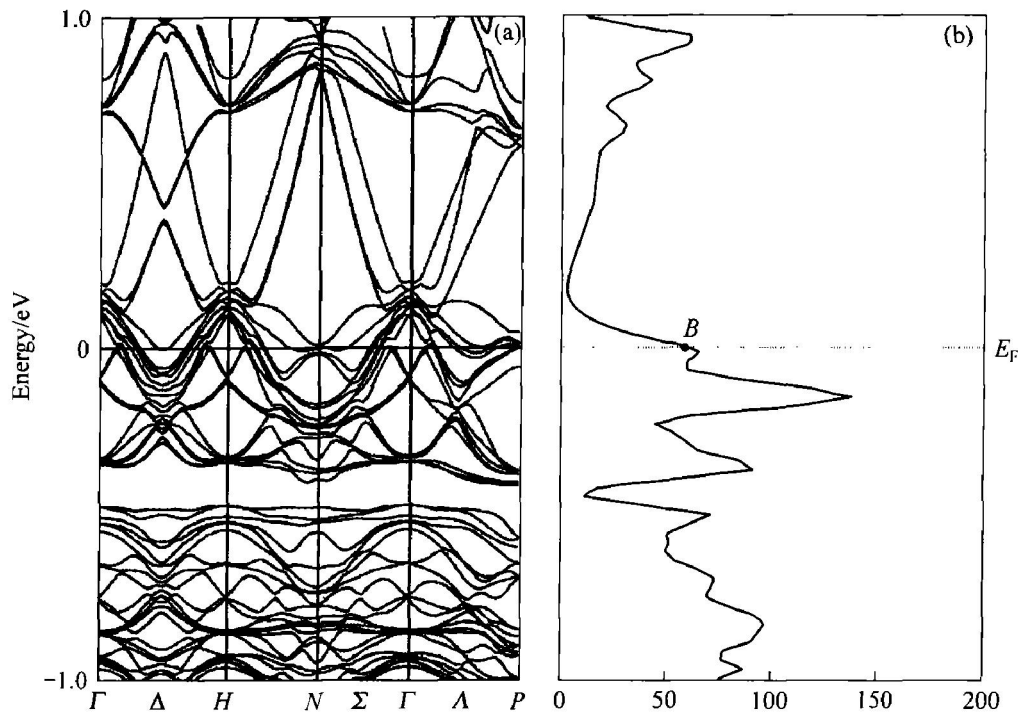


图 2 CoSi_{0.875}Al_{0.125} 费米面 E_F 附近的能带结构及与之对应的电子能态密度

Fig. 2 Band structure(a) and related DOS(b) of CoSi_{0.875}Al_{0.125} near Fermi level

1(b) 和图 2(b), CoSi 的费米面所对应的电子能态密度较低(图 1(b)中 A 点),而在 Si 侧 Al 掺杂后形成的 CoSi_{0.875}Al_{0.125} 的费米面所对应的电子能态密度比较高(图 2(b)中 B 点);另外,由图 1(a)和图 2(a)可知,在费米面附近,CoSi 的能带数目较少且能峰与能谷的简并度较少,而 CoSi_{0.875}Al_{0.125} 的能带数目及能峰与能谷的简并度明显增多,这是由于 Al 的价电子($3s^2 3p^1$)与 Si 的价电子($3s^2 3p^2$)的亚层分布相同且能量相当从而提高电子简并度而造成的^[12, 13];此外, Si 侧 Al 掺杂后费米面发生了偏移。CoSi 的电子能态密度曲线比较平坦,且各峰值对应的 DOS 值较小,而 CoSi_{0.875}Al_{0.125} 的电子能态密度尖峰明显增多,对应的 DOS 值也明显增大,这是由于 Al 掺杂使 CoSi_{0.875}Al_{0.125} 中的电子轨道杂化增强,增大了电子能带简并度,使电子云密度分布重排而导致的结果^[14-16]。

Chung 等^[17]提出:热电材料的 Seebeck 系数与费米面附近的电子能态密度(DOS)曲线及电子能带结构的复杂度有关,即:

$$S = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B T}{e} \cdot \left. \frac{d[\ln \rho(E)]}{dE} \right|_{E_F} \quad (1)$$

