

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

## Вычисление термоэлектрических величин РbТе в трехзонной модели электронного энергетического спектра

А. В. Дмитриев<sup>а</sup>, Е. С. Ткачева

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики низких температур. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8.  
E-mail: <sup>а</sup>dmitriev@lt.phys.msu.su

Статья поступила 02.12.2013, подписана в печать 05.03.2014.

Теоретически исследованы термоэлектрические характеристики теллурида свинца *n*- и *p*-типа в широком интервале температур от 300 до 900 К при уровне донорного и акцепторного легирования до  $1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Для расчетов впервые использована трехзонная модель электронного энергетического спектра. Вычислены кинетические характеристики материала, включая электро- и теплопроводности и коэффициент Зеебека, а также термоэлектрическая эффективность. Рассчитанные термоэлектрические характеристики находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** РbТе, теллурид свинца, термоэлектрические характеристики, трехзонная модель спектра, уравнение Больцмана.

УДК: 538.935, 517.958:537.84. PACS: 72.20.Pa.

## Введение

Термоэлектрики на основе теллурида свинца в настоящее время являются одними из лучших для высокотемпературных применений (см. [1–3]). Их термоэлектрическая эффективность

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

достигает 0.7 при  $T = 700\text{--}800$  К. В этой формуле  $\sigma$  — электрическая проводимость,  $S$  — коэффициент Зеебека, а  $\kappa$  — теплопроводность материала.

РbТе — многозонный полупроводник (рис. 1), в котором многие примеси могут образовывать глубокие уровни или примесные зоны как в запрещенной зоне, так и на фоне разрешенных зон кристалла [5–9].

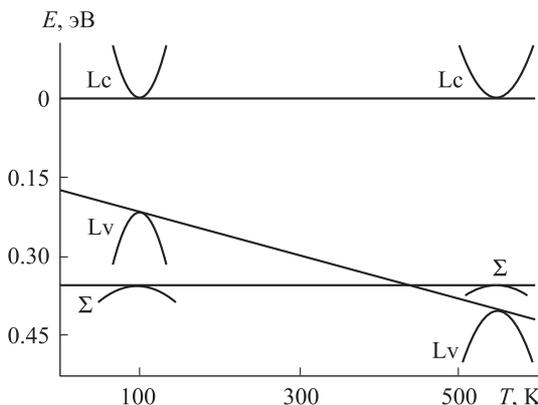


Рис. 1. Диаграмма изменения электронного энергетического спектра РbТе с температурой (по данным [4]).  $L_c$  — минимумы зоны проводимости в  $L$ -точках зоны Бриллюэна,  $L_v$  — максимумы валентной зоны в  $L$ -точках,  $\Sigma$  — максимумы зоны тяжелых дырок в  $\Sigma$ -точках. Энергия в эВ, температура в К

Быстрое изменение плотности состояний в окрестности узкой примесной зоны может приводить к существенному возрастанию коэффициента Зеебека и, следовательно, термоэлектрической эффективности в соответствии с известной формулой Мотта [10], справедливой при вырожденной статистике носителей:

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

В ней  $v$  — скорость носителей заряда,  $\tau$  — их время релаксации, а  $g$  — плотность состояний. И действительно, существенное возрастание  $ZT$  до 1.5 при 700 К было экспериментально обнаружено в *p*-РbТе, легированном Тl и Na. Это возрастание было объяснено влиянием примесной зоны Тl [11].

С другой стороны, было показано, что аналогичное возрастание термоэлектрической эффективности может быть связано и с особенностями электронного спектра самого кристалла РbТе. Дело в том, что плотность состояний быстро увеличивается также вблизи края разрешенной зоны кристалла, т.е. около особенности Ван Хофа. Чем тяжелее носители в зоне, тем быстрее это возрастание, поэтому в РbТе наиболее интересна с данной точки зрения  $\Sigma$ -зона тяжелых дырок (рис. 1). Эта идея была высказана в [12, 13], и возрастание  $ZT$  до величины 1.3 при 700 К было в самом деле обнаружено в *p*-РbТе, сильно легированном К и Na, так что уровень Ферми дырок располагался вблизи края  $\Sigma$ -зоны [13]. Аналогичные результаты были получены также в [14].

В настоящей работе построено теоретическое описание этой последней ситуации. Поскольку термоэлектрическая эффективность РbТе максимальна при высоких температурах около 700 К, для корректного описания электронной кинетики необходимо принимать во внимание транспорт носителей заряда во всех трех энерге-

тических зонах, расположенных вблизи уровня Ферми. Это зоны электронов и легких дырок с экстремумами в  $L$ -точках зоны Бриллюэна и зона тяжелых дырок с максимумами в ее  $\Sigma$ -точках. Расчет термоэлектрических характеристик в трехзонной модели довольно громоздок, но он позволяет единым образом описать термоэлектрические явления в широком диапазоне температуры и уровня легирования (от 300 до 900 К при концентрации акцепторов до  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ).

### 1. Модель спектра

Теллурид свинца — кубический кристалл, и его проводимость изотропна, поэтому мы используем для вычислений изотропную модель его зонного спектра<sup>1</sup>. Важной чертой спектра электронов и легких дырок является его сильная непараболичность, которую мы учитываем, используя модель спектра Лэкса в окрестности  $L$ -точек. В представлении Латтинджера–Кона гамильтониан этой модели можно записать в формально релятивистском виде

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

напоминающем гамильтониан Дирака, в котором  $E_g/2$  стоит на месте  $mc^2$ , а предельная электронная скорость  $V \sim 10^8 \text{ см/с}$  заменяет собой скорость света,  $\hat{\alpha}_i$  и  $\hat{\beta}$  — матрицы Дирака,  $\mathbf{k}$  — импульс, отсчитанный от экстремума зон, т. е. от  $L$ -точки [16].

