

# Влияние особенностей зонной структуры на термоэлектрические свойства полупроводника

© Д.А. Пшеная-Северин, М.И. Федоров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: d.pshenay@mail.ru, m.fedorov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2006 г.)

Теоретически исследуется зависимость термоэлектрических параметров материала со сложной зонной структурой от энергетического положения зон и эффективных масс носителей тока. Указываются оптимальные значения параметров, приводящие к увеличению термоэлектрической добротности. Полученные результаты проиллюстрированы на примере твердых растворов  $Mg_2Si-Mg_2Sn$   $n$ -типа, в которых сложная структура зоны проводимости является одной из причин повышения термоэлектрической эффективности.

Работа выполнена при поддержке программы Отделения физических наук РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“, проект „Термоэлектрики на основе соединений кремния — новый подход к увеличению эффективности термоэлектрического преобразования энергии“.

PACS: 72.15.Jf, 72.20.Pa

## 1. Введение

Термоэлектрические параметры полупроводников со сложной структурой зонного спектра зон проводимости или валентных зон зависят от энергетического положения экстремумов зон, эффективных масс носителей заряда и механизмов рассеяния. Во многих твердых растворах относительное энергетическое положение экстремумов в зоне проводимости или валентной зоне зависят от состава. Это дает возможность выбрать степень легирования и состав твердого раствора, которые оптимизируют комбинации вкладов в перенос носителей из разных зон и приводят к повышению термоэлектрической эффективности. Например, в твердом растворе  $Mg_2Si-Mg_2Sn$   $n$ -типа с достаточно высоким уровнем легирования вклад в перенос дают носители из двух зон проводимости, при этом относительное энергетическое положение экстремумов зон изменяется с составом твердого раствора [1,2].

Из общих соображений ясно, что при наличии невырожденных экстремумов зоны проводимости (валентной зоны) необходимо, чтобы энергетический зазор, разделяющий экстремумы, был невелик. Но *a priori* непонятно, какой зазор оптимален и какое расположение экстремумов с разной эффективной массой более выгодно. Для решения этого вопроса необходимо оценить влияние взаимного энергетического расположения экстремумов и зазора между ними на термоэлектрическую эффективность.

## 2. Детали расчета и используемые приближения

В расчетах и оценках предполагалось, что основной вклад в перенос вносят две зоны проводимости ( $CB_1$  и  $CB_2$ ), закон дисперсии в которых изотропный и парабол-

лический. Основным механизмом рассеяния считается рассеяние на акустических фононах, что, как правило, справедливо для термоэлектрических генераторных материалов, работающих при относительно высоких температурах. Полученные результаты проиллюстрированы также и для других механизмов рассеяния. Для температурной зависимости теплопроводности кристаллической решетки твердых растворов используется зависимость, предсказываемая теорией Клеменса  $\kappa_{ph} \sim T^{-1/2}$  [3]. Как показано в [4], в исследуемых твердых растворах реализуется зависимость, очень близкая к этой. В случае рассеяния на акустических фононах электропроводность в каждой из зон проводимости  $CB_i$  ( $i = 1, 2$ ) может быть записана в виде

$$\sigma_i = \sigma_0 F_0(\mu_i), \quad (1)$$

где величина  $\sigma_0$ , характеризующая проводимость каждой из зон, зависит только от температуры, эффективной массы  $m_i^*$  и констант деформационного потенциала;

$$F_n(\mu^*) = \int_0^{\infty} f_0(x - \mu^*) x^n dx -$$

интеграл Ферми;  $f_0(x - \mu^*)$  — функция распределения Ферми–Дирака;  $\mu_i^*$  — приведенный химический потенциал, измеренный от дна  $i$ -й зоны. Термоэдс  $S_i$  и число Лоренца  $L_i$  могут быть записаны в виде

$$S_i = \frac{k}{e} \left\{ \mu_i^* - \frac{2F_1(\mu_i^*)}{F_0(\mu_i^*)} \right\}, \quad (2)$$

$$L_i = \left( \frac{k}{e} \right)^2 \frac{3F_2(\mu_i^*)F_0(\mu_i^*) - 4F_1^2(\mu_i^*)}{F_0^2(\mu_i^*)}. \quad (3)$$

