

©1995 г.

## ПРЕДЕЛЬНАЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДОБРОТНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*Л.П.Булат, В.С.Закордонец*

Тернопольский приборостроительный институт,  
282001, Тернополь, Украина

(Получена 2 августа 1994 г. Принята к печати 6 декабря 1994 г.)

Вычислена термоэлектрическая добротность  $z$  биполярных полупроводниковых материалов с вырожденным газом носителей тока и непараболической зонной структурой. Проанализированы факторы, влияющие на величину  $z$ . Установлено, что добротность таких материалов монотонно возрастает с увеличением ширины запрещенной зоны в отличие от полупроводников с параболической зоной. Показано, что в кристаллических термоэлектрических материалах всегда  $zT < 1.5$ .

### 1. Введение

Известно, что эффективность работы термоэлектрических преобразователей энергии определяется термоэлектрической добротностью используемых в них материалов [1]:

$$z = \sigma \alpha^2 / \kappa, \quad (1)$$

где  $\sigma$ ,  $\alpha$  и  $\kappa$  — соответственно электропроводность, коэффициент термоэдс и теплопроводность материала. Поэтому созданию и поиску веществ с большими величинами добротности посвящено значительное количество работ (см. [2-4]). Среди работ [2,3,5-17], в которых исследуется верхний предел термоэлектрической добротности, могут быть выделены две группы: первая [5-8] предлагает анализ, основанный на термодинамическом методе, вторая [9-17] использует кинетический метод. Поскольку термодинамика не дает возможности определить численный предел добротности, а лишь может указать на наличие такого предела [8], остановимся на второй группе работ.

В рамках сферической [9] и многодолинной [10-14] моделей зонного спектра для случаев одного или двух типов носителей заряда, с использованием ряда приближений для предельных значений безразмерного параметра  $zT$  ( $T$  — температура) было получено значение

$6.0 < (zT)_{\max} < \infty$ . В [15-17] с учетом вырождения газа носителей исследовалось влияние ширины запрещенной зоны  $E_g$  и свойств материала на добротность. Установлено, что для твердых растворов типа  $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}$  величина  $(zT)_{\max}$  составляет 1.0-2.0. В рамках полуэмпирического анализа [17] было показано, что при  $E_g \gtrsim 10k_0T$  добротность выходит на насыщение,  $k_0$  — постоянная Больцмана.

Все указанные результаты были получены в приближении параболического закона дисперсии носителей. Эта модель допустима только тогда, когда  $E_g \gg k_0T$ . Данному требованию хорошо удовлетворяют высокотемпературные термоэлектрические материалы, ширина запрещенной зоны которых достаточно велика ( $E_g \gtrsim 1 \text{ эВ}$ ) [3]. В средне-, а особенно в низкотемпературных материалах, у которых ширина запрещенной зоны на порядок меньше [3], учет межзонного взаимодействия, т.е. непараболичности закона дисперсии, совершенно необходим.

В настоящей работе исследуется предельная термоэлектрическая добротность массивных кристаллических полупроводниковых материалов с учетом непараболичности закона дисперсии носителей.

## 2. Определение термоэлектрической добротности

Проведем расчет добротности в модели полупроводника с простой сферической структурой зоны проводимости и валентной зоны, но с непараболическим законом дисперсии носителей [18],

$$\varepsilon \left( 1 + \frac{\varepsilon}{E_g} \right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{e,p}}, \quad (2)$$

и с изотропным временем релаксации энергии носителей заряда, которое описывается формулой

$$\tau(\varepsilon) = \tau_{0r}(T) \left[ \frac{\varepsilon}{k_0 T} \left( 1 + \frac{\varepsilon}{E_g} \right) \right]^{r-1/2} \left( 1 + \frac{2\varepsilon}{E_g} \right)^{-1}. \quad (3)$$

Параметр рассеяния  $r$  принимаем одинаковым для электронов и дырок, эффективные массы в окрестности экстремума энергии считаем равными

$$m(\varepsilon) = m_{e,p} \left( 1 + \frac{2\varepsilon}{E_g} \right). \quad (4)$$

В соотношениях (2)-(4)  $m_{e,p}$  — эффективные массы электронов и дырок вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны,  $k$  — волновой вектор носителей,  $\tau_{0r}(T)$  — известные функции [18], которые определяются механизмами рассеяния.

