

Вычисление термоэлектрической эффективности сильно легированного теллурида свинца p -типа

Н. И. Бабенко, А. В. Дмитриев^а

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики низких температур. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: ^а dmitriev@lt.phys.msu.su

Статья поступила 18.11.2016, подписана в печать 30.05.2017.

Теоретически исследованы термоэлектрические свойства сильно легированного $PbTe$ p -типа в интервале температур от 300 до 900 К. Расчеты основаны на трехзонной модели спектра $PbTe$, которая учитывает вклады в транспорт электронов и легких дырок в L -экстремумах и тяжелых дырок в Σ -экстремумах. На основе кинетического уравнения Больцмана найден полный набор кинетических характеристик материала, включающий электро- и теплопроводности, коэффициент Зеебека и термоэлектрическую добротность ZT . Все вычисленные термоэлектрические величины хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными во всем диапазоне температур 300–900 К. Расчет воспроизводит значительное возрастание ZT до величины около 1.2, обнаруженное недавно в сильно легированных образцах p - $PbTe$.

Ключевые слова: $PbTe$, теллурид свинца, термоэлектрические свойства, трехзонная модель, уравнение Больцмана, термоэлектрическая добротность.

УДК: 538.9. PACS: 72.20.Pa.

Введение

В настоящее время полупроводниковые термоэлектрические преобразователи привлекают большое внимание [1–3]. Область применения термоэлектрических устройств очень широка, и в разных условиях, естественно, имеют преимущество различные материалы. Для высокотемпературных применений одними из лучших являются $PbTe$ и сплавы на его основе, термоэлектрическая эффективность которых

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} \quad (1)$$

достигает 0.7 при $T = 700$ – 800 К [1–3]. Здесь σ — электропроводность, S — коэффициент Зеебека и κ — теплопроводность материала.

Однако недавно в p - $PbTe$, сильно легированном К и Na, наблюдалось значительное увеличение ZT до величины 1.2 при 700 К [4, 5]. Аналогичные результаты были получены и в работе [6]. Это возрастание было приписано особенностям зонного спектра кристалла, а именно влиянию края зоны тяжелых дырок [4, 5]. Предполагалось, что уровень Ферми в сильно легированном акцепторной примесью образце с концентрацией дырок на уровне 10^{20} см⁻³ попадает в окрестность потолка тяжелой дырочной Σ -зоны (рис. 1). Резкое возрастание плотности состояний в этой области (ван-хововская особенность) приводит к значительному увеличению коэффициента Зеебека и, следовательно, термоэлектрической эффективности в соответствии с хорошо известной формулой Мотта [8], применимой к вырожденным полупроводникам:

$$S = \frac{\pi^2 T}{3e} \left. \frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right|_{E=E_F} = \frac{\pi^2 T}{3e} \left. \frac{\partial \ln(v^2 g \tau)}{\partial E} \right|_{E=E_F}. \quad (2)$$

В ней E и v — энергия и скорость носителей заряда, τ — время их релаксации, а g — плотность состояний. Производная берется на уровне Ферми.

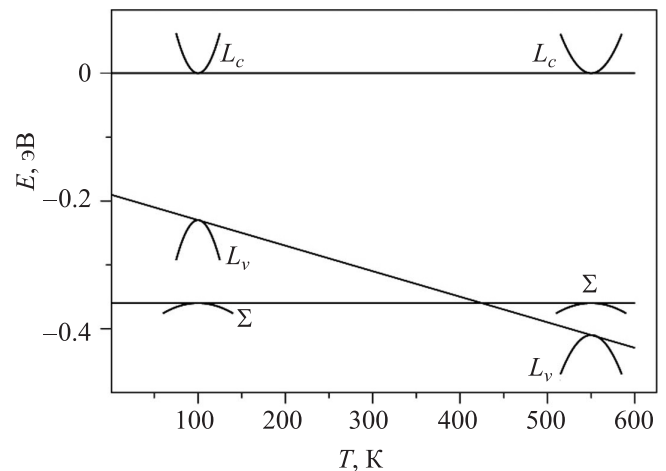


Рис. 1. Схема температурной перестройки электронного энергетического спектра $PbTe$ по данным [7]. L_c и L_v — зона проводимости и валентная зона в L -точках зоны Бриллюэна, Σ — зона тяжелых дырок в Σ -точках

