

Расчет термоэлектрических характеристик теллурида свинца при высоком уровне акцепторного легирования

А. В. Дмитриев^a

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра низких температур. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

Статья поступила 19.03.2018, принята к публикации 24.05.2018.

Теоретически исследованы термоэлектрические свойства p -PbTe при уровне акцепторного легирования $5 \cdot 10^{19} - 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в диапазоне температуры от 300 до 900 К. В расчетах использована трехзонная модель электронного энергетического спектра PbTe, которая включает не только зоны легких электронов и дырок в L-точках зоны Бриллюэна, но и зону тяжелых дырок с экстремумами в Σ -точках. Тяжелая Σ -зона играет важную роль в увеличении термоэлектрической эффективности данного материала при высоких концентрациях акцепторов. Рассчитанные значения термоэлектрических характеристик оказались весьма чувствительны к уровню легирования. Вычисления показали возрастание термоэлектрической эффективности с ростом уровня легирования до значения $ZT \approx 1.3$ при 900 К. Максимум ZT наблюдается вблизи той температуры, при которой вершины зон тяжелых и легких дырок совпадают по энергии и образуется резкая особенность плотности состояний в валентной зоне, а энергия Ферми располагается недалеко от этой особенности.

Ключевые слова: PbTe, теллурид свинца, сильное акцепторное легирование, термоэлектрические свойства, трехзонная модель, термоэлектрическая эффективность.

УДК: 538.9. PACS: 72.20.Pa.

ВВЕДЕНИЕ

Теллурид свинца и родственные ему твердые растворы являются на сегодняшний день одними из лучших термоэлектрических материалов для высокотемпературных применений [1–3]. Их термоэлектрическая эффективность

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

достигает 0.7 при температуре 700–800 К [1–3]. В этой формуле σ — электропроводность полупроводника, κ — его полная теплопроводность, S — коэффициент Зеебека. Представляется очень желательным найти пути к дальнейшему увеличению ZT этого важного материала.

Обыкновенный и часто простейший способ изменения свойств полупроводника — легирование. Однако поскольку у металлов величина S , как правило, гораздо меньше, чем у полупроводников, то трудно ожидать, что сильное легирование полупроводника приведет к увеличению его термоэлектрической эффективности. Тем не менее в образцах теллурида свинца p -типа, сильно легированных примесями К и Na в концентрации порядка 10^{20} см^{-3} , было обнаружено существенное возрастание ZT вплоть до величины 1.2 при 700 К [4, 5]. Аналогичные результаты были получены и в статье [6]. Это явление было приписано в работах [4, 5] специфическому строению электронного энергетического спектра теллурида свинца, в котором присутствует зона тяжелых дырок (рис. 1). Предполагалось, что в сильно легированном материале p -типа уровень Ферми оказывается недалеко от края этой зоны, так что резкое возрастание плотности состояний на ее краю (ван-хововская особенность) может приводить к росту термоэлектрической эффективности вследствие увеличения S в соответствии с известной формулой Мотта [10]

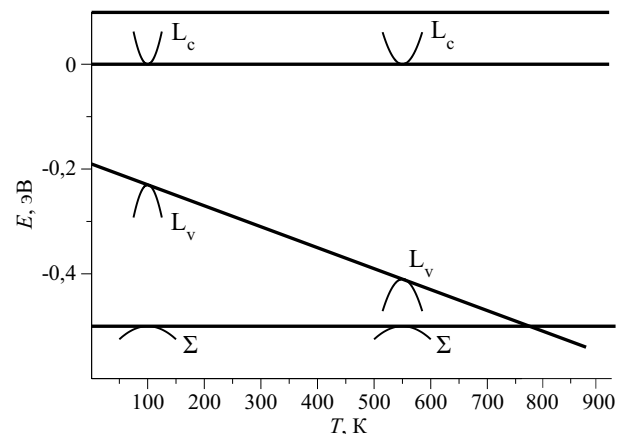


Рис. 1. Изменение электронного энергетического спектра PbTe с температурой (по данным работ [7–9]). L_c — минимумы зоны проводимости в L-точках зоны Бриллюэна, L_v — максимумы валентной зоны в тех же точках, Σ — вершины зон тяжелых дырок в Σ -точках зоны Бриллюэна

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

В ней E и v — энергия и скорость носителей, τ — их время релаксации и g — плотность состояний. Разумеется, формула Мотта получена для вырожденной статистики носителей заряда, но качественно она может показывать тенденцию и в сильно легированном полупроводнике с промежуточной степенью вырождения.

Это предположение было недавно подтверждено детальными расчетами в статьях [9, 11, 12]. В них было показано, что максимум ZT возникает при той температуре, при которой вследствие температурного сдвига зон (рис. 1) край зоны легких дырок совпадает с краем зоны тяжелых дырок, а уровень Ферми оказывается вблизи них.