Этому гамильтониану отвечает следующий сильно непараболический закон дисперсии электронов и дырок:

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

в котором верхние знаки соответствуют зоне проводимости, нижние — валентной зоне. Энергия тут отсчитывается от середины прямой щели в  $L$ -точках.

Электронные и дырочные состояния гамильтониана (3) дважды вырождены в соответствии с теоремой Крамерса. Вырожденные состояния в кинетике эквивалентны, и нам будет удобно, не различая их, описывать оба с помощью матрицы плотности, содержащей их в равной доле. В латтинджер-коновском базисе такая матрица плотности имеет вид

$$\hat{\rho}_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\hat{H}(\mathbf{k}) - E_{\pm} \hat{I}}{\text{Sp}[\hat{H}(\mathbf{k}) - E_{\pm} \hat{I}]} = \frac{E_{\pm}(\mathbf{k}) \hat{I} + \hat{H}(\mathbf{k})}{4E_{\pm}(\mathbf{k})}, \quad (5)$$

где  $\hat{I}$  — единичная матрица<sup>2</sup>. При таком описании единственной характеристикой электронного состояния в зоне, как электронной, так и дырочной, становится его импульс  $\mathbf{k}$ .

Другие важные величины, связанные со спектром, суть плотность состояний  $g$ , скорость носителей заряда  $v$ , выражение импульса  $k$  через энергию и эффективная масса на дне зоны  $m^*$ . Все четыре одинаковы

для электронов и дырок вследствие симметрии спектра (4):

$$g(E) = \frac{8\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{E_g^2}{V^3} \epsilon \sqrt{\epsilon^2 - 1/4}, \quad k(E) = \frac{E_g}{V} \sqrt{\epsilon^2 - 1/4}, \quad (6)$$

$$v(E) = V \frac{\sqrt{\epsilon^2 - 1/4}}{\epsilon}, \quad m^* = \frac{E_g}{2V^2}, \quad (7)$$

где введена относительная энергия  $\epsilon = E/E_g$ . В плотности состояний учтено крамерсовское вырождение. При выбранных нами параметрах спектра эффективная масса электронов и легких дырок на поверхности Ферми  $m^*(E_F) = (\partial^2 E / \partial k^2)^{-1} |_{E=E_F}$  лежит в интервале  $(0.02 \div 0.15)m_0$  в зависимости от уровня легирования.

### 2. Концентрация носителей заряда

Введем безразмерные переменные  $x = E/T = (E_g/T)\epsilon$  и  $\eta = \mu/T$ , где  $\mu$  — химический потенциал. Используя формулу (6) для плотности состояний, получаем следующее выражение для плотности электронов в зоне проводимости:

$$n = \frac{E_g T^2}{\pi^2 \hbar^3 V^3} \int_{E_g/(2T)}^{\infty} \frac{x dx}{1 + \exp(x - \eta)} \sqrt{\left(\frac{T x}{E_g}\right)^2 - \frac{1}{4}}. \quad (8)$$

В этом выражении удобно сдвинуть начало отсчета для энергии к краю зоны:

$$n = \frac{E_g^2 T}{\pi^2 \hbar^3 V^3} \int_0^{\infty} \frac{dx}{1 + \exp(x - \eta)} \left(\frac{T x}{E_g} + \frac{1}{2}\right) \sqrt{\left(\frac{T x}{E_g}\right)^2 + \frac{T x}{E_g}}. \quad (9)$$

Выражение для концентрации легких дырок совершенно аналогично, но с другим знаком  $\eta$ . Такую же формулу мы используем и для тяжелых дырок, но, разумеется, с другой величиной  $E_g$  (см. конец раздела 4).

В состоянии термодинамического равновесия носители во всех зонах имеют единый уровень химического потенциала. Он находится из уравнения электронейтральности

$$n - p - p_{\Sigma} - N_d + N_a = 0,$$

в котором  $n$ ,  $p$  и  $p_{\Sigma}$  — концентрации электронов и дырок в  $L$ -экстремумах и дырок в  $\Sigma$ -зоне соответственно;  $N_d$  и  $N_a$  — концентрации доноров и акцепторов.

Уравнение электронейтральности решалось численно, и из него находился химический потенциал  $\mu$  при каждом значении температуры и данном уровне легирования. Найденное значение  $\mu$  использовалось в последующих вычислениях кинетических коэффициентов.

### 3. Времена релаксации

При повышенных температурах даже рассеяние на оптических фононах можно считать квазиупругим, поэтому расчет кинетики можно производить в приближе-

<sup>1</sup> Попытка расчета коэффициента Зеебека в РbТе с использованием анизотропной, но однозонной модели спектра была недавно предпринята в [12, 15].

<sup>2</sup> Формула (5) становится очевидной при использовании базиса собственных функций гамильтониана, в котором последний диагонален.

нии времени релаксации. Транспортное время релаксации может быть найдено как

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{\mathbf{k}'} W(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') (1 - \cos \theta), \quad (10)$$

где  $W(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}')$  — вероятность внутризонного перехода частицы из состояния  $\mathbf{k}$  в  $\mathbf{k}'$ ,  $\theta$  — угол рассеяния, т. е. угол между направлениями  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ . Это выражение справедливо для любой зоны.