В настоящей работе построено теоретическое описание последней ситуации. Поскольку максимум термоэлектрической добротности в теллуриде свинца достигается при высоких температурах — около 700 К, для правильного описания электронной кинетики требуется учет переноса заряда по всем трем зонам, расположенным вблизи уровня Ферми: по зонам электронов и легких дырок с экстремумами в L -точках зоны Бриллюэна и по зоне тяжелых дырок с максимумами в Σ -точках [9, 10]. Основываясь на этом подходе, мы получили очень хорошее согла-

сие расчетов с полным набором экспериментальных данных, представленных в работе [5]. Проведенные вычисления показали, что термоэлектрические характеристики p -PbTe весьма чувствительны к параметрам зоны тяжелых дырок, которые тем самым могут быть извлечены из термоэлектрических данных. Нахождению этих параметров будет посвящена отдельная статья [11].

1. Описание модели

PbTe — кубический кристалл, и его проводимость изотропна. Поэтому мы используем в наших вычислениях изотропную однодолинную модель его электронного спектра, построенную в наших предыдущих работах [9, 10]. В ней учитывается перенос заряда по всем трем зонам, лежащим вблизи от уровня Ферми (рис. 1): зонам легких электронов и легких дырок — L -зонам и зоне тяжелых дырок — Σ -зоне.

В модели учитывается сильная непараболичность законов дисперсии электронов и легких дырок, связанная с малой шириной запрещенной зоны в L -точках зоны Бриллюэна ($E_g \approx 0.2$ эВ). Для описания электронного энергетического спектра вблизи этих точек используется модель Лэкса, гамильтониан которой в представлении Латтинджера–Кона имеет вид

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = \frac{E_g}{2} \hat{\beta} + V \hat{\alpha} \mathbf{k}, \quad (3)$$

аналогичный релятивистскому гамильтониану Дирака, в котором вместо mc^2 стоит $E_g/2$, а скорость света заменена предельной скоростью электронов $V \sim 10^7$ см/с. Здесь $\hat{\alpha}_i$ и $\hat{\beta}$ — матрицы Дирака, \mathbf{k} — импульс электрона, отсчитанный от L -точки [12].

Этому гамильтониану отвечают симметричные непараболические законы дисперсии электронов и легких дырок:

$$E_{e,h}(k) = \pm \sqrt{\frac{E_g^2}{4} + V^2 k^2}. \quad (4)$$

Энергия тут отсчитывается от середины прямой щели в L -точке, верхний знак отвечает зоне проводимости, нижний — валентной зоне. Совпадающие эффективные массы электронов и дырок на дне зон равны

$$m_e = m_h = \frac{E_g}{2V^2}. \quad (5)$$

Закон дисперсии тяжелых дырок в Σ -зоне пока не установлен, и для простоты мы также используем для его описания закон дисперсии Лэкса, аналогичный $E_h(k)$ в формуле (4). Значения энергетической щели $E_{g\Sigma}$ и эффективной массы m_{hh} в нем, разумеется, берутся отвечающими Σ -зоне, а соответствующая этой зоне предельная скорость вычисляется через них по формуле (5).

В наших расчетах принимаются во внимание три основных механизма рассеяния носителей заряда

в теллуриде свинца: столкновения с DA- и PO-фонами и с заряженными примесями. Все три считаются квазиупругими, поскольку нас интересует область высоких температур.

Вычисления начинаются с решения уравнения электронейтральности:

$$n - p - p_\Sigma - N_d + N_a = 0, \quad (6)$$

в котором n , p и p_Σ — концентрации электронов, легких дырок и тяжелых дырок соответственно, а N_d и N_a — концентрации доноров и акцепторов. В результате решения находится равновесное положение уровня Ферми при данной температуре и уровне легирования. Вслед за этим вычисляются кинетические интегралы, получающиеся из решения кинетического уравнения Больцмана, и находятся термоэлектрические характеристики. Более детальное описание использованной модели и метода вычислений приводится в работах [9, 10] (см. также [13]).