В этой связи представляет интерес выяснить более подробно, как меняются термоэлектрические характеристики теллурида свинца при изменении уровня

^a E-mail: Dmitriev@lt.phys.msu.ru

сильного акцепторного легирования, или, иными словами, как отражается на этих характеристиках изменение взаимного расположения уровня Ферми и краев легкой и тяжелой дырочных зон. В данной работе мы теоретически исследуем эти изменения в области концентраций дырок от 5×10^{19} до $4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при температуре 300–900 К. Наши расчеты показывают, что термоэлектрическая добротность РbТе монотонно возрастает при увеличении степени легирования в указанном интервале и одновременно максимум ZT смещается в сторону высоких температур.

1. МОДЕЛЬ СПЕКТРА И МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЙ

В этой статье мы используем ту же модель электронного спектра теллурида свинца и тот же метод расчета, которые были развиты в наших предыдущих работах [9, 11, 13, 14]. Все детали могут быть найдены там, здесь мы опишем только основные наиболее важные черты используемого подхода.

Модель зонного спектра РbТе, которую мы применяем в вычислениях, показана на рис. 1. Она включает все три зоны, экстремумы которых располагаются вблизи от уровня Ферми, а именно электронную и легкую дырочную зоны с экстремумами в L-точках зоны Бриллюэна и тяжелую дырочную зону с максимумами в Σ -точках зоны Бриллюэна.

Когда речь идет о транспорте при высоких температурах, необходимо, вообще говоря, учитывать вклады в него носителей заряда из всех трех этих зон. Трехзонная кинетика довольно сложна, но зато она позволяет построить единым образом описание термоэлектрических явлений в широком интервале температуры

и концентрации носителей. Именно на основании такого подхода в статьях [9, 11] было достигнуто очень хорошее согласие результатов расчета с экспериментальными данными [5], полученными на сильно легированных образцах РbТе p -типа с концентрацией примесей на уровне 10^{20} см^{-3} в широком интервале температуры 300–900 К.

Теллурид свинца имеет кубическую симметрию решетки, и его проводимость и теплопроводность изотропны. Соответственно мы используем для описания его кинетических характеристик изотропную модель электронного энергетического спектра. В этой модели учитывается важнейшая черта законов дисперсии легких электронов и дырок: их сильная непараболичность, связанная с малостью прямой энергетической щели в L-точках зоны Бриллюэна [15].

Расчет кинетических коэффициентов производится на основе кинетического уравнения Больцмана. Материальные параметры сильно легированного p -РbТе взяты из работ [9, 11], где они были извлечены из обширного набора экспериментальных данных [5]. Отметим, что при высоких температурах мы используем значение энергетической щели тяжелых дырок $E_{g\Sigma}$, равное 0.5 эВ и не зависящее от T , а эффективную массу тяжелых дырок m_{hh} берем равной $5m_0$ [8, 9]. Компенсация акцепторной примеси предполагается отсутствующей.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Результаты наших вычислений термоэлектрических характеристик сильно легированного p -РbТе представлены на рис. 2.