由上述分析可知,Al 掺杂增大了 CoSi_{0.875}Al_{0.125} 在费米面处的电子能态密度(DOS)值和电子能带的能峰及能谷的简并度,即增大了其在费米面处的复杂度,从式(1)可知 Al 掺杂能提高 CoSi 的

Seebeck 系数。

图 3 所示为 CoSi 及 CoSi_{0.88}Al_{0.12} 单晶的 Seebeck 系数随温度的变化。由图可知,CoSi 单晶的 Seebeck 系数随温度的变化呈先下降然后上升的趋势,但下降及上升的值不是很大,而 CoSi_{0.88}Al_{0.12} 的 Seebeck 系数随着温度的上升呈下降趋势,且这种下降趋势很明显,在约 650 K 处 Seebeck 系数由正向负转化。所计算的电子结构为 0K(基态)时的

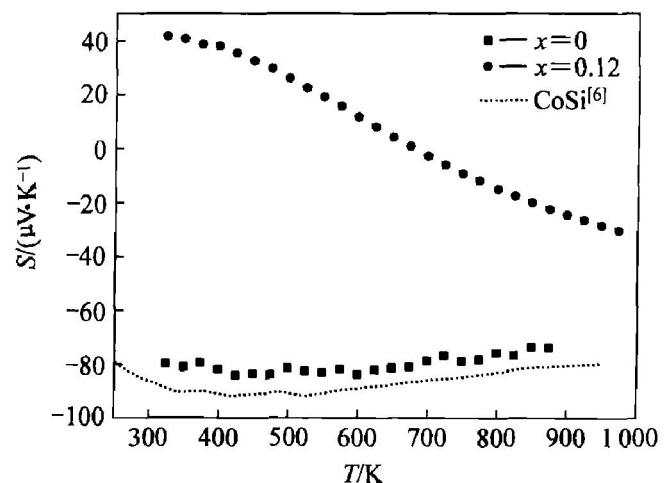


图 3 CoSi_{1-x}Al_x 单晶的 Seebeck 系数随温度的变化

Fig. 3 Variation of Seebeck coefficient of CoSi_{1-x}Al_x single crystals with temperature

情形, 由该图可知, 当温度延伸到 0 K 时, $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 的 Seebeck 系数会上升, 且有可能超过 0 K 时 CoSi 的 Seebeck 系数, 故计算结果与实验结果是相一致的。

图 4 所示为 CoSi 及 $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 单晶的电阻率随温度的变化。由图 4 可知, CoSi 的电阻率随着温度的升高呈上升趋势, $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 的电阻率随着温度的升高呈先上升而后下降的趋势, 但在所测温度范围内, $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 的电阻率高于 CoSi 的电阻率。CoSi 及 $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 的电阻率变化趋势在所计算的电子结构图中也得到了体现。由图 1(a) 和图 2(a) 可知, 二元 CoSi 的能带在费米面处有交叠, 当 Al 置换 Si 形成 $\text{CoSi}_{0.875}\text{Al}_{0.125}$ 后, 费米面附近能带的交叠程度和能带结构的复杂性增加, 引起载流子的散射增强, 故 $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 的电阻率高于 CoSi 的电阻率。

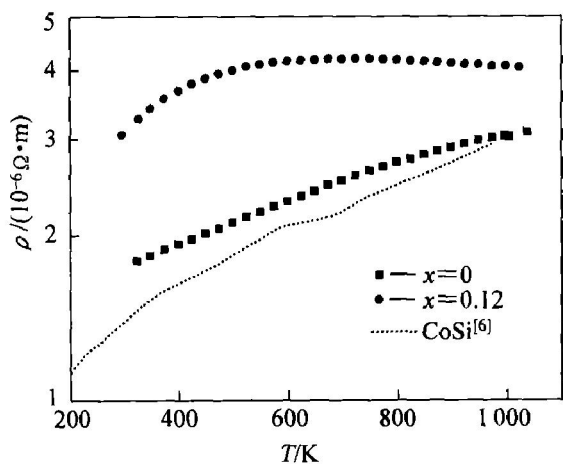


图 4 $\text{CoSi}_{1-x}\text{Al}_x$ 单晶的电阻率随温度的变化

Fig. 4 Variation of electrical resistivity of $\text{CoSi}_{1-x}\text{Al}_x$ single crystals with temperature