Определим основные кинетические коэффициенты формулами [19]

$$\alpha = \alpha_e \sigma_e / \sigma + \alpha_p \sigma_p / \sigma, \quad (5)$$

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_p, \quad (6)$$

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_p + \kappa_{ep} + \kappa_{ph}, \quad (7)$$

где  $\alpha_{e,p}$ ,  $\sigma_{e,p}$ ,  $\kappa_{e,p}$  — парциальные составляющие коэффициента термоэдс, электро- и теплопроводности,

$$\kappa_{e,p} = \frac{\sigma_e \sigma_p}{\sigma} (\alpha_e - \alpha_p)^2 T$$

— коэффициент биполярной теплопроводности.

Подставляя в (5)–(7) соотношения для соответствующих кинетических коэффициентов, для величины добротности получим выражение

$$zT = \frac{(\alpha_{e0} - \Phi \alpha_{p0})^2}{(\Phi + 1) \left[ L_e + \Phi L_p + [\Phi / (\Phi + 1)] (\alpha_{e0} + \alpha_{p0})^2 + \Gamma(r + 2) / B \Gamma_{r+1,2}^0(\eta_e, \beta) \right]} \quad (8)$$

где введены обозначения:

$$\alpha_{e0,p0} = \mp \left( \frac{I_{r+1,2}^1(\eta_{e,p}, \beta)}{I_{r+1,2}^0(\eta_{e,p}, \beta)} - \eta_{e,p} \right) \quad (9)$$

— безразмерная термоэдс,

$$\Phi = \gamma \frac{I_{r+1,2}^0(\eta_p, \beta)}{I_{r+1,2}^0(\eta_e, \beta)}, \quad \gamma = \frac{\mu_{cp} m_p^{3/2}}{\mu_{ce} m_e^{3/2}}, \quad (10)$$

$$I_{m,n}^k(\eta_{e,p}, \beta) = \int_0^\infty \left( -\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) \frac{x^m (x + \beta x^2)^n}{(1 + 2\beta x)^k} dx.$$

— двупараметрические интегралы Ферми с функцией распределения Ферми–Дирака  $f_0 = [1 + \exp(x - \eta_{e,p})]^{-1}$ ;  $\eta_e = \zeta_e / k_0 T$  — приведенный химический потенциал электронов,  $\eta_p = -(E_g / k_0 T + \eta_e)$  — приведенный химический потенциал дырок,  $x = \varepsilon / k_0 T$  — приведенная энергия,  $\beta = k_0 T / E_g$  — коэффициент непараболичности зоны,  $\mu_{ce, cp}$  — подвижности носителей заряда при параболической зоне и невырожденной статистике носителей заряда:

$$L_{e,p} = \frac{I_{r+1,2}^0(\eta_{e,p}, \beta) I_{r+1,2}^2(\eta_{e,p}, \beta) - [I_{r+1,2}^1(\eta_{e,p}, \beta)]^2}{[I_{r+1,2}^0(\eta_{e,p}, \beta)]^2} \quad (11)$$

— приведенное число Лоренца,

$$B = N_0 (k_0 / e)^2 (eT / \chi_{ph}) \left[ \mu_{ce} (m_e / m_0)^{3/2} \right] \quad (12)$$

— коэффициент термоэлектрического качества полупроводникового материала (аналогичный параметр введен в [11,16,17]),  $\Gamma(r)$  — гамма-функция,  $N_0 = 2 (2\pi m_0 k_0 T / \hbar^2)^{3/2}$  — эффективная плотность состояний.

Из приведенных выражений следует, что при фиксированной температуре термоэлектрическая добротность является функцией следующих безразмерных параметров:  $\eta_e, \beta, \gamma, B, r$ .

Для определенности будем рассматривать полупроводниковый материал, в котором основными носителями являются электроны. Опеним вначале возможный интервал изменения параметра  $B$  (12). В соответствии с [15] значения  $(400-500) \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  для фактора  $\mu_{ce}(m_e/m_0)^{3/2}$  являются достаточно большими и могут рассматриваться как разумное значение этого параметра для термоэлектрических материалов. В качестве минимального значения коэффициента теплопроводности можно принять теплопроводность аморфных тел (керамик, стекло)  $\kappa_{ph} = (4 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}) \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})$  [20]. С учетом сказанного для интервала изменения наиболее благоприятных значений параметра  $B$  будем иметь значения  $B = 0.18-0.54$ .