В расчетах использовались следующие величины материальных параметров теллурида свинца [14–18]: E_{gL} [эВ] = $0.19 + 4 \cdot 10^{-4} T$ [К], $V_L = 5.5 \cdot 10^7$ см/с, $s = 5 \cdot 10^5$ см/с, $\hbar\omega_{PO} = 14$ мэВ, $\epsilon_0 = 400$, $\epsilon_\infty = 33$, $\rho = 8.2$ г/см³ и $L = 5$. Здесь s — скорость звука, ω_{PO} — частота оптических фононов, ρ — плотность вещества, L — так называемый кулоновский логарифм, входящий в интенсивность примесного рассеяния, ϵ_0 и ϵ_∞ — статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости соответственно. Концентрацию акцепторов и дырок мы полагали равной $1 \cdot 10^{20}$ см⁻³, концентрацию доноров — равной нулю.

Чтобы правильно описать экспериментальные значения проводимости и теплопроводности в образцах теллурида свинца, сильно легированных Na и K с концентрацией дырок на уровне 10^{20} см⁻³ [5], мы должны были использовать значение акустического деформационного потенциала $C_1 = 54$ эВ для всех трех зон. В результате этого было получено очень хорошее согласие с экспериментальными данными во всем широком температурном диапазоне от 300 до 900 К (рис. 2–4). Повышенная величина деформационного потенциала может отражать влияние какого-то дополнительного механизма рассеяния носителей заряда, возникающего в сильно легированном материале. Может быть также, что высокая концентрация примесей сказывается на упругих свойствах кристалла.

Решеточная часть теплопроводности описывалась эмпирической формулой

$$\kappa_{\text{lattice}} T \text{ [К]} = 6.2 \text{ [Вт/см]}, \quad (7)$$

основанной на данных, приведенных в работах [5, 19].

Параметры зоны тяжелых дырок однозначно не установлены, и разные их варианты обсуждаются в литературе [4, 7, 14, 20]. Расчеты, результаты

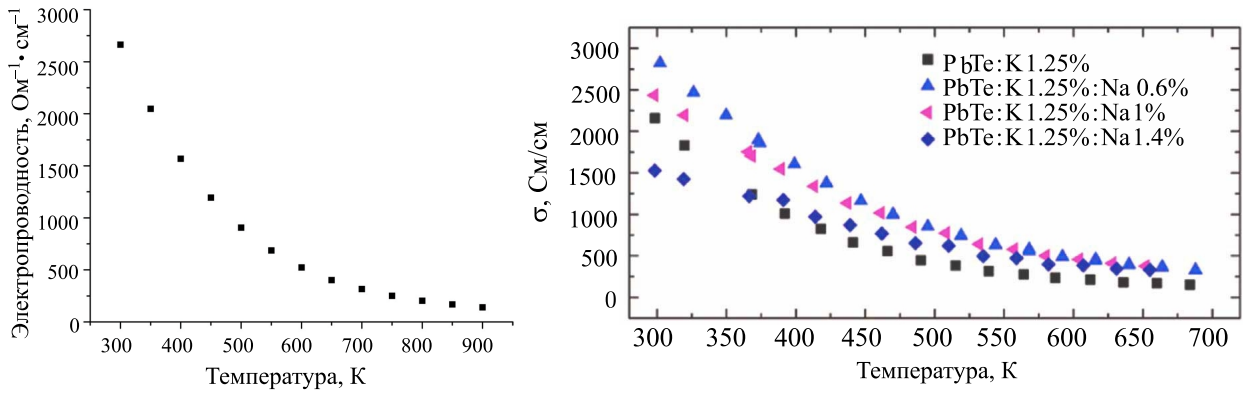


Рис. 2. Вычисленная проводимость (слева) и данные работы [5]