图 5 所示为 CoSi 及 $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 单晶的热导率随温度的变化。可见, 二元 CoSi 化合物的热导率在测试温度范围内随温度的升高而降低, 随着温度的升高, 下降趋势变缓。Al 置换 Si 形成的化合物 $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 的热导率随着温度的升高呈先下降然后上升的趋势。化合物的总热导率 K 可分为载流子热导率 K_e 和晶格热导率 K_l 两部分。载流子热导率由 Widemann-Franz 法则估算, $k_e = L_0 T / \rho$ (L_0 为 Lorentz 常数, $2.44 \times 10^{-8} \text{ V}^2 / \text{K}^{-2}$; ρ 为试样电阻率; T 为绝对温度)。

图 6 所示为计算得到的两种单晶的载流子热导率和晶格热导率随温度的变化。可以看出, 室温下

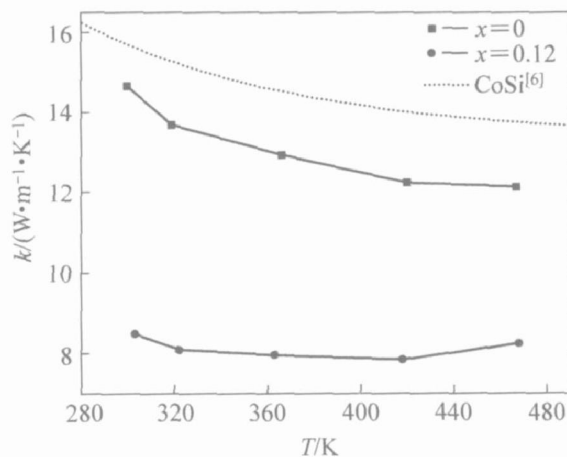


图 5 $\text{CoSi}_{1-x}\text{Al}_x$ 单晶的热导率随温度的变化

Fig. 5 Variation of thermal conductivity of $\text{CoSi}_{1-x}\text{Al}_x$ single crystals with temperature

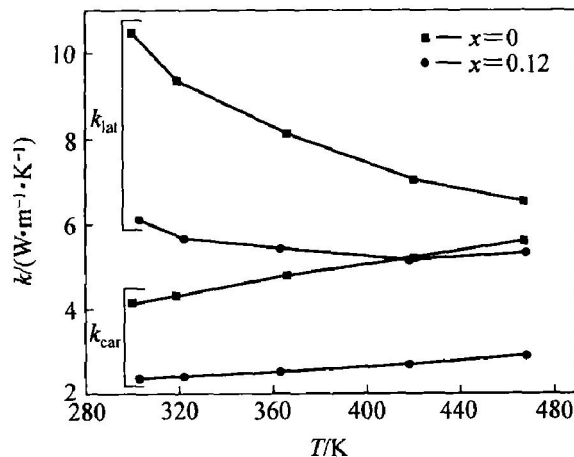


图 6 $\text{CoSi}_{1-x}\text{Al}_x$ 单晶的晶格热导率和载流子热导率随温度的变化

Fig. 6 Variation of lattice thermal conductivity (k_{lat}) and carrier thermal conductivity (k_{car}) of $\text{CoSi}_{1-x}\text{Al}_x$ single crystals with temperature

晶格热导率占总热导率的主要部分, $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 单晶的载流子热导率随温度升高而线性增加。对于二元 CoSi 化合物, 晶格热导率随温度上升而下降, 接近于与 $1/T$ 成正比的关系, 说明主要是由于热振动所引起的热导率下降。Al 替代 Si 掺杂以后, 引起载流子和晶格热导率下降, 但晶格热导率随温度的变化关系没有二元 CoSi 化合物的明显。说明 Al 掺杂的 CoSi 化合物的晶格热导率主要由异类原子的加入引起的附加散射所决定的。这一点在作者所计算的电子能带结构中也有所体现, Al 置换掺杂

后 $\text{CoSi}_{0.875}\text{Al}_{0.125}$ 的能带结构在费米面附近的能峰简并度增大, 从而增大了对声子的散射程度, 故 Al 置换掺杂可降低 CoSi 的热导率。文献[18]中也提出 Al 掺杂的 CoSi 化合物中所引入的晶格点缺陷是导致其热导率下降的因素, 这与本实验结果是一致的。