При фиксированных значениях безразмерных параметров  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $B$ ,  $r$  добротность оказывается функцией только химического потенциала носителей, причем зависимость  $z(\eta_e)$  имеет экстремум. Максимализируя добротность по химическому потенциалу, исследуем влияние на нее параметров  $B$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ .

На рис. 1-5 приведены типичные зависимости максимальной добротности от перечисленных параметров. Из рис. 1 видно, что при рассеянии электронов на акустических фоновых  $(zT)_{\max}$  уменьшается с ростом коэффициента непараболичности. Начиная со значений  $\beta > 0.1$  ( $E_g < 10k_0T$ ) к уменьшению добротности будет приводить также и влияние неосновных носителей. Если непараболичность отсутствует ( $\beta = 0$ ), то при значениях  $B = 0.18-0.54$  и акустическом рассеянии мак-

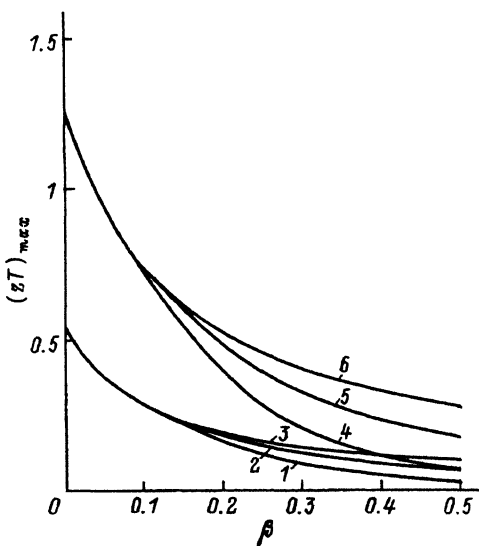


Рис. 1. Зависимость предельной добротности  $(zT)_{\max}$  от коэффициента непараболичности зоны  $\beta$  при рассеянии носителей на акустических фоновых. Кривые 1-3 построены при  $B = 0.18$  соответственно для  $\gamma = 1$ ,  $\gamma = 0.2$ ,  $\gamma = 0$ ; кривые 4-6 — при  $B = 0.54$  соответственно для  $\gamma = 1$ ,  $\gamma = 0.2$ ,  $\gamma = 0$ .

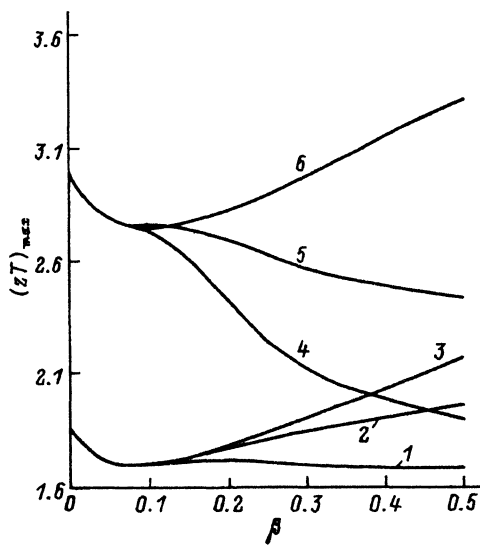


Рис. 2. Зависимость предельной добротности  $(zT)_{\max}$  от коэффициента непараболичности зоны  $\beta$  при рассеянии носителей на ионизированных примесях. Кривые 1-3 построены при  $B = 0.18$  соответственно для  $\gamma = 1$ ,  $\gamma = 0.2$ ,  $\gamma = 0$ ; кривые 4-6 — при  $B = 0.54$  соответственно для  $\gamma = 1$ ,  $\gamma = 0.2$ ,  $\gamma = 0$ .

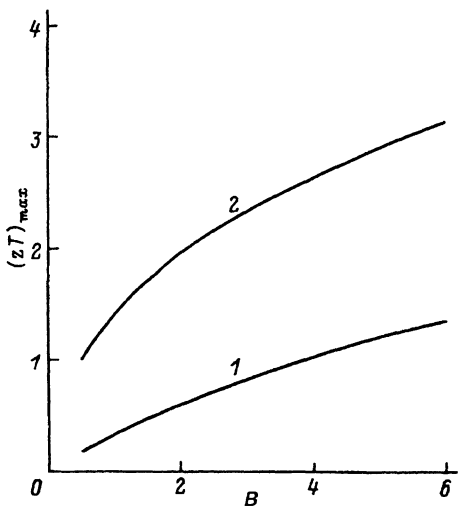


Рис. 3. Зависимость предельной добротности  $(zT)_{\max}$  от коэффициента термоэлектрического качества  $B$  при  $\beta = 0$ . Кривая 1 построена при рассеянии носителей на акустических фонах, кривая 2 — при рассеянии на ионизированных примесях.