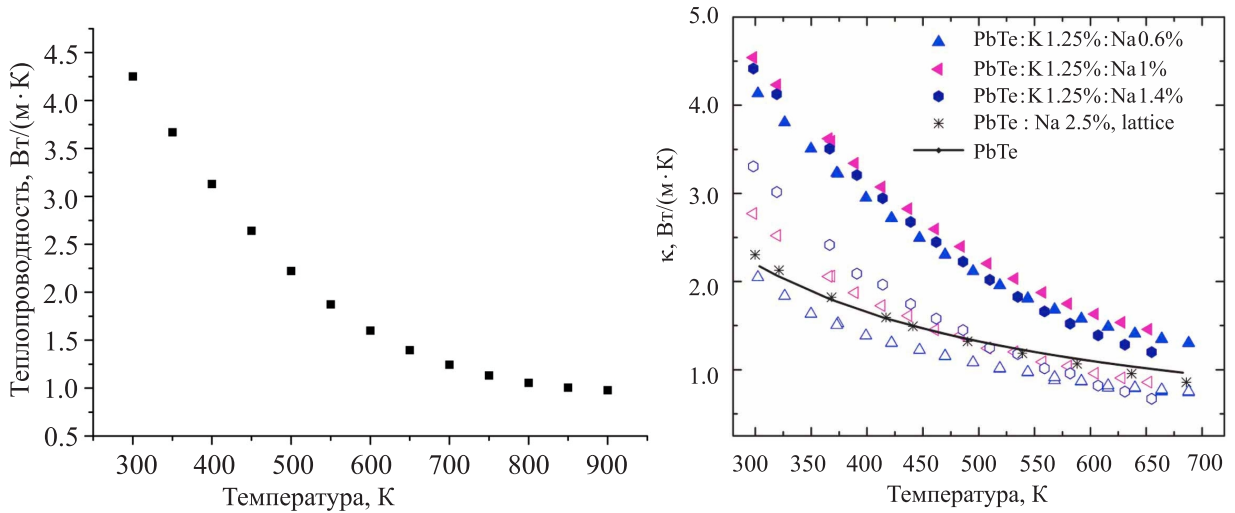


Рис. 3. Расчетная теплопроводность (слева) и данные работы [5]

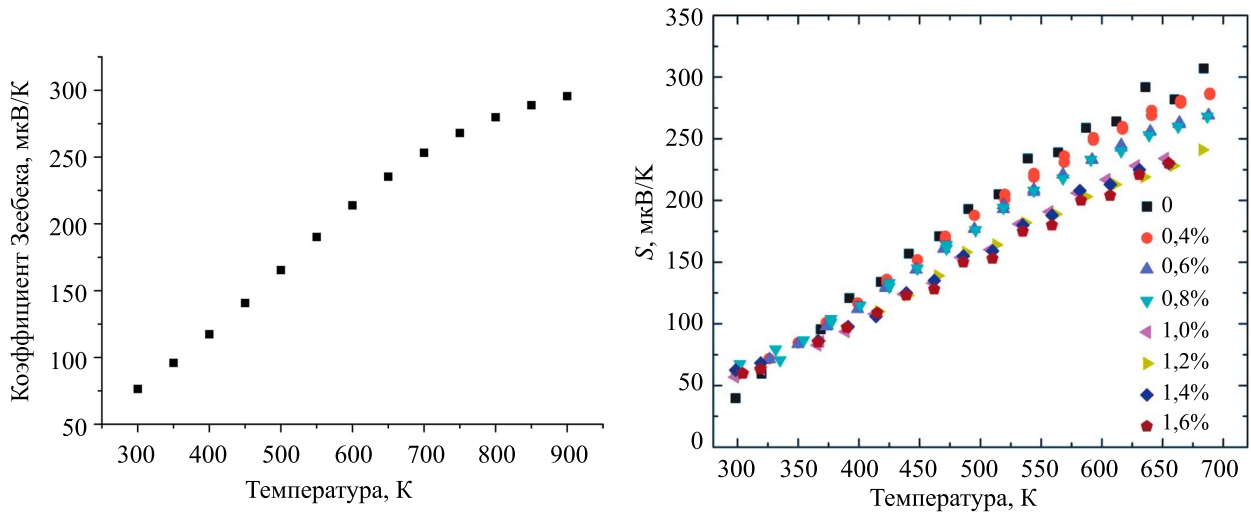


Рис. 4. Рассчитанный коэффициент Зеебека и данные [5]