**Рассеяние на примесях.** Поскольку мы используем смешанные электронные состояния, вероятность перехода  $W$  в формуле (10) должна быть усреднена по ветвям зон,  $i$  и  $j$ , начального и конечного состояний электрона:

$$\begin{aligned} W_1(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') &= \frac{1}{4} \sum_{\substack{i=1,2 \\ j=1,2}} \omega_1(\mathbf{k}, i \rightarrow \mathbf{k}', j) = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} N_1 \frac{1}{4} \sum_{\substack{i=1,2 \\ j=1,2}} |\widehat{V}_{\mathbf{k},i;\mathbf{k}',j}|^2 \delta(E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')) = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} N_1 |V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')|^2 \delta(E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')) \frac{1}{4} \sum_{\substack{i=1,2 \\ j=1,2}} |\langle \mathbf{k}, i | \mathbf{k}', j \rangle|^2 = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} N_1 |V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')|^2 \overline{|I(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2} \delta(E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')), \quad (11) \end{aligned}$$

где  $N_1$  — концентрация примесей,  $\widehat{V}_{\mathbf{k},i;\mathbf{k}',j}$  — матричный элемент кулоновского потенциала примеси, соответствующий переходу,  $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  — фурье-образ кулоновского потенциала  $V(\mathbf{k}) = (4\pi e^2 / \epsilon_0) (\hbar/k)^2$ , где  $\epsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость, а  $|\mathbf{k}, i\rangle \equiv U_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r})$  — блоховская амплитуда электронной волновой функции в  $i$ -й ветви зоны.

Возникший здесь усредненный интеграл перекрытия

$$\begin{aligned} \overline{|I(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2} &= \frac{1}{4} \sum_{\substack{i=1,2 \\ j=1,2}} |\langle \mathbf{k}, i | \mathbf{k}', j \rangle|^2 = \\ &= \frac{1}{4} \sum_{\substack{i=1,2 \\ j=1,2}} \int d^3\mathbf{r} U_{\mathbf{k},i}^*(\mathbf{r}) U_{\mathbf{k}',j}(\mathbf{r}) = \\ &= \text{Sp}[\rho(\mathbf{k})\rho(\mathbf{k}')] = \frac{\epsilon^2(\mathbf{k}) + \mathbf{k}\mathbf{k}' + 1/4}{4\epsilon^2(\mathbf{k})} \quad (12) \end{aligned}$$

описывает дополнительную угловую зависимость вероятности рассеяния, обусловленную блоховскими амплитудами электронных волновых функций. В нем  $\rho$  — матрицы плотности соответствующей зоны, см. (5). Ввиду малоуглового характера кулоновского рассеяния  $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| \ll k, k'$ ,  $\overline{|I|^2} \approx 1$ , но для других механизмов рассеяния это не так.

Подставляя теперь (11) в (10) и используя формулы (4), (7) и (6), получаем

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{4\pi L N_1 e^4}{\epsilon_0^2 v k^2} = \frac{4\pi L N_1 e^4 V \epsilon}{\epsilon_0^2 E_g^2 (\epsilon^2 - 1/4)^{3/2}}, \quad (13)$$

где  $L$  — так называемый кулоновский логарифм.

Поскольку лэксковский спектр зеркально-симметричен, эта формула, очевидно, справедлива как для электронов, так и для легких дырок.

Снова вводя безразмерную переменную  $x = E/T$  вместо  $\epsilon = E/E_g$ , получаем

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{4\pi L N_1 e^4 V T}{\epsilon_0^2 E_g^3} x \left[ \left( \frac{T x}{E_g} \right)^2 - \frac{1}{4} \right]^{-3/2} \quad (14)$$

и после сдвига начала отсчета энергии к краю зоны приходим к окончательному выражению

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{4\pi L N_1 e^4 V}{\epsilon_0^2 E_g^2} \left( \frac{T x}{E_g} + \frac{1}{2} \right) \left[ \left( \frac{T x}{E_g} \right)^2 + \frac{T x}{E_g} \right]^{-3/2}. \quad (15)$$

**Акустическое рассеяние.** Рассмотрим теперь рассеяние электронов на деформационных акустических фононах. Гамильтониан электрон-фононного взаимодействия берем в форме

$$\widehat{H}_{e\text{-DA}} = C_1 \text{div } \mathbf{U}(\mathbf{r}) \cdot \widehat{I}, \quad (16)$$

где  $C_1$  — деформационный потенциал,  $\mathbf{U}(\mathbf{r})$  — вектор смещения решетки в приближении сплошной среды,  $\widehat{I}$  — единичный оператор по отношению к электронным состояниям в базисе Латтинджера-Кона.

Пренебрегая неупругостью рассеяния и предполагая фононы равномерно распределенными, получаем из гамильтониана (3) следующую вероятность рассеяния электронов:

$$\omega_{\text{DA}}(\mathbf{k}, i \rightarrow \mathbf{k}', j) = \frac{2\pi T_0 C_1^2}{\hbar \Omega \varrho_m s^2} |\langle \mathbf{k}, i | \mathbf{k}', j \rangle|^2 \delta(E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')), \quad (17)$$

где  $T_0$  — температура решетки,  $\varrho_m$  и  $\Omega$  — плотность массы и объем кристалла,  $s$  — скорость звука.