Используя формулы (1)–(3), можно записать следующее выражение для безразмерной термоэлектрической

эффективности:

$$ZT = \frac{[\sum_i b_i (2F_1(\mu_i^*) - \mu_i^* F_0(\mu_i^*))]^2}{\sum_i (b_i F_0(\mu_i^*)) [\sum_i b_i (3F_2(\mu_i^*) - 4F_1^2(\mu_i^*)/F_0(\mu_i^*)) + \beta^{-1}]}, \quad (4)$$

где  $b_i = \sigma_i/\sigma_{0i}$ , ( $b_1 \equiv 1$ ) — параметр, характеризующий подвижность электронов в  $i$ -й зоне по сравнению с первой зоной;  $\beta = k_0^2 T \sigma_{01} / (\kappa_{ph} e^2)$  связано с параметром качества материала (см., например, [5]).

При наличии двух зон проводимости мы можем измерять приведенный химический потенциал от дна первой зоны, тогда расстояние до дна второй зоны равно  $\Delta E^* = \Delta E/k_0 T$ , а приведенные химпотенциалы  $\mu_1^* = \mu^*$  и  $\mu_2^* = \mu^* - \Delta E^*$ . В этом случае будем обозначать  $b_2 \equiv b$  ( $b = m_1^* \Xi_1^2 / (m_2^* \Xi_2^2)$ ), где  $\Xi_i$  — константа деформационного потенциала  $i$ -й зоны. Параметр  $b$  определяет относительную подвижность электронов в СВ<sub>2</sub> по сравнению с подвижностью электронов в СВ<sub>1</sub>. Значение термоэлектрической добротности в случае двузонной модели зависит только от химического потенциала, относительного положения минимумов энергии и параметров  $b$  и  $\beta$ .

### 3. Результаты расчета и их обсуждение

Для того чтобы оценить влияние параметров зонной структуры на термоэлектрическую эффективность, оценим диапазон изменения параметров. В термоэлектрических материалах при комнатной температуре значения теплопроводности решетки находятся в интервале  $0.8-5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [6-8], значения электропроводности — в интервале  $500-2500 \text{ S/cm}$  [8], а подвижности носителей в каждой из зон в термоэлектрических материалах обычно отличаются не более чем на порядок. Таким образом, диапазон возможных значений  $\beta$  составляет  $0.02-3$ , а диапазон значений  $b$  —  $0.1-10$ .

Сначала рассмотрим зависимость термоэлектрической эффективности от химического потенциала. Удобно рассматривать уравнение не для  $ZT$ , а для  $\sqrt{ZT}$ , разделенное на две части, соответствующие зонам проводимости СВ<sub>1</sub> и СВ<sub>2</sub>,

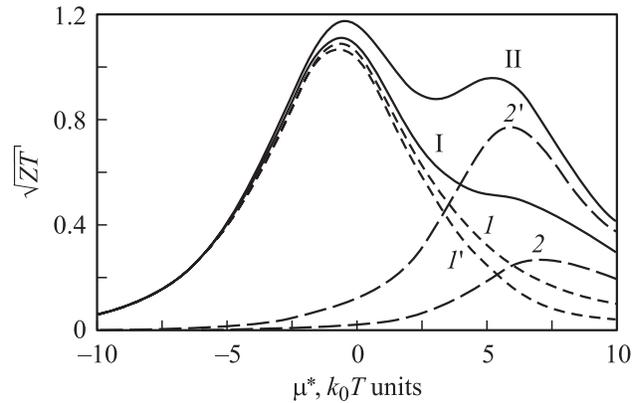
$$(\sqrt{ZT})_i = S_i \sigma_i / \sqrt{\sigma \kappa}, \quad i = 1, 2, \quad (5)$$

где  $\sigma$  и  $\kappa$  — полные электро- и теплопроводности соответственно. Тогда

$$\sqrt{ZT} = \frac{S_1 \sigma_1}{\sqrt{\sigma \kappa}} + \frac{S_2 \sigma_2}{\sqrt{\sigma \kappa}} = (\sqrt{ZT})_1 + (\sqrt{ZT})_2, \quad (6)$$

и форма зависимости  $\sqrt{ZT}$  может быть легко определена как сумма вкладов обеих зон.

