Влияние зоны тяжелых дырок на термоэлектрическую эффективность сильно легированного теллурида свинца p-типа

Н. И. Бабенко, А. В. Дмитриев[a]

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики низких температур. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: [a] 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 K. 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. Термоэлектрические величины оказались очень чувствительны к параметрам зоны тяжелых дырок. Наилучшее согласие с экспериментом достигается при $m_{hh} = 5m_0$ и $E_{g\Sigma} = 0.5$ эВ, когда все вычисленные кинетические коэффициенты и термоэлектрические величины хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными во всем диапазоне температур 300–900 K. Расчет воспроизводит значительное возрастание ZT до величины около 1.2, обнаруженное недавно в сильно легированных образцах p-PbTe. Оказалось, что наибольшее значение ZT соответствует той температуре, при которой вершины зон легких и тяжелых дырок совпадают по энергии, так что в валентной зоне возникает наиболее резкая особенность плотности состояний.

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

УДК: 538.9. PACS: 72.20.Pa.

Введение

В p-PbTe, сильно легированном K и Na, недавно наблюдалось значительное возрастание термоэлектрической эффективности ZT до величины 1.2 при 700 K [1–3]. Это существенное увеличение по сравнению с обычными для этого материала значениями $ZT \approx 0.7$ было приписано особенностям собственного зонного спектра кристалла, а именно влиянию края зоны тяжелых дырок [1, 2]. Предполагалось, что уровень Ферми в сильно легированных акцепторной примесью образцах с $p \approx 10^{20}$ см$^{-3}$ попадает в окрестность потолка тяжелой дырочной Σ-зоны и резкое возрастание плотности состояний в этой области (ван-хововская особенность) приводит к увеличению коэффициента Зеебека S и, следовательно, величины $ZT = (\sigma S^2 T)/\kappa$ в соответствии с известной формулой Мотта [4]:

$$S = \frac{\pi^2 T}{3e} \frac{\partial \ln \sigma}{\partial E}\bigg|_{E=E_F} = \frac{\pi^2 T}{3e} \frac{\partial \ln\left(v^2 g \tau\right)}{\partial E}\bigg|_{E=E_F}. \qquad (1)$$

Здесь κ — коэффициент теплопроводности, σ — проводимость, E и v — энергия и скорость носителей заряда, τ — их время релаксации, а g — плотность состояний. Производная берется на уровне Ферми.

1. Постановка задачи

В нашей предыдущей работе [5] было построено детальное теоретическое описание данной ситуации с учетом 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. Основываясь на этом подходе, развитом в [6, 7], мы получили в работе [5] очень хорошее согласие расчетов с полным набором экспериментальных данных, представленных в статье [2].

В настоящей работе мы исследуем влияние параметров зоны тяжелых дырок на термоэлектрические характеристики материала и покажем, что термоэлектрические характеристики p-PbTe весьма чувствительны к этим параметрам, которые тем самым могут быть извлечены из термоэлектрических данных. Будет показано также, что обнаруженный максимум термоэлектрической эффективности соответствует той температуре, при которой происходит совпадение по энергии вершин зон тяжелых и легких дырок. В результате такого совпадения в валентной зоне, вблизи от уровня Ферми (рис. 1), возникает очень сильная особенность плотности состояний дырок, которая может приводить к возрастанию коэффициента Зеебека и термоэлектрической эффективности в соответствии с формулой (1).

Заметим во избежание недоразумения, что дырки в PbTe при высоких температурах нельзя считать сильно вырожденными даже при их концентрации порядка 10^{20} см$^{-3}$, как это требуется для буквального применения формулы (1). Тем не менее предсказываемая ею тенденция, как мы увидим, оказывается качественно правильной и подтверждается результатами наших расчетов, верных при любой степени вырождения.