Эта вероятность должна быть усреднена по зонным индексам  $i$  и  $j$ , что сводится к подстановке  $\text{Sp}[\widehat{\rho}_+(\mathbf{k})\widehat{\rho}_+(\mathbf{k}')] / 4$  на место  $|\langle \mathbf{k}, i | \mathbf{k}', j \rangle|^2$  в уравнении (17), причем верхние знаки относятся к зоне проводимости, а нижние — к валентной. В результате приходим к следующему выражению для усредненной вероятности перехода:

$$W_{\text{DA}}(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') = \frac{\pi T_0 C_1^2}{2\hbar \varrho_m \Omega s^2} \frac{\epsilon^2(\mathbf{k}) + \mathbf{k}\mathbf{k}' + 1/4}{\epsilon^2(\mathbf{k})} \delta(E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')). \quad (18)$$

Теперь нетрудно найти время релаксации (10) при рассеянии на акустических фононах:

$$\frac{1}{\tau_{\text{DA}}} = \frac{C_1^2 T_0 E_g^2}{6\pi \hbar^4 \varrho_m s^2 V^3} \frac{(2\epsilon^2 + 1)\sqrt{\epsilon^2 - 1/4}}{\epsilon}. \quad (19)$$

Переходя к переменной  $x = E/T$ , получаем

$$\frac{1}{\tau_{\text{DA}}} = \frac{C_1^2 E_g^3}{6\pi \hbar^4 \varrho_m s^2 V^3 x} \sqrt{\left( \frac{T x}{E_g} \right)^2 - \frac{1}{4}} \left[ 2 \left( \frac{T x}{E_g} \right)^2 + 1 \right] \quad (20)$$

и, сдвигая здесь начало отсчета к краю зоны, имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{\text{DA}}} &= \frac{C_1^2 E_g^2 T}{6\pi \hbar^4 \varrho_m s^2 V^3} \sqrt{\left( \frac{T x}{E_g} \right)^2 + \frac{T x}{E_g}} \times \\ &\times \left[ 2 \left( \frac{T x}{E_g} + \frac{1}{2} \right)^2 + 1 \right] \left( \frac{T x}{E_g} + \frac{1}{2} \right)^{-1}. \quad (21) \end{aligned}$$

Эта формула справедлива как для электронов, так и для дырок.

### Рассеяние на полярных оптических фононах.

При повышенных температурах это наиболее эффективный механизм рассеяния в полярном кристалле теллурида свинца. Пренебрегая неупругостью рассеяния, усредненную вероятность  $W(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') = W(\mathbf{k}, \mathbf{k} \pm q)$  электронных переходов с испусканием и поглощением РО-фонона с частотой  $\omega$  и импульсом  $q$  можно записать в следующем виде:

$$W(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') = 4\pi^2 e^2 \hbar^2 \omega \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \frac{|I(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2}{q^2} \times \\ \times (2f_0 + 1) \delta(E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')), \quad (22)$$

где  $f_0 = 1/[\exp(\hbar\omega/T) - 1]$  — функция распределения РО-фононов,  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_\infty$  — статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости соответственно.

Формула (22) отличается от стандартного выражения [17] тем, что она содержит интеграл перекрытия для лэксвогского спектра<sup>1</sup>.

В упругом приближении  $k'^2 = k^2$  и  $q^2 = (\mathbf{k}' - \mathbf{k})^2 = k'^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{k}' + k^2 = 2k^2(1 - \cos\theta)$ , где  $\theta$  — угол рассеяния. Подставляя это равенство в вероятность (22) и во время релаксации (10), получаем для последнего выражение

$$\frac{1}{\tau_{\text{РО}}} = \int \frac{2d^3\mathbf{k}'}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2\pi^2 e^2 \omega \hbar^2 V^2}{E_g^2} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \times \\ \times \frac{\varepsilon^2 + k^2 \cos\theta + 1/4}{4\varepsilon^2 k^2} (2f_0 + 1) \delta(E(\mathbf{k}') - E(\mathbf{k})). \quad (23)$$

Член, пропорциональный  $\cos\theta$ , исчезает при угловом интегрировании, а интеграл от  $\delta$ -функции дает плотность состояний, так что в результате получаем

$$\frac{1}{\tau_{\text{РО}}} = \frac{2e^2\omega}{\hbar V} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) (2f_0 + 1) \frac{\varepsilon^2 + 1/4}{4\varepsilon k}. \quad (24)$$

Вводя, как и выше, безразмерную энергию  $x = (E - E_g/2)/T = (E_g/T)(\varepsilon - 1/2)$ , находим время релаксации при рассеянии на РО-фононах в окончательном виде

$$\frac{1}{\tau_{\text{РО}}} = \frac{e^2\omega}{2\hbar V} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) (2f_0 + 1) \left[ \left( \frac{xT}{E_g} \right)^2 + \frac{xT}{E_g} + \frac{1}{2} \right] \times \\ \times \left[ \sqrt{\frac{xT}{E_g} \left( \frac{xT}{E_g} + 1 \right)} \left( \frac{xT}{E_g} + \frac{1}{2} \right) \right]^{-1}. \quad (25)$$

По найденным выражениям для времен релаксации, отвечающих разным механизмам рассеяния, полное время релаксации  $\tau(E)$  может быть рассчитано с помощью правила Матиссена.

### 4. Кинетические коэффициенты

Необходимые для вычисления термоэлектрических характеристик материала кинетические коэффициенты находятся в результате решения кинетического уравнения Больцмана в  $\tau$ -приближении (см., напр., [19]).

Кинетические коэффициенты выражаются как интегралы от ядра

$$\Sigma(E) = \sum_{\mathbf{k}} v_x^2(\mathbf{k}) \tau(\mathbf{k}) \delta(E - E(\mathbf{k})) = g(E) v_x^2(E) \tau(E), \quad (26)$$

где  $g(E)$  — плотность состояний,  $v_x(\mathbf{k})$  — компонента групповой скорости носителей заряда с импульсом  $\mathbf{k}$  в направлении  $x$  тянущей силы,  $\tau$  — транспортное время релаксации.