При невысокой концентрации носителей в условиях применимости классической статистики абсолютная величина термоэдс линейно уменьшается при повышении уровня химпотенциала, а при сильном вырождении она

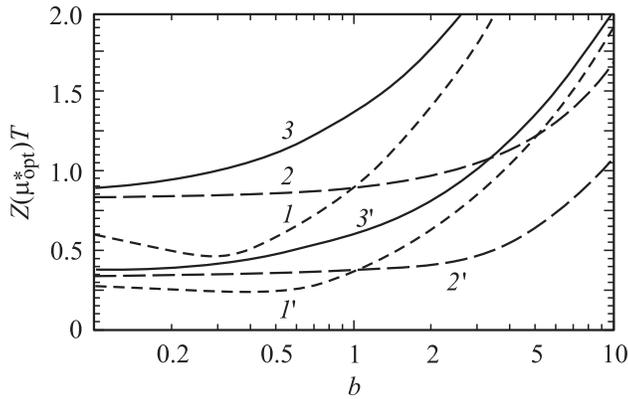


**Рис. 1.** Зависимость термоэлектрической эффективности от химического потенциала при  $\Delta E^* = 6k_0 T$ ,  $\beta = 0.5$ .  $I, I'$  —  $(\sqrt{ZT})_1$ ;  $2, 2'$  —  $(\sqrt{ZT})_2$ ;  $I, II$  —  $\sqrt{ZT}$ ;  $I, 2, I' - b = 2$ ;  $I', 2', II - b = 10$ .

уменьшается обратно пропорционально  $\mu^*$ . Электропроводность экспоненциально растет с ростом  $\mu^*$  при отсутствии вырождения, а в случае сильного вырождения она увеличивается с ростом  $\mu^*$  по степенному закону при степенной зависимости времени релаксации от энергии  $\tau \sim E^r$ , где показатель  $r$  зависит от механизма рассеяния. При рассеянии на акустических фононах  $r = -1/2$  и  $\sigma_i \sim \mu_i^*$  в приближении сильного вырождения, и, таким образом, числитель в уравнении (5)  $S_i \sigma_i$  увеличивается с ростом  $\mu^*$  и перестает зависеть от  $\mu^*$  при больших положительных значениях химпотенциала. Зависимость  $\sqrt{\sigma \kappa}$  в выражении (5) также растет при увеличении  $\mu^*$ . Следовательно, зависимость  $(\sqrt{ZT})_i$  от химического потенциала имеет максимум при значениях  $\mu^*$ , близких к дну соответствующей зоны (кривые  $I, 2$  и  $I', 2'$  на рис. 1).

Аналогичные рассуждения справедливы и для других механизмов рассеяния, поскольку в классическом пределе величина показателя  $r$  не меняет характера зависимости термоэдс и электропроводности от химпотенциала, а в пределе, соответствующем вырожденной статистике, при произвольном механизме рассеяния рост электропроводности и электронной теплопроводности в числителе и знаменателе (5) скомпенсируют друг друга, а вся величина  $(\sqrt{ZT})_i$  будет убывать с ростом  $\mu^*$  за счет уменьшения термоэдс. В результате зависимость  $(\sqrt{ZT})_i$  от  $\mu^*$  также будет иметь вид кривой с максимумом.

Зависимость  $\sqrt{ZT}$  от химического потенциала для  $\Delta E^* = 6k_0 T$  в присутствии акустического рассеяния приведена на рис. 1. Суммарная кривая для  $\sqrt{ZT}$  может иметь один или два максимума в зависимости от отношения подвижностей и энергетического рассеяния между экстремумами зон. Если при малых значениях  $b$  максимум достигается при значениях химпотенциала, близких к дну первой зоны проводимости, то при увеличении  $b$  оптимальное значение  $\mu_{opt}^*$  смещается к дну второй зоны. В промежуточной области значений  $b$  при малых  $\Delta E^*$  на кривой  $\sqrt{ZT}$  образуется пологий мак-



**Рис. 2.** Зависимость оптимизированной термоэлектрической эффективности  $Z(\mu_{opt}^*)T$  от относительной подвижности электронов  $b$ . Кривые 1 (1'), 2 (2') и 3 (3') построены для  $\Delta E^* = -4k_0T$ ,  $4k_0T$  и 0 соответственно. Параметр материала  $\beta$  равен 0.3 (1–3) и 0.1 (1'–3').