Для вычислений во второй части статьи использовалась та же модель и те же значения основных

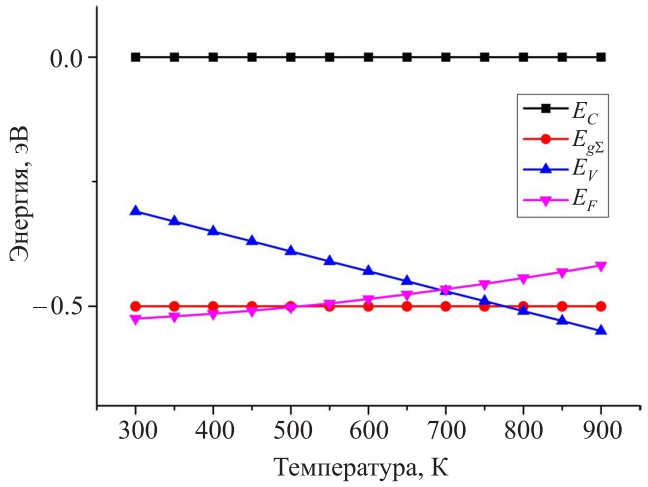

Рис. 1. Положение уровня Ферми по отношению к краям энергетических зон: E_c и E_v — края L-зон, E_Σ — потолок Σ-зоны

параметров материала, что и в работе [5] (см. также [6, 7]). Концентрации заряженных примесей (акцепторов) и дырок считались одинаковыми и равными $1 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$.

2. Результаты вычислений

Поскольку параметры зоны тяжелых дырок однозначно не установлены и разные их варианты обсуждаются в литературе [1, 8–10], мы рассматривали $E_{g\Sigma}$ и m_{hh} как параметры, подлежащие определению из сопоставления результатов вычислений с экспериментальными данными. Мы считали при этом, что $E_{g\Sigma}$ не зависит от температуры [11].

Как было показано в работе [5], наши расчетные данные находятся в хорошем согласии с экспериментом [2] для всех величин: электро- и теплопроводности, коэффициента Зеебека и термоэлектрической эффективности — равномерно во всем температурном интервале от 300 до 900 К. Наилучшее соответствие теоретических и экспериментальных данных достигается при $m_{hh} = 5m_0$ и $E_{g\Sigma} = 0.5$ эВ. Характер изменения расчетных значений основных термоэлектрических величин при вариации параметров тяжелых дырок показан на рис. 2 и 3.

Наши вычисления воспроизводят возрастание ZT до величины 1.2 при 700–800 К, обнаруженное в работе [2] в сильно легированных образцах p-PbTe. Расчет подтвердил сделанное в этой публикации предположение, что возрастание связано с влиянием зоны тяжелых дырок, однако оказалось, что причина не только в ней. Из результатов наших вычислений следует, что максимум термоэлектрической эффективности соответствует той температуре, при которой происходит совпадение по энергии вершин зон тяжелых и легких дырок. В результате этого совпадения в валентной зоне, вблизи от уровня Ферми возникает очень сильная особенность плотности