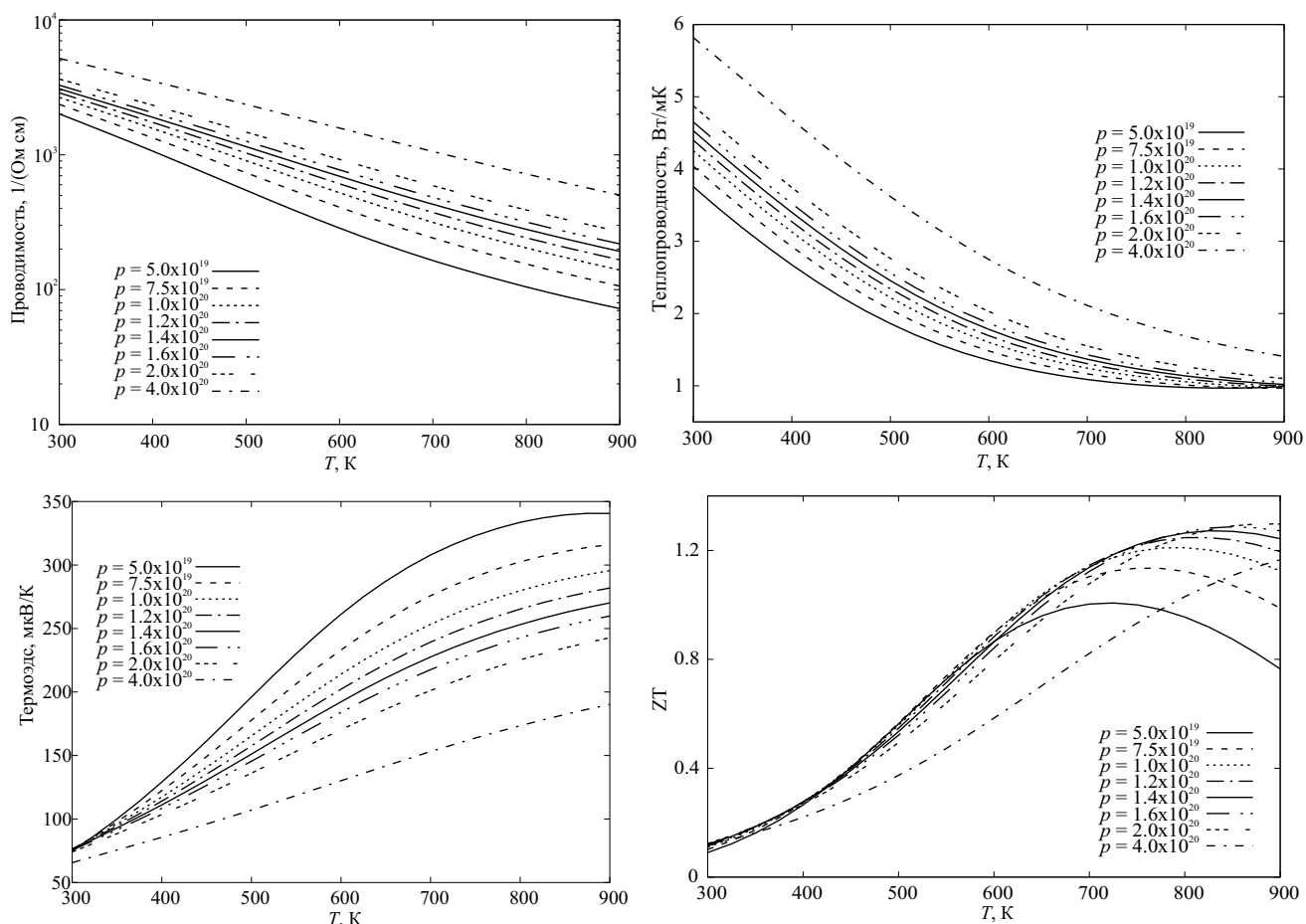


Рис. 2. Термоэлектрические характеристики p -РbТе при различных уровнях легирования

В первую очередь заметно значительное увеличение проводимости полупроводника, обусловленное легированием. При комнатной температуре оно примерно 2.5-кратное, а при высоких температурах достигает почти порядка величины, то есть соответствует степени увеличения концентрации носителей заряда. Действительно, при высоких температурах последние рассеиваются в основном на многочисленных фононах и поэтому их подвижность не зависит от концентрации примесей. Напротив, при комнатной температуре примесное рассеяние играет существенную роль и при легировании подвижность уменьшается.

Что же касается теплопроводности, то она тоже возрастает при легировании, но степень ее возрастания слабо зависит от температуры и равна примерно 1.5 во всем рассмотренном температурном диапазоне (рис. 2). Коэффициент Зеебека, как и ожидалось, убывает с ростом концентрации дырок, но величина убывания меньше 2 даже при высоких температурах, где она наибольшая.

Результирующая величина термоэлектрической эффективности демонстрирует существенное возрастание при увеличении легирования, поднимаясь с уровня $ZT \approx 1.0$ при концентрации акцепторов $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ до $ZT \approx 1.3$ при $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. С точки зрения формулы (1) причина возрастания заключается очевидным образом в том, что при высоких температурах увеличение проводимости «перевешивает» и уменьшение коэффициента Зеебека, и рост теплопроводности.

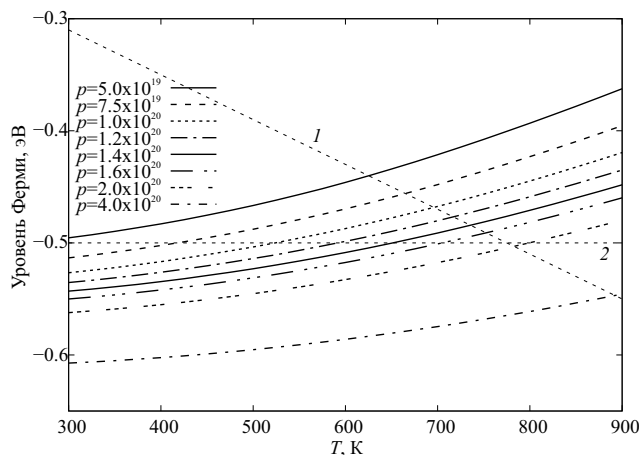


Рис. 3. Величина уровня Ферми при разных уровнях легирования. Тонкие штриховые линии 1 и 2 показывают положение вершин дырочных зон

Сопоставляя рис. 2 и 3, можно заметить также, что максимальное значение ZT становится тем больше, чем ближе уровень Ферми оказывается к той точке, в которой вершины легкой и тяжелой дырочных зон совпадают при их температурном движении. Это обстоятельство находится в согласии со сделанным в работах [4, 5] предположением, что возникающая при таком совпадении существенная особенность плотности дырочных состояний имеет важное значение для возрастания термоэлектрической эффективности.