симум, при этом  $\mu_{opt}^*$  меняется непрерывным образом. Если же  $\Delta E^*$  достаточно велико, то возможна ситуация, когда  $\sqrt{ZT}$  достигает максимума при двух различных значениях  $\mu^*$  и оптимальная величина химпотенциала при дальнейшем увеличении  $b$  меняется скачком.

На рис. 2 показана зависимость максимальной термоэлектрической эффективности, достигаемой при оптимальном уровне химического потенциала, от отношения подвижностей  $b$ , при фиксированных параметрах  $\beta$  и  $\Delta E^*$ . Уменьшение  $\beta$  соответствует росту вклада теплопроводности решетки в полную теплопроводность. Это приводит к уменьшению термоэлектрической эффективности (ср. кривые 1, 2, 3 и 1', 2', 3' на рис. 2).

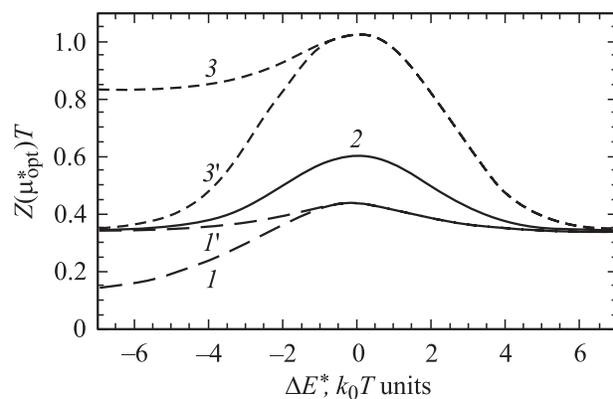
Зависимость термоэлектрической эффективности от  $b$  может быть немонотонной. Поскольку  $\sqrt{ZT}$  определяется суммой вкладов от обеих зон (6), зависимость добротности от отношения подвижностей  $b$  определяется соотношением двух факторов: увеличения вкладов электронов из второй зоны  $(ZT)_2$  с ростом  $b$  и уменьшением вклада  $(\sqrt{ZT})_1$  за счет роста полной электро- и теплопроводности. Из рис. 1 видно, что при положительных  $\Delta E^*$  вклад электронов из СВ<sub>2</sub> мал из-за малой концентрации носителей тока при  $b = 2$ , но он может возрасти при увеличении подвижности во второй зоне при  $b = 10$ . Величина  $(\sqrt{ZT})_1$  незначительно уменьшается при увеличении  $b$  из-за роста полных электро- и теплопроводности (кривые 1 и 1' на рис. 1), однако это увеличение менее существенно, чем рост  $(\sqrt{ZT})_2$  за счет роста подвижности при увеличении  $b$  (кривые 2 и 2' на рис. 1). В результате происходит увеличение  $ZT$  с ростом  $b$  (кривые 2 и 2' на рис. 2).

Если же  $\Delta E^* < 0$ , то концентрация электронов во второй зоне будет выше, чем при положительных  $\Delta E^*$ , и изменение электропроводности при увеличении  $b$  будет более значительным. Поэтому если  $b$  велико и основной вклад в добротность дает вторая зона проводимости, то зависимость  $ZT$  от  $b$  будет более резкой, когда