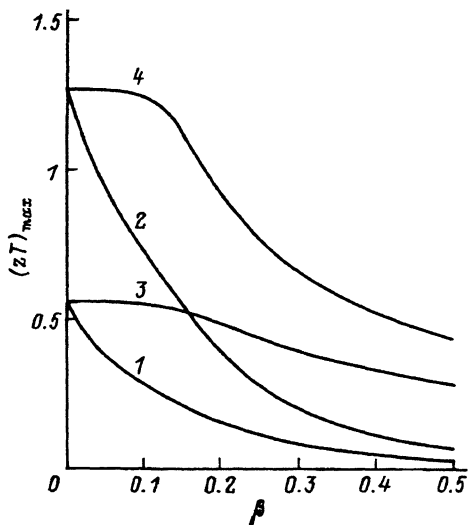
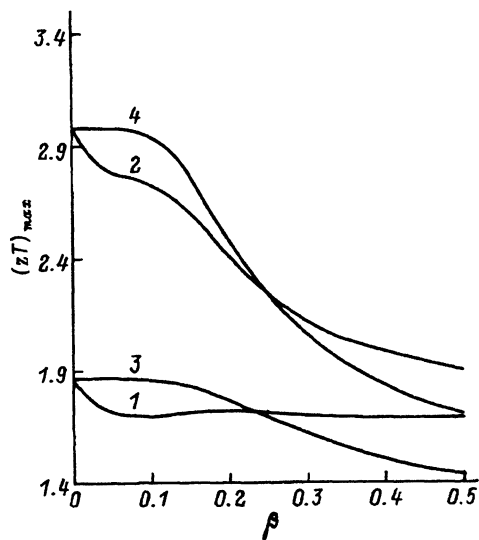


Рис. 4. Зависимость предельной добротности  $(zT)_{\max}$  от коэффициента непараболичности  $\beta$  при  $\gamma = 1$  и при рассеянии носителей на акустических фонах с учетом непараболичности (кривые 1, 2) и без учета (кривые 3, 4). Кривые 1, 3 построены для  $B = 0.18$ , кривые 2, 4 — для  $B = 0.54$ .

Рис. 5. Зависимость предельной добротности  $(zT)_{\max}$  от коэффициента непараболичности  $\beta$  при  $\gamma = 1$  и при рассеянии носителей на ионизированных примесях с учетом непараболичности (1, 2) и без учета (3, 4). Кривые 1, 3 построены для  $B = 0.18$ , кривые 2, 4 — для  $B = 0.54$ .



симальная добротность будет лежать в интервале  $(zT)_{\max} = 0.55-1.25$ . При рассеянии носителей на ионизированных примесях (рис. 2) в отсутствие непараболичности ( $\beta = 0$ ) при тех же значениях  $B$  предельные значения добротности составят  $(zT)_{\max} = 1.75-3$ . Из рис. 3 следует, что росту добротности будет способствовать рассеяние носителей на ионизированных примесях. Ясно также, что добротность увеличивается с ростом параметра  $B$ .

Из рис. 4,5 видно, что при непараболическом законе дисперсии носителей добротность монотонно возрастает с увеличением ширины запрещенной зоны. Насыщение добротности имело бы место только в параболической модели и действительно реализовалось бы при  $E_g > 10k_0T$ , как это было показано в работе [17]. В реальных же низкотемпературных термоэлектрических материалах насыщение не наступает.

Для проверки полученных численными методами результатов нами был произведен аналитический расчет добротности в случае невырожденного полупроводника с непараболическим законом дисперсии. В предельном случае отсутствия вырождения численные результаты полностью переходят в аналитические.

Росту предельной добротности должна была бы способствовать многодолинная модель зонной структуры [12]. Однако многодолинность неминуемо приводит к междолинному рассеянию носителей тока, которое, по-видимому, компенсирует любой рост; в результате выигрыш по добротности окажется незначительным [12]. Нами была принята сферическая модель зоны; переход от сферической изоэнергетической поверхности к более сложной (эллиптической, гофрированной и т.п.), естественно, усложнит окончательный результат. Однако несферичность зоны, как и ее многодолинность, практически не повлияют на значения предельной добротности. Действительно, мы всегда можем выбрать для расчетов в сферической модели такие величины эффективной массы, подвижности и теплопроводности, которые будут соответствовать лучшим значениям этих параметров в материалах с более сложной зонной структурой. Именно такие лучшие параметры нами и использовались для численных расчетов в модели сферической зоны.