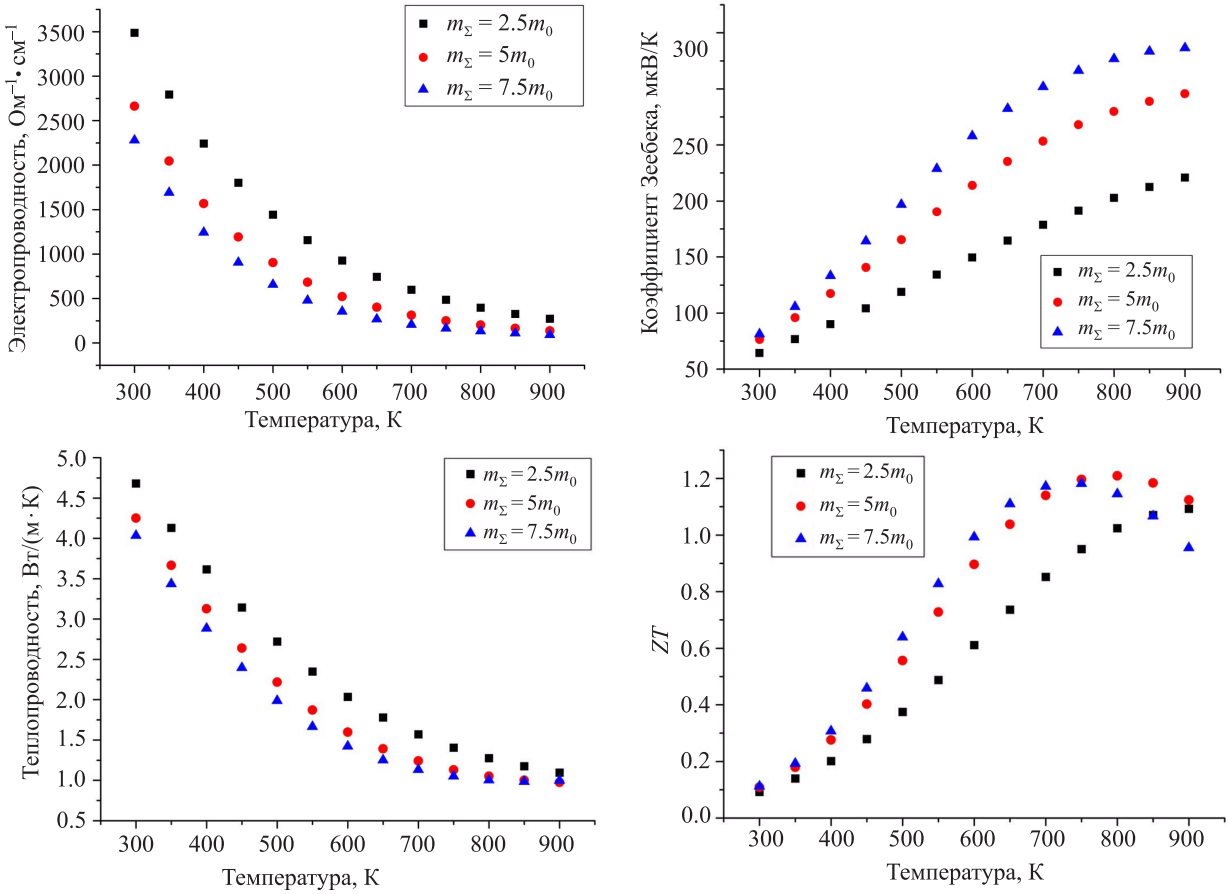

Рис. 2. Влияние изменения m_{hh} на σ, S, κ и ZT при $E_{g\Sigma} = 0.5$ эВ

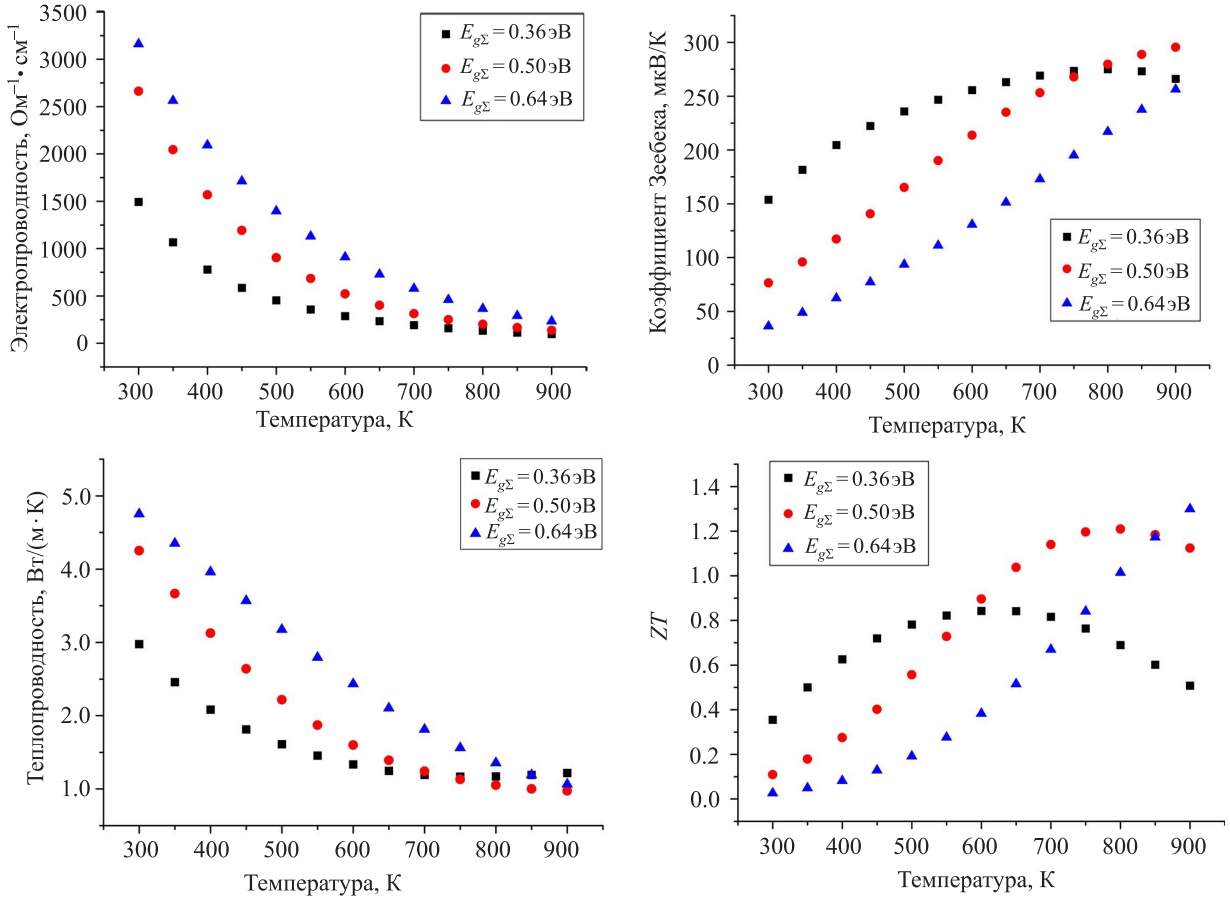

Рис. 3. Влияние изменения $E_{g\Sigma}$ на σ, S, κ и ZT при $m_{hh}=5m_0$

состояний дырок (рис. 1). Возможность подобной ситуации отмечалась прежде в PbTeSe [12].

Что максимум ZT обусловлен именно совпадением потолков обеих дырочных зон, дополнительно подтверждается — помимо равенства соответствующих температур — тем обстоятельством, что как само максимальное значение термоэлектрической эффективности, так и температура, при которой оно достигается, оказываются очень чувствительны к величине $E_{g\Sigma}$, тогда как от m_{hh} они зависят значительно слабее (рис. 2, 3).

Необходимо отметить при этом, что, в отличие от термоэлектрической эффективности, на вычисленные кинетические коэффициенты σ, κ и S и их температурные зависимости сильно влияет не только величина Σ-щели, но и значение массы тяжелых дырок (рис. 2, 3). Таким образом, нахождение обеих этих последних величин по термоэлектрическим данным оказывается довольно надежным, по крайней мере в рамках использованной нами изотропной модели спектра.

Значение $E_{g\Sigma}=0.5$ эВ, вытекающее из сравнения наших расчетов с экспериментальными данными [2], хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [10], и, в частности, со сделанным там заключением, что совпадение вершин легкой и тяжелой дырочных зон, т. е. переход от прямой щели в точках L к непрямой щели L—Σ, происходит в PbTe при температурах около 700 K (рис. 1).