которых представлены на рис. 2–5, были проведены при $m_{hh} = 5m_0$ и $E_{g\Sigma} = 0.5$ эВ.

2. Результаты расчетов

На рис. 2–5 слева представлены результаты наших вычислений при концентрации дырок 10^{20} см^{-3} и при отсутствии компенсации, а справа — экспериментальные данные из работы [5]. Расчетные

данные находятся в хорошем согласии с экспериментом для всех величин: электро- и теплопроводности, коэффициента Зеебека и термоэлектрической эффективности — равномерно во всем температурном диапазоне от 300 до 900 К.

Наши вычисления, как видно из рис. 5, воспроизводят возрастание ZT до величины 1.2 при 700–800 К, обнаруженное в работе [5] в сильно

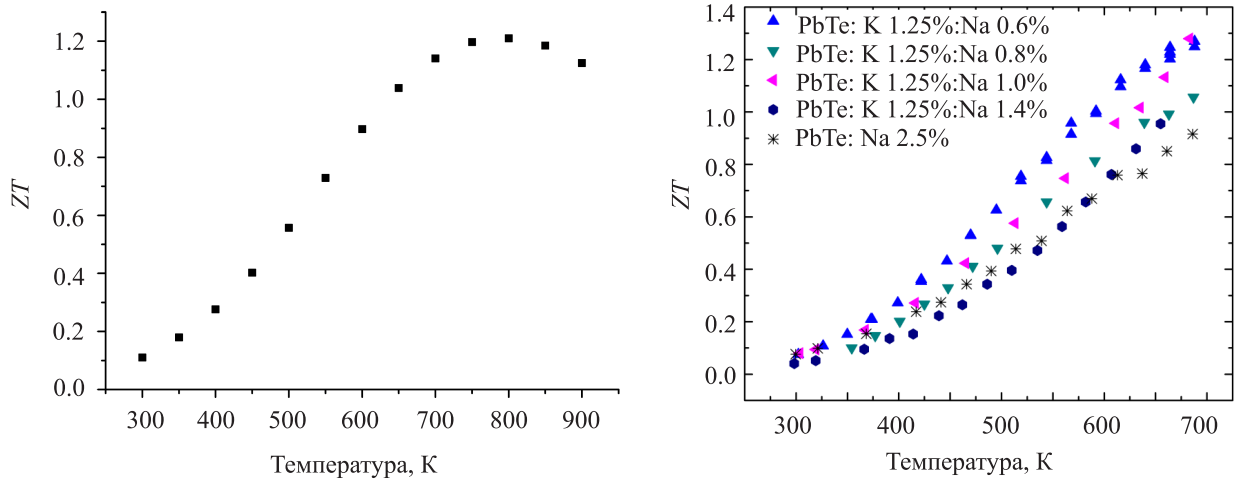


Рис. 5. Расчетная величина ZT и данные [5]

легированных образцах p -PbTe без резонансных примесей. Физический механизм этого возрастания будет подробно рассмотрен в следующей статье [11].

Заключение

В работе рассчитаны термоэлектрические характеристики сильно легированного p -PbTe. Для вычислений использована изотропная модель его электронного энергетического спектра, учитывающая вклад в электро- и теплоперенос носителей заряда из трех зон: электронов и легких дырок из L -экстремумов и тяжелых дырок в Σ -экстремумах. Эта модель позволила единым образом описывать характеристики полупроводника в широком интервале температур от 300 до 900 К при уровне легирования до 10^{20} см $^{-3}$.