Найденные таким образом электропроводность  $\sigma$ , коэффициент Зеебека  $S$  и электронная теплопроводность  $\kappa_0$  даются следующими формулами:

$$S = \frac{e}{T\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dE \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) \Sigma(E) (E - \mu), \quad (27)$$

$$\sigma = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} dE \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) \Sigma(E),$$

$$\kappa_0 = \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} dE \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) \Sigma(E) (E - \mu)^2, \quad (28)$$

где  $f(E)$  — электронная фермиевская функция распределения.

Стоящая в уравнении (28) теплопроводность  $\kappa_0$  соответствует неизменному уровню химического потенциала в образце. Обычная электронная теплопроводность  $\kappa_{\text{carrier}}$ , которая отвечает нулевому электрическому току и входит в термоэлектрическую добротность, связана с  $\kappa_0$  в случае одной группы носителей заряда формулой  $\kappa_{\text{carrier}} = \kappa_0 - T\sigma S^2$ . Но поскольку в электронном спектре теллурида свинца имеются три разрешенные зоны и в нем присутствуют три группы заряженных частиц — электроны  $e$  в  $L$ -экстремумах, легкие дырки (lh) в тех же точках зоны Бриллюэна и тяжелые дырки (hh) в  $\Sigma$ -экстремумах, — то выражения для кинетических коэффициентов с учетом всех трех типов носителей заряда становятся довольно громоздкими [20–22]:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_{\text{lh}} + \sigma_{\text{hh}}, \quad S = \frac{S_e \sigma_e + S_{\text{lh}} \sigma_{\text{lh}} + S_{\text{hh}} \sigma_{\text{hh}}}{\sigma_e + \sigma_{\text{lh}} + \sigma_{\text{hh}}}, \\ \kappa = \kappa_{\text{lattice}} + \kappa_e + \kappa_{\text{lh}} + \kappa_{\text{hh}} + T \frac{\sigma_e \sigma_{\text{lh}}}{\sigma_e + \sigma_{\text{lh}}} (|S_e| + |S_{\text{lh}}|)^2 + \\ + T \frac{\sigma_e \sigma_{\text{hh}}}{\sigma_e + \sigma_{\text{hh}}} (|S_e| + |S_{\text{hh}}|)^2 + T \frac{\sigma_{\text{lh}} \sigma_{\text{hh}}}{\sigma_{\text{lh}} + \sigma_{\text{hh}}} (|S_{\text{lh}}| - |S_{\text{hh}}|)^2, \quad (29)$$

где  $\kappa_{\text{lattice}}$  — теплопроводность решетки, для которой мы использовали приближенное выражение  $\kappa_{\text{lattice}} T = 4.75$  Вт/см [23].

Вычисления по приведенным в этом разделе формулам были произведены численно с использованием следующих значений материальных параметров [24–28]:  $E_{g,L}[\text{эВ}] = 0.19 + 4 \cdot 10^{-4} T[\text{K}]$ ,  $E_{g,\Sigma} = 0.36$  эВ,  $V = 10^8$  см/с,  $s = 5 \cdot 10^5$  см/с,  $C_1 = 10$  эВ,  $\hbar\omega = 14$  мэВ,  $\varepsilon_0 = 400$ ,  $\varepsilon_\infty = 33$ ,  $\rho_m = 8.5$  г/см<sup>3</sup>,  $L = 5$ . Эффективная масса тяжелых дырок была взята равной массе свободного электрона  $m_0$ . Заметим, что параметры тяжелых

<sup>1</sup> Интегралы перекрытия для каждого вида спектра свои. Например, аналогичное выражение для вероятности перехода при РО-рассеянии в кейновском спектре [18] также содержит интеграл перекрытия, но он отличается от (12).

дырок и даже само расположение их экстремумов в зоне Бриллюэна установлены не очень надежно; мы использовали данные, приведенные в книге [24].

### 5. Результаты расчетов

Результаты наших вычислений кинетических коэффициентов и термоэлектрической добротности теллурида свинца представлены на рис. 2–5.

Электропроводность на рис. 2 при малой плотности носителей заряда демонстрирует обычную полупроводниковую температурную зависимость при одинаковых подвижностях электронов и дырок (у рисунков разных масштаб). Дырки, пока их мало, находятся в  $L$ -экстремумах, и их эффективная масса такая же, как у электронов. Возрастание проводимости при повышении температуры в слабо легированных образцах обусловлено термической активацией собственных носителей. При более сильном акцепторном легировании уровень Ферми входит в зону тяжелых дырок, подвижность которых меньше, так что усредненная дырочная подвижность падает. В сильно легированных материалах и  $n$ - и  $p$ -типа проводимость уменьшается при повышении температуры за счет усиления рассеяния на фононах.

Температурная зависимость коэффициента Зеебека  $S$  показана на рис. 3. Видно, что, как и можно было ожидать, максимум абсолютной величины  $S$ , отвечающий положению уровня Ферми вблизи края зоны, смещается в сторону более высоких температур при увеличении уровня легирования в материалах как с  $n$ -, так и с  $p$ -типом проводимости. При температурах около 800 К наибольшая абсолютная величина коэффициента Зеебека достигается при концентрации доноров примерно  $10^{18}$  см $^{-3}$  или акцепторов около  $10^{19}$  см $^{-3}$ . В последнем случае уровень Ферми располагается вблизи края  $\Sigma$ -зоны.

Наши вычисления показали умеренное, примерно 30%, увеличение величины коэффициента Зеебека в  $p$ -PbTe по сравнению с его абсолютным значением в  $n$ -типе в области высоких температур вблизи 800 К.