Подчеркнем, что используемое нами в расчетах максимальное значение параметра  $B = 0.54$  является недостижимым пределом. Так, решеточная теплопроводность в лучших термоэлектриках (типа теллурида висмута) не может быть меньше  $10^{-2}$  Вт/(см·К) [17]. Кроме того, доминирующим механизмом рассеяния носителей при комнатных и более высоких температурах является рассеяние на акустических фонах, а не на примесях. Таким образом, можно считать установленным, что в кристаллических термоэлектрических материалах наибольшее значение добротности, которое соответствует идеальному сочетанию параметров материала, —  $(zT)_{\max} < 1.5$ . Практически значения  $(zT)_{\max}$ , которые можно достичь в реальном кристаллическом материале, будут еще меньшими. Правда, мы не можем исключить возможности существования больших значений предельной добротности в более сложных структурах (гетерогенных и т.п.).

Авторы глубоко благодарны Л.И.Анатычуку и К.Я.Штивельману за плодотворные обсуждения и G.D.Mahan за предоставленные отписки работ. Мы признательны также Я.Н.Герию за помощь при выполнении численных расчетов.

- [1] А.Ф. Иоффе. *Полупроводниковые термоэлементы* (М., Л., Изд-во АН СССР, 1960).
- [2] С.В. Vining. *Proc. XIIth Int. Conf. on Thermoelectrics*, ed. by K.I.Uemura (Yokohama, Japan, 1993), N 11-x.
- [3] С.В. Vining. *Proc. XIth Int. Conf. on Thermoelectrics*, ed. by K.R.Rao (Univ. of Texas at Arlington, 1992) p. 276.
- [4] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник* (Киев, Наук. думка, 1979).
- [5] Н. Littman, D. Davidson. *J. Appl. Phys.*, **32**, 217 (1961).
- [6] Н. Littman. *J. Appl. Phys.*, **33**, 2655 (1962).
- [7] О.С. Грязнов, Б.Я. Мойжес, В.А. Немчинский. *ЖТФ*, **48**, 1720 (1978).
- [8] I.S. Buda, V.S. Lutsyak, I.M. Khamets, L.A. Shcherbina. *Phys. St. Sol. (a)*, **123**, K139 (1991).
- [9] E.S. Rittner. *J. Appl. Phys.*, **30**, 701 (1959).
- [10] R. Simon. *J. Appl. Phys.*, **33**, 1830 (1962).
- [11] E.S. Rittner, G.F. Neumark. *J. Appl. Phys.*, **34**, 2072 (1963).
- [12] D.M. Rowe, C.M. Brandari. *J. Physikue Lett.*, **406**, 49 (1985).
- [13] R.W. Ure. *Energy Conv.*, **12**, 45 (1972).
- [14] С.М. Bhandari, D.M. Rowe. *Energy Conv.*, **20**, 113 (1979).
- [15] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* (М., Наука, 1972).
- [16] R.P. Chasmar, R.J. Stratton. *J. Electron. Control.*, **7**, 52 (1959).
- [17] G.D. Mahan. *J. Appl. Phys.*, **65**, 1578 (1989).
- [18] В.М. Аскеров. *Электронные явления переноса в полупроводниках* (М., Наука, 1985).
- [19] Л.И. Анатычук, В.А. Семенюк. *Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов* (Черновцы, Прут, 1988).
- [20] D.G. Ganill, R.O.Phol. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **234**, 27 (1991).

Редактор Т.А. Полянская

## A limited thermoelectric figure-of-merit of crystalline semiconductor materials

*L.P.Bulat, V.S.Zakordonets*

Device-Making Institute, 282001 Ternopol, The Ukraine

A thermoelectric figure-of-merit  $z$  of bipolar semiconductor materials with degenerated gas of current carriers and nonparabolic band structure has been calculated. Factors that act upon  $z$  are analysed. Unlike the parabolic model results, the figure-of-merit proved to be monotonously increasing with the band gap broadening. It has been shown that  $zT$  is invariably less than 1.5 in crystalline thermoelectric materials.