Результаты вычислений находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными при $m_{hh} = 5m_0$ и $E_{g\Sigma} = 0.5$ эВ. Наибольшее расчетное значение ZT равняется 1.2 при температуре 700–800 К, как и наблюдалось в эксперименте [5].

Авторы благодарны профессору В. А. Кульбачинскому за полезные обсуждения.

Список литературы

1. Tritt T.M., Subramanian M.A. // MRS Bull. 2006. **31**. P. 188.
2. Ohita H. // Mater. Today. 2007. **10**. P. 44.
3. Дмитриев А.В., Звягин И.П. // УФН. 2010. **180**. С. 821.
4. Ishida A., Yamada T., Cao D. et al. // J. Appl. Phys. 2009. **106**. 023718.
5. Andrulakis J., Todorov I., Chung D.-Y. et al. // Phys. Rev. B. 2010. **82**. 115209.
6. Pei Y., LaLonde A., Iwanga S., Snyder G.J. // Energy & Environmental Sci. 2011. **4**. P. 2085.
7. Sitter H., Lishka K., Heinrich H. // Phys. Rev. B. 1977. **16**. P. 680.
8. Mott N.F., Jones H. The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Oxford: Clarendon, 1936.
9. Dmitriev A.V., Tkacheva E.S. // J. Electron. Mater. 2014. **43**. P. 1280.
10. Дмитриев А.В., Ткачева Е.С. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 3. С. 38. (Dmitriev A.V., Tkacheva E.S. // Moscow University Phys. Bull. 2014. **69**, N 3. P. 243.)
11. Бабенко Н.И., Дмитриев А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2017. № 6. С. 85.
12. Beneslavskii S.D., Dmitriev A.V. // Solid State Commun. 1979. **32**. P. 1175.
13. Dmitriev A. V. // Semicond. Sci. Technol. 1990. **5**. P. 1.
14. Dornhaus R., Nimtz G., Schlicht B. Narrow-Gap Semiconductors. Berlin: Springer, 1983.
15. Кроткус А., Добровольский З. Электропроводность узкощелевых полупроводников. Вильнюс: Моклас, 1988.
16. Preier H. // Appl. Phys. 1989. **20**. P. 189.
17. Akimov B.A., Dmitriev A.V., Khokhlov D.R., Ryabova L.I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1993 **137**. P. 9.
18. Dmitriev A.V., Evlyukhin A.B. // Semicond. Sci. Technol. 1994. **9**. P. 2056.
19. Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф. Теплопроводность полупроводников. М., 1972.
20. Gibbs Z., Kim H., Wang H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. **103**. 262109.

Thermoelectric figure-of-merit calculations in heavily doped p -type lead telluride**N. I. Babenko, A. V. Dmitriev^a***Department of Low-Temperature Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University,
Moscow 119991, Russia.**E-mail: ^a dmitriev@lt.phys.msu.su.*

The thermoelectric properties of heavily doped p -PbTe have been studied theoretically in the temperature range from 300 to 900 K. Calculations are based on a three-band model of the PbTe spectrum that takes the transport of electrons and light holes into account in the L -extrema and heavy holes in the Σ -extrema. On the basis of the Boltzmann kinetic equation, a complete set of relevant kinetic characteristics, including the electrical and thermal conductivities, the Seebeck coefficient, and the thermoelectric figure-of-merit ZT has been calculated. All calculated thermoelectric quantities agree well with the available experimental data in the entire temperature interval from 300 to 900 K. The calculation reproduces a significant increase in the thermoelectric figure-of-merit to the value $ZT = 1.2$ which has been recently detected experimentally in heavily doped p -PbTe samples.

Keywords: PbTe, lead telluride, thermoelectric properties, three-band model, Boltzmann equation, figure-of-merit.

PACS: 72.20.Pa.

Received 18 November 2016.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2017. **72**, No. 6. Pp. 582–586.

Сведения об авторах

1. Бабенко Николай Игоревич — аспирант; тел.: (495) 939-39-41.

2. Дмитриев Алексей Владимирович — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-39-41, e-mail: dmitriev@lt.phys.msu.su.