Полная теплопроводность (рис. 4), разумеется, увеличивается при увеличении концентрации носителей заряда за счет роста электронного вклада. При низких уровнях легирования, когда носители заполняют только  $L$ -экстремумы с их симметричным спектром, теплопроводности материалов  $n$ - и  $p$ -типа проводимости близки. При высоких уровнях легирования становится заметно, что легкие и быстрые электроны лучше проводят тепло, чем тяжелые и медленные дырки из  $\Sigma$ -зоны, однако разница оказывается меньше, чем можно было бы ожидать, исходя из одних величин подвижностей. Причина этого заключается, во-первых, в заметном вкладе легких дырок в теплопроводность материала  $p$ -типа и, во-вторых, в наличии эффективного биполярного механизма переноса тепла в полупроводнике с трехзонным спектром, описываемого последними членами в формуле (29).

Расчитанная на основании этих результатов термоэлектрическая эффективность PbTe  $n$ - и  $p$ -типа приведена на рис. 5. Максимумы  $ZT$  наблюдаются примерно при тех же температурах, что и максимумы абсолютной величины коэффициента Зеебека на рис. 3.

Расчетная максимальная величина термоэлектрической эффективности в материале  $p$ -типа выше, чем в  $n$ -типе, примерно на 30%. Разница оказалась не очень велика, поскольку большая величина коэффициента Зеебека сильно легированного материала  $p$ -типа частично компенсируется более низкой теплопроводностью умеренно легированного материала  $n$ -типа, тогда как их электропроводности почти одинаковы.

Разумеется, трудно было бы ожидать, что используемая здесь упрощенная однодолинная и изотропная модель электронного энергетического спектра PbTe позволит количественно описать все экспериментальные данные, полученные на самых разнообразных образцах во всем рассмотренном широком интервале уровня легирования, донорного и акцепторного, и температуры. Тем не менее согласование расчетных и экспериментальных данных, в общем, вполне удовлетворительное для простой модели, будучи лучше для одних величин и несколько хуже для других. В целом модель точнее описывает свойства материала  $p$ -типа, чем  $n$ -типа, может быть, потому что  $\Sigma$ -экстремумы тяжелых дырок имеют меньшую анизотропию, чем электронные  $L$ -экстремумы.

Так, рассчитанные значения коэффициента Зеебека в материале  $p$ -типа находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [12, 15], где измерения при 300 К дали величину  $S \approx 180$  мкВ/К при  $p = 9 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$  и  $S \approx 380$  мкВ/К при  $p = 8 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ . Наши результаты близки также к значениям, полученным в работе [13] на сильно легированных акцепторами образцах с  $p = 2 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ :  $S \approx 100$  мкВ/К при 300 К и  $S \approx 250$ –300 мкВ/К при 700 К.

Коэффициент Зеебека в материале  $n$ -типа был найден экспериментально в [12, 29] при 300 К:  $S \approx -350$  мкВ/К при  $n = 4 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$  и  $S \approx -120$  мкВ/К при  $n = 9 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ . Наши расчеты качественно согласуются с этими данными, хотя вычисления дают несколько меньшую абсолютную величину коэффициента Зеебека, чем эксперимент.

Расчетные значения электро- и теплопроводности в материале  $p$ -типа находятся в удовлетворительном согласии с величинами, измеренными на сильно легированных образцах в работе [13]: при 300 К проводимость в них составляла от  $1.5 \cdot 10^3$  до  $3 \cdot 10^3$  Ом/см, а теплопроводность достигала 4.5 Вт/(м·К). Однако в  $n$ -типе наш расчет дает несколько завышенные величины проводимости по сравнению с оценками, основанными на экспериментальных значениях холловской подвижности, которая при 300 К составляет обычно около  $3 \cdot 10^3$  см $^2$ /(В·с) [30]. Расчетная теплопроводность также оказывается тут выше экспериментальной величины, равной 2.2 Вт/(м·К) при  $n = 3.4 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$  и при 300 К [31]. То и другое может быть связано с отсутствием тяжелой массы в нашей изотропной модели спектра, что приводит к понижению вероятности рассеяния и увеличению подвижности носителей заряда. Заметим, однако, что одновременное возрастание электро- и теплопроводности не влияет на термоэлектрическую добротность (1), и найденные нами значения  $ZT$  находятся в очень хорошем согласии с типичными экспериментальными данными как для  $p$ -, так и для  $n$ -PbTe [1, 2].

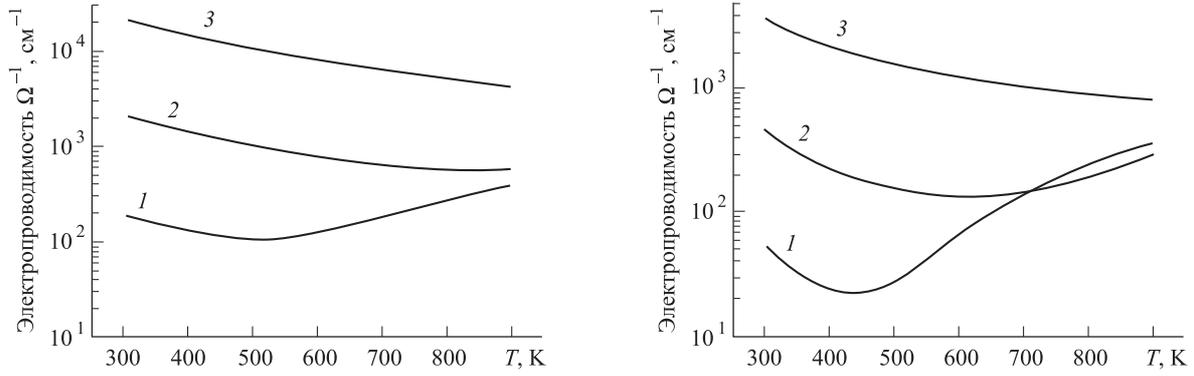


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности РbТе *n*-типа (слева) и *p*-типа (справа) при трех уровнях легирования, указанных на вставках