4 结论

1) Si 侧 Al 置换掺杂可明显改变 CoSi 的电子结构, 会提高 CoSi 费米面处的电子能态密度(DOS), 增大费米面附近的电子简并度, 从而提高掺杂后所得化合物 $\text{CoSi}_{0.875}\text{Al}_{0.125}$ 的 Seebeck 系数。

2) 与 CoSi 单晶相比较, Al 置换 Si 形成的化合物 $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 的电阻率增加, 热导率下降。计算得到的化合物 $\text{CoSi}_{0.875}\text{Al}_{0.125}$ 的电子结构可解释 Al 置换 Si 所得化合物 $\text{CoSi}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ 的 Seebeck 系数、电阻率及热导率随温度变化的趋势。

REFERENCES

- [1] Majumdar A. Thermoelectricity in semiconductor nanostructures[J]. Science, 2004, 303: 777 - 778.
- [2] Sales B C. Thermoelectric materials [J]. Science, 2002, 295: 1248 - 1249.
- [3] Disalvo F J. Thermoelectric cooling and power generation[J]. Science, 1999, 285: 703 - 706.
- [4] 周扬杨, 李成川, 任维丽, 等. B 掺杂 CoSi 的微观组织和单晶热电性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14 (12): 2055 - 2059.
ZHOU Yang, LI Cheng-chuan, REN Wei-li, et al. Microstructure and single crystals thermoelectric performance of B-doped CoSi[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(12): 2055 - 2059.
- [5] Kim S W, Mishima Y, Choi D C. Effect of process conditions on the thermoelectric properties of CoSi[J]. Intermetallics, 2002, 10: 177 - 184.
- [6] Fedorov M I, Zaitsev V K. Semimetals as Materials for Thermoelectric Generators[A]. Rowe D M. CRC Handbook of Thermoelectrics[C]. Boca Raton: CRC Press, 1995. 321 - 328.
- [7] Asanabe S, Shinoda D, Sasaki Y. Semimetallic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ solid solutions[J]. Phys Rev, 1964, 134: A774 - A779.
- [8] Son J Y, Okazaki K, Mizokawa T, et al. Photomission study of the itinerant-electron helimagnet $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ [J]. Phys Rev B, 2003, B68: 4447 - 1 - 134447 - 4.
- [9] Alekseeva G T, Zaitsev V K, Petrov A V, et al. Electrical properties and thermal conductivity of cobalt monosilicide and the solid solutions $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ and $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ [J]. Sov Phys Solid State, 1981, 23: 1685 - 1688.
- [10] Schwarz K, Blaha P, Madsen G K H. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences [J]. Computer Phys Commun, 2002, 147: 71.
- [11] Imai Y, Mukaida M, Kobayashi K, et al. Calculation of the density of states of transition metal monosilicides by a first-principle pseudopotential method using plane-wave basis[J]. Intermetallics, 2001, 9: 261 - 268.
- [12] 赵成大. 固体量子化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997. 40 - 111.
ZHAO Cheng-da. Solid State Quantum Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 1977. 40 - 111.
- [13] Kurt A, Hans V, Baldereschi A, et al. Electronic structure and bonding in epitaxially stabilized cubic iron silicides[J]. Phys Rev B, 1993, B48(7): 4364 - 4372.
- [14] 谢希德, 陆 栋. 固体能带理论[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1998. 284 - 323.
XIE Xi-de, LU Dong. Energy Band Theory of Solids [M]. Shanghai: Fudan University Press, 1998. 284 - 323.
- [15] Uher C, Yang J, Hu S, et al. Transport properties of pure and doped MnSi ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) [J]. Phys Rev B, 1999, B59(13): 8615 - 8621.
- [16] Kittel C. Quantum Theory of Solids [M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1963.
- [17] Chung D Y, Hogan T, Brazis P, et al. CsBi_4Te_6 : a high-performance thermoelectric material for low-temperature applications [J]. Science, 2000, 287: 1024 - 1027.
- [18] Lue C S, Kuo Y-K, Huang C L, et al. Hole-doping effect on the thermoelectric properties and electronic structure of CoSi [J]. Phys Rev B, 2004, B69: 125111 - 125115.

(编辑 陈爱华)