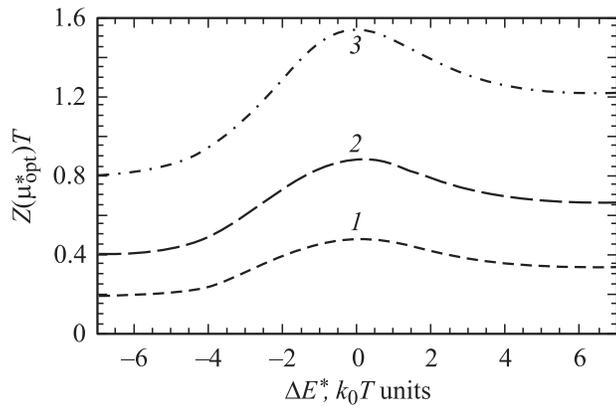
энергетический минимум второй зоны проводимости находится ниже минимума первой зоны (ср., например, кривые 1 и 2 на рис. 2). Если же  $b$  достаточно мало, так что основной вклад в добротность дает первая зона проводимости, то с ростом  $b$   $(\sqrt{ZT})_1$  уменьшается быстрее, чем увеличивается  $(\sqrt{ZT})_2$ . В результате увеличение  $b$  может привести к уменьшению  $ZT(\mu_{opt}^*)$  (кривые 1 и 1' на рис. 2). Поэтому при  $\Delta E^* < 0$  зависимость  $ZT(\mu_{opt}^*)$  от  $b$  будет монотонной.

На рис. 3 приведены зависимости  $Z(\mu_{opt}^*)T$  от относительного положения минимумов двух зон проводимости. Кривая 2 на рис. 3, соответствующая  $b = 1$ , симметрична. Термоэлектрическая эффективность не изменяется, если  $b$ ,  $\Delta E^*$  и  $\beta$  заменены на  $1/b$ ,  $-\Delta E^*$  и  $b\beta$  соответственно (кривые 1' и 3' на рис. 3). Максимальная термоэлектрическая эффективность при постоянных  $b$  и  $\beta$  достигается, когда энергетическое положение минимумов двух зон совпадает. Это видно также, если сравнивать кривые 3 (3') с 1, 2 (1', 2') на рис. 2. При  $\Delta E^* = 0$   $(\sqrt{ZT})_2 = b(\sqrt{ZT})_1$  и обе величины  $(\sqrt{ZT})_1$  и  $(\sqrt{ZT})_2$  достигают максимума при одном и том же значении химического потенциала, а максимальное значение  $\sqrt{ZT}$  — просто сумма максимумов обеих кривых. Таким образом, при любых значениях  $b$  и  $\beta$  максимальное значение  $Z(\mu_{opt}^*)T$  достигается при  $\Delta E^* = 0$  (рис. 3). Если в обеих зонах преобладает другой механизм рассеяния, то положение максимумов для  $(\sqrt{ZT})_1$  и  $(\sqrt{ZT})_2$  также будут совпадать, и поэтому максимум  $Z(\mu_{opt}^*)T$  опять достигается при  $\Delta E^* = 0$  (рис. 4).

Обычно в твердых растворах отношение эффективных масс не зависит от состава твердого раствора, а изменить можно только энергетический зазор между экстремумами зон. Если получить твердый раствор, в котором  $\Delta E^* = 0$ , невозможно или такое состояние в нем реализуется только при определенной температуре (из-за различного смещения экстремумов зон при изменении температуры), то предпочтительной для получения высоких значений  $ZT$  является ситуация, когда выше



**Рис. 3.** Зависимость оптимизированной термоэлектрической эффективности  $Z(\mu_{opt}^*)T$  от относительного энергетического положения второй зоны проводимости  $\Delta E^*$  при  $\beta = 0.1$ .  $b = 0.33$  (1), 1.0 (2) и 3.0 (3). Кривые 1' и 3' при  $\Delta E^* < 0$  отличаются от 1 и 3 заменой  $b' = 1/b$  и  $\beta' = b\beta$ .



**Рис. 4.** Зависимость оптимизированной термоэлектрической эффективности  $Z(\mu_{\text{opt}}^*)T$  от относительного энергетического положения второй зоны проводимости  $\Delta E$  при  $\beta = 0.1$  для разных механизмов рассеяния,  $b = 0.33$ .  $r = -1/2$  (1), 0 (2) и  $1/2$  (3).

расположен минимум зоны проводимости с меньшей подвижностью (т.е.  $\Delta E^* > 0$  при  $b < 1$  и  $\Delta E^* < 0$  при  $b > 1$ , см. рис. 3).

Этот вывод сохраняется и в присутствии других механизмов рассеяния, что видно из рис. 4. На нем приведены зависимости  $Z(\mu_{\text{opt}}^*)T$  от  $\Delta E^*$  при  $\beta = 0.1$ ,  $b = 0.33$  для трех различных механизмов рассеяния: для акустического рассеяния ( $r = -1/2$ ), рассеяния в приближении постоянного времени релаксации ( $r = 0$ ) и полярного рассеяния на оптических фононах ( $r = 1/2$ ).