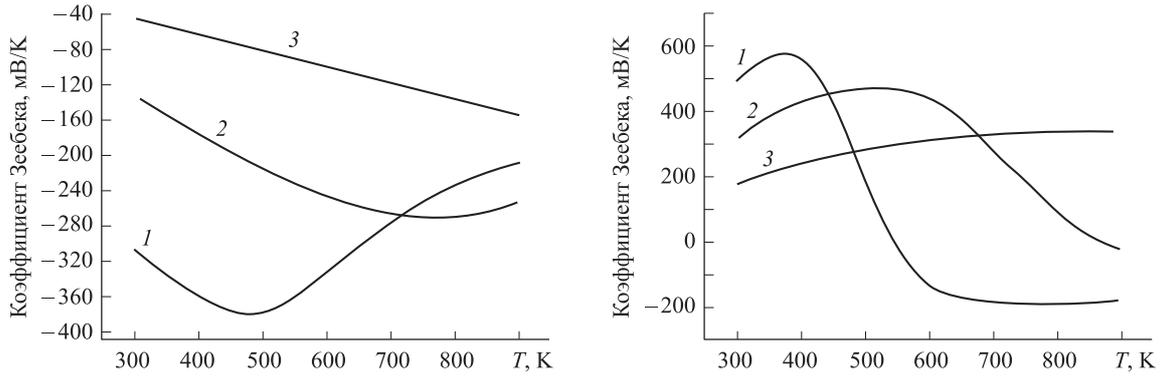


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Зеебека РbТе *n*-типа (слева) и *p*-типа (справа) при трех уровнях легирования, указанных на вставках

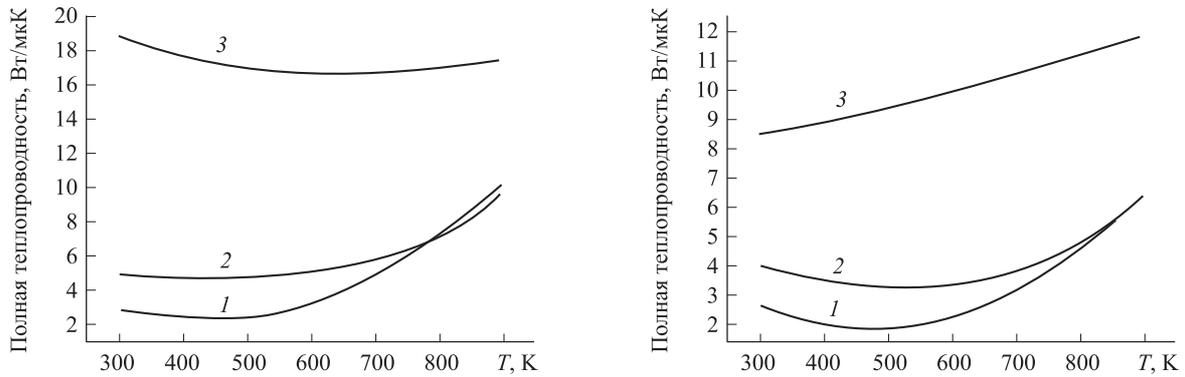


Рис. 4. Температурная зависимость полной теплопроводности РbТе *n*-типа (слева) и *p*-типа (справа) при трех уровнях легирования, указанных на вставках

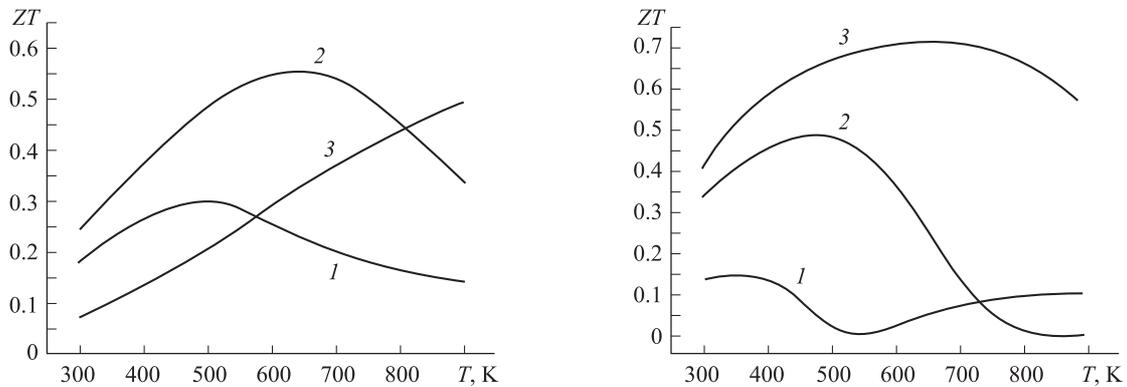


Рис. 5. Температурная зависимость термоэлектрической эффективности РbТе *n*-типа (слева) и *p*-типа (справа) при трех уровнях легирования, указанных на вставках

Наши вычисления не показали существенного увеличения термоэлектрической добротности за счет влияния тяжелой  $\Sigma$ -зоны. Нам не удалось воспроизвести высокие значения  $ZT$ , полученные в работах [13, 14]: рассчитанная нами величина оказалась почти вдвое меньше измеренной. Возможно, что это связано с неудачным выбором неточно известных параметров  $\Sigma$ -зоны, вариация которых, вероятно, в определенной степени повлияла бы на результаты вычислений. Возможно также, что высокие значения термоэлектрической добротности в исследованных в работах [13, 14] образцах обусловлены физическим механизмом, не сводящимся к одному лишь влиянию  $\Sigma$ -зоны.