Из рис. 2 и 3 видно, что максимум ZT смещается в сторону высоких температур при увеличении концентрации примесей и точно так же возрастают те значения температуры, при которых уровень Ферми совпадает с вершинами дырочных зон. В том же направлении смещается по температуре и максимум коэффициента Зеебека.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было теоретически исследовано влияние сильного акцепторного легирования на термоэлектрические свойства PbTe. На основании кинетического уравнения Больцмана был вычислен полный набор термоэлектрических характеристик этого полупроводника. Использовалась трехзонная непараболическая изотропная модель электронного энергетического спектра материала, включающая легкие электроны и дырки в L-точках зоны Бриллюэна и тяжелые дырки в ее Σ -точках. На основании этой модели были проведены расчеты в широких интервалах температуры (от 300 до 900 К) и уровня легирования (от $5 \cdot 10^{19}$ до $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

Найденная термоэлектрическая эффективность растет при увеличении уровня легирования в указанном диапазоне от величины $ZT \approx 1$ до $ZT \approx 1.3$, причем максимум ZT по температуре смещается при этом в сторону высоких температур с 700 до 900 К. Максимальное значение ZT увеличивается по мере того, как уровень Ферми дырок приближается при легировании к точке пересечения краев легкой и тяжелой дырочных зон.

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. *Preier H.* // Appl. Phys. 1989. **20**. P. 189.
8. *Gibbs Z., Kim H., Wang H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. **103**. 262109.
9. *Babenko N. I., Dmitriev A. V.* // J. Appl. Phys. 2017. **121**. 025704.
10. *Mott N. F., Jones H.* The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Clarendon, Oxford, 1936.
11. *Бабенко Н. И., Дмитриев А. В.* // Вестник Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2017. № 6. С. 79. (*Babenko N. I., Dmitriev A. V.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2017. **72**, N 6. P. 582.)
12. *Бабенко Н. И., Дмитриев А. В.* // Вестник Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2017. № 6. С. 84. (*Babenko N. I., Dmitriev A. V.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2017. **72**, N 6. P. 587.)
13. *Dmitriev A. V., Tkacheva E. S.* // J. Electron. Mater. 2014. **43**. P. 1280.
14. *Дмитриев А. В., Ткачева Е. С.* // Вестник Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 3. С. 38. (*Dmitriev A. V., Tkacheva E. S.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2017. **69**, N 3. P. 243.)
15. *Beneslavskii S. D., Dmitriev A. V.* // Solid State Commun. 1979. **32**. P. 1175.

Calculation of the Thermoelectric Characteristics of Lead Telluride at a High Level of Acceptor Doping**A. V. Dmitriev***Department of Low Temperature Physics, the Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University.
Moscow 119991, Russia.**E-mail: Dmitriev@lt.phys.msu.su.*

The thermoelectric properties of *p*-PbTe were studied theoretically at the level of acceptor doping within 5×10^{19} to $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and in the 300–900 K temperature range. The three-band model of the electron energy spectrum of PbTe that was used in the calculations includes not only the bands of light electrons and holes in *L*-points of Brillouin zone but also the band of heavy holes in its Σ -points of Brillouin zone but also the heavy holes in its Σ -band plays an important role in increasing the thermoelectric figure of merit of this material at high levels of acceptor doping. The calculated values of thermoelectric characteristics are very sensitive to the doping level. The calculations revealed that thermoelectric figure of merit increases with the doping level up to $ZT \approx 1.3$ at 900 K. This maximum is located near the temperature at which the peaks of the bands of light and heavy holes coincide in energy and sharp singularity of density of states arises in the valence band; the Fermi energy is not far from the singularity.

Keywords: PbTe, lead telluride, high levels of acceptor doping, three band model, thermoelectric properties, thermoelectric figure of merit.

PACS: 72.20.Pa.

Received 19 March 2018.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2018. **73**, No. 6. Pp. 674–677.

Сведения об авторе

Дмитриев Алексей Владимирович — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-59-05, e-mail: Dmitriev@lt.phys.msu.su.