#### 4. Заключение

Проведенные оценки позволяют сделать следующие выводы. Для повышения термоэлектрической эффективности необходимо выбирать материалы с возможно меньшей решеточной теплопроводностью и высокой подвижностью носителей тока, т.е. желателен увеличение параметра материала  $\beta$ . Это условие хорошо известно и в равной степени относится и к полупроводникам с одной зоной проводимости. Увеличение отношения подвижностей  $b$  в большинстве случаев также приводит к увеличению добротности. Исключением является область параметров  $\Delta E^* < 0$  и малых  $b$ , когда уменьшение вклада носителей из  $CB_1$  в добротность при увеличении  $b$  происходит быстрее, чем рост вклада носителей из  $CB_2$ , и добротность уменьшается с ростом  $b$ . В случае, когда в зоне проводимости имеется два типа носителей тока, термоэлектрическая эффективность достигает наибольшего значения, когда энергетические положения экстремумов зон совпадают, причем расчеты показывают, что данный вывод не зависит от того, какой механизм рассеяния преобладает. Если же нулевой зазор между зонами в данном диапазоне температур и составов получить не удастся, то наиболее предпочтительной для повышения  $ZT$  является ситуация, когда энергетический минимум для электронов

с более высокой подвижностью лежит ниже, чем для электронов с меньшей подвижностью. Например, если константы деформационного потенциала в каждой из зон проводимости имеют близкие значения, то параметр  $b$  будет меньше единицы для случая, когда более легкие электроны заполняют нижнюю зону проводимости, а более тяжелые — верхнюю. В этом случае наибольшее значение термоэлектрической эффективности будет при  $\Delta E^* = 0$ , а при равных по абсолютному значению величинах зазоров  $|\Delta E^*|$  положительным значениям  $\Delta E^*$  соответствуют большие значения  $ZT$ .

Этот вывод согласуется с данными по термоэлектрической добротности в твердых растворах  $(\text{Mg}_2\text{Si})_x(\text{Mg}_2\text{Sn})_{1-x}$  [2]. В этих материалах имеется две зоны проводимости, эффективные массы носителей в которых  $m_1 = 0.48m_0$  и  $m_2 = 1.2m_0$  [9], где  $m_0$  — масса свободного электрона. Величина энергетического зазора  $\Delta E^*$  в этих твердых растворах с ростом содержания олова уменьшается от 0.23 eV при 0 K и при значениях  $x \approx 0.3$  меняет знак. Более высокие значения термоэлектрической эффективности при уменьшении величины зазора в области  $\Delta \geq 0$  могут быть, в частности, обусловлены указанными выше факторами.

#### Список литературы

- [1] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, I.S. Eremin, E.A. Gurieva. In: Thermoelectrics handbook / Ed. D.M. Rowe. London–N.Y. (2005). P. 29–1–29–11.
- [2] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A.Yu. Samunin, M.V. Vedernikov. Proc. of XXIV Int. conf. on thermoelectrics (ICT 2005). Clemson, USA (2005). P. 189–195.
- [3] P.G. Klemens. Phys. Rev. **119**, 507 (1960).
- [4] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A.Yu. Samunin, M.V. Vedernikov. Phys. Rev. B **74**, 045 207 (2006).
- [5] G.S. Nolas, J. Shrp, H.J. Goldsmid. Thermoelectrics. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y. (2001). P. 60.
- [6] R.J. Labotz, D.R. Mason. J. Electrochem. Soc. **110**, 120 (1963).
- [7] В.К. Зайцев, Э.Н. Ткаленко, Е.Н. Никитин. ФТТ **11**, 274 (1969).
- [8] M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev. Proc of XIX Int. conf. on thermoelectrics (ICT 2000). Cardiff, U.K. (2000). P. 17.
- [9] M.I. Fedorov, D.A. Pshenay-Severin, V.K. Zaitsev, S. Sano, M.V. Vedernikov. Proc. XXII Int. conf. on thermoelectrics (ICT 2003). La Grande-Motte, France (2003). P. 142.