### Заключение

В работе рассчитаны термоэлектрические характеристики PbTe с использованием изотропной трехзонной модели его электронного энергетического спектра. Учтены вклады в перенос легких электронов и дырок в  $L$ -экстремумах и тяжелых дырок в  $\Sigma$ -экстремуме. Такой подход позволил единым образом вычислить термоэлектрические характеристики PbTe в широком диапазоне донорного и акцепторного легирования и температуры. Наибольшая расчетная величина термоэлектрической добротности составляла 0.56 в материале  $n$ -типа и 0.71 в материале  $p$ -типа. Оба значения очень близки к типичным экспериментальным данным для этого материала [1, 2].

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.* // Успехи физ. наук. 2010. **180**. С. 821.
4. *Sitter H., Lischka K., Heinrich H.* // Phys. Rev. B. 1977. **16**. P. 680.
5. *Skipetrov E., Zvereva E., Skipetrova L.* et al. // Phys. Stat. Sol. B. 2004 **241**. P. 1100.
6. *Skipetrov E.P., Zvereva E.A., Kovalev B.B.* et al. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2005. **29**. P. 23.
7. *Skipetrov E., Golubev A., Pichugin N.* et al. // Phys. Stat. Sol. B. 2007. **244**. P. 448.

8. *Rawat P.K., Paul B., Banerji P.* // Phys. Stat. Sol. RRL. 2012. **6**. P. 481.
9. *Skipetrov E.P., Golovanov A.N., Slynko E.I.* et al. // Low Temp. Phys. 2013. **39**. P. 76.
10. *Mott N.F., Jones H.* The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Oxford, 1936.
11. *Heremans J.P., Jovovic V., Toberer E.S.* et al. // Science. 2008. **321**. P. 554.
12. *Ishida A., Yamada T., Cao D.* et. al. // J. Appl. Phys. 2009. **106**. P. 023718.
13. *Androulakis J., Todorov I., Chung D.-Y.* et al. // Phys. Rev. B. 2010. **82**. P. 115209.
14. *Pei Y., LaLonde A., Iwanga S., Snyder G.J.* // Energy & Environmental Sci. 2011. **4**. P. 2085.
15. *Ishida A., Yamada T., Nakano T.* et al. // Japan. J. Appl. Phys. 2011. **50**. P. 031302.
16. *Beneslavskii S.D., Dmitriev A.V.* // Solid State Commun. 1979. **32**. P. 1175.
17. *Ансельм А.И.* Введение в теорию полупроводников. М., 1978.
18. *Dmitriev A.V.* // Semiconductor Science Technol. 1990. **5**. P. 1.
19. *Mahan G.D., Sofo J.O.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1996. **93**. P. 7436.
20. *Gallo C.F.* // J. Appl. Phys. 1965. **36**. P. 3410.
21. *Смирнов И.А., Тамарченко В.И.* Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Л., 1974.
22. *Askerov B.M.* Electron transport phenomena in semiconductors. Singapore, 1994.
23. *Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф.* Теплопроводность полупроводников. М., 1972.
24. *Dornhaus R., Nitz G., Schlicht B.* Narrow-Gap Semiconductors. 1983. Berlin, 1983.
25. *Кроткус А., Добровольский З.* Электропроводность узкощелевых полупроводников. Вильнюс, 1988.
26. *Preier H.* // Appl. Phys. 1989. **20**. P. 189.
27. *Akimov B.A., Dmitriev A.V., Khokhlov D.R., Ryabova L.I.* // Phys. Stat. Sol. A. 1993. **137**. P. 9.
28. *Dmitriev A.V., Evlyukhin A.B.* // Semicond. Sci. Technol. 1994. **9**. P. 2056.
29. *Ishida A., Cao D., Morioka S.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. **92**. P. 182105.
30. *Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева и Е. З. Мейлихова.* М., 1991.
31. *Alekseeva G.T., Efimova B.A., Logachev Yu.A.* // Sov. Phys. Semicond. 1975. **9**. P. 83. (Цит. по базе данных Ландольта и Бёрнштейна <http://www.springermaterials.com/docs/index.html>).

## Calculation of the thermoelectric properties of $n$ - and $p$ -type lead telluride using a three-band model of the electron energy spectrum

A. V. Dmitriev<sup>a</sup>, E. S. Tkacheva

Department of Low Temperature Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: <sup>a</sup> [dmitriev@lt.phys.msu.su](mailto:dmitriev@lt.phys.msu.su).

In this paper we study theoretically the thermoelectric properties of  $n$ - and  $p$ -type PbTe in the wide temperature interval of 300 to 900 K. A three-band model of PbTe electron energy spectrum is used in these calculations for the first time. The full set of the relevant kinetic characteristics is calculated including the electrical and thermal conductivities, the Seebeck coefficient and the thermoelectric figure-of-merit. The calculated thermoelectric quantities are in good agreement with the available experimental data.

*Keywords:* PbTe, lead telluride, thermoelectric properties, three band model, Boltzmann equation.

PACS: 72.20.Pa.

Received 2 December 2013.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2014).

### Сведения об авторах

1. Дмитриев Алексей Владимирович — доктор физ.-мат. наук, профессор, профессор; тел.: (495) 939-59-05, e-mail: [dmitriev@lt.phys.msu.su](mailto:dmitriev@lt.phys.msu.su).
2. Ткачева Елена Сергеевна — аспирантка; тел.: (495) 939-59-05.