Заметим еще, что в наших вычислениях заглубление зоны тяжелых дырок приводит к увеличению термоэлектрической эффективности, причем температура, соответствующая максимуму последней, при этом заметно возрастает (рис. 3). Причина температурного смещения максимума ZT понятна, ведь совпадение края легкой дырочной зоны с краем тяжелой Σ-зоны происходит по мере заглубления последней при все более высоких температурах. Таким образом, обнаруженное в наших расчетах смещение максимума ZT по температуре при заглублении Σ-зоны также подтверждает связь формирования данного максимума с совпадением потолков дырочных зон.

Заключение

В работе теоретически исследовано влияние Σ-зоны тяжелых дырок и значений ее параметров на термоэлектрические характеристики сильно легированного p-PbTe. Для расчетов 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 из Σ-экстремумов. Эта модель позволяет единым

образом описывать характеристики полупроводника в широком интервале температур от 300 до 900 K при уровне легирования до 10^{20} см$^{-3}$.

Результаты наших вычислений находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными. Наилучшее соответствие получается при $m_{hh} = 5m_0$ и $E_{g\Sigma} = 0.5$ эВ. Наибольшее расчетное значение ZT равняется 1.2 при температуре 700–800 K, как и наблюдалось в эксперименте [2]. Такое значительное возрастание термоэлектрической эффективности по сравнению с обычной для PbTe величиной $ZT \approx 0.7$ обусловлено тем, что при этой температуре совпадают края зон легких и тяжелых дырок, так что в валентной зоне образуется резкая особенность плотности состояний, причем уровень Ферми в сильно легированном образце расположен поблизости от нее.

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

Список литературы

1. *Ishida A., Yamada T., Cao D.* et al. // J. Appl. Phys. 2009. **106**. 023718.
2. *Andrulakis J., Todorov I., Chung D.-Y.* et al. // Phys. Rev. B. 2010. **82**. 115209.
3. *Pei Y., LaLonde A., Iwanga S., Snyder G. J.* // Energy & Environmental Sci. 2011. **4**. P. 2085.
4. *Mott N. F., Jones H.* The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Clarendon, Oxford, 1936.
5. *Бабенко Н.И., Дмитриев А.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2017. № 6. С. 80.
6. *Dmitriev A.V., Tkacheva E.S.* // J. Electron. Mater. 2014. **43**. P. 1280.
7. *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.)
8. *Sitter H., Lishka K., Heinrich H.* // Phys. Rev. B. 1977. **16**. P. 680.
9. *Dornhaus R., Nimtz G., Schlicht B.* Narrow-Gap Semiconductors. Berlin: Springer, 1983.
10. *Gibbs Z., Kim H., Wang H.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. **103**. 262109.
11. *Tauber R.N., Machonis A.A., Cadoff I.B.* // J. Appl. Phys. 1966. **37**. P. 4855.
12. *Pei Y., Shi X., LaLonde A.* et al. // Nature. 2011. **473**. P. 66.

Effect of the heavy hole band on the thermoelectric figure-of-merit of 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-type PbTe have been theoretically studied in the temperature range from 300 to 900 K. The calculations are based on a three-band model of the PbTe electron energy spectrum taking into account the transport of electrons and light holes in the L-extrema and heavy holes in the Σ-extrema. The thermoelectric quantities turned out to be very sensitive to the parameters of the heavy-hole band. The best agreement with the experiment is reached at $m_{hh} = 5m_0$ and $E_{g\Sigma} = 0.5$ eV, where all calculated thermoelectric quantities agree well with the available experimental data within the entire interval from 300 to 900 K. The calculation confirms a significant increase of the value of the thermoelectric figure-of-merit to $ZT \approx 1.2$ that has been recently observed experimentally in heavily doped p-PbTe samples. The maximum of ZT corresponds to the temperature at which the band edges of light and heavy holes coincide in energy so that the steepest singularity in the density of states in the valence band is formed.

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. 587–590.

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.