

Кинетические коэффициенты $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ в двузонной модели электронного спектра

© П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева[¶], М.И. Федоров, Д.А. Пшенай-Северин, Ю.И. Равич*, В.В. Компаниец[†], В.А. Чистяков[†]

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

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

195021 Санкт-Петербург, Россия

[†] ЗАО ИПФ „Криотерм“,

197348 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 декабря 2004 г. Принята к печати 24 января 2005 г.)

В твердом растворе $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ со значением термоэдс $|S| = 212$ мкВ/К (при $T \approx 300$ К) исследованы коэффициент Холла и термоэлектрические свойства при температурах 77–350 К. В их поведении отмечены особенности, ранее установленные для образцов с меньшей концентрацией электронов N . Влияние особенностей на термоэлектрическую эффективность Z в этом случае более благоприятно: данный образец оказывается наиболее эффективным в интервале температур 120–340 К, среднее значение ZT составляет 0.71. Отмечено, что повышение концентрации N усиливает фактор, ответственный за уменьшение эффективной массы с ростом температуры, появляющееся при анализе данных в рамках однозонной параболической модели с $N = \text{const}(T)$. Это позволяет полагать, что наиболее вероятной причиной необычного поведения свойств является сложная структура электронного спектра. Проведен расчет и получено хорошее согласие с экспериментом для температурных зависимостей кинетических коэффициентов двух образцов указанного состава с разной концентрацией электронов. Использованы двузонная модель электронного спектра и акустический механизм рассеяния, учтена непараболичность и анизотропия энергетического спектра легких электронов.

В работе [1] обсуждаются различия термоэлектрических свойств твердых растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ и $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ в области слабого легирования, когда максимум термоэлектрической эффективности Z лежит при температурах T ниже комнатной. Показано, что стандартная модель, включающая однозонный спектр электронов и акустический механизм рассеяния, пригодная для второго типа твердых растворов, не описывает температурное поведение кинетических коэффициентов и термоэлектрической эффективности твердых растворов на основе Bi_2Te_3 . Так, при использовании данной модели появляется немонотонность в температурной зависимости эффективной массы твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, не находит объяснения ослабление температурного изменения термоэдс по мере увеличения концентрации Se. О трудностях, с которыми неизбежно приходится сталкиваться при использовании указанной выше модели для описания свойств данных материалов в диапазоне 77–300 К, сообщалось ранее в работе [2]. Однако попытки авторов объяснить наблюдаемые отклонения сводились лишь к введению некоего параметра рассеяния $r_{\text{эф}}$, который в рамках однозонного параболического спектра оказывался зависящим от T , состава x и концентрации электронов N [3]. Такой подход не позволял обсуждать физические факторы, определяющие кинетику электронов в рассматриваемых материалах. В работе [1] для объяснения наблюдаемых особенностей был высказан ряд соображений, касающихся возможных изменений как в механизме рассеяния, так и в спектре электрон-

ных состояний. В пользу последних свидетельствовало уменьшение постоянной Холла с температурой в исследованном твердом растворе с $x = 0.3$, наблюдаемое в [1] и ранее в [2,4]. Учет возможного роста с температурой концентрации электронов в данном материале приводит к монотонному росту эффективной массы с температурой, что совпадает с результатами для твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ и свидетельствует о непараболичности зоны проводимости в рассматриваемых материалах. Первые две причины роста концентрации электронов, обсуждаемые в [1], а именно существование случайного рельефа дна зоны проводимости, приводящего к порогу подвижности в неоднородных по составу образцах, и образование уровня дефектов вблизи дна зоны, актуальны для слабо легированных материалов, свойства которых, как уже указывалось, были предметом исследования в [1]. Третья возможная причина — участие в явлениях переноса тяжелой зоны проводимости — в большей степени относится к более легированным образцам, в которых влияние тяжелых электронов в силу их большей концентрации будет сказываться сильнее. Это обстоятельство и определило наши дальнейшие шаги в определении теоретической модели, адекватно описывающей особенности термоэлектрических свойств данной группы материалов.

В данной работе представлены экспериментальные исследования температурных зависимостей термоэдс S , электро- и теплопроводности σ и κ , а также коэффициента Холла в твердом растворе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, легированном хлором в концентрации, обеспечивающей наибольшую величину термоэлектрической эффективно-

[¶] E-mail: lprokofieva@mail.ioffe.ru

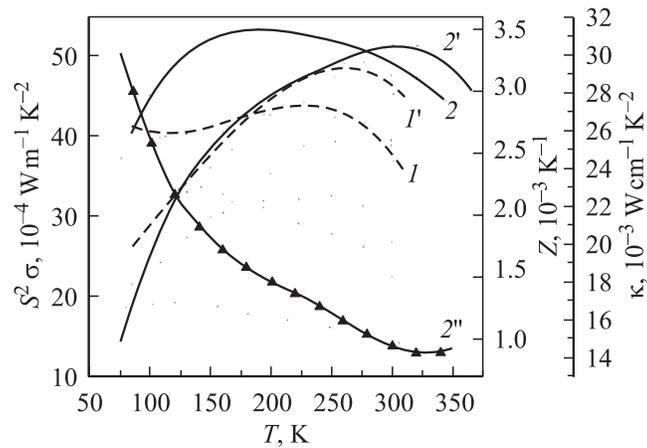


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента мощности $S^2\sigma$ ($1, 2$), термоэлектрической эффективности Z ($1', 2'$) и теплопроводности κ ($2''$) для двух образцов твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ разного уровня легирования. $1, 1'$ — образец 1, $2, 2', 2''$ — образец 2. Значение $|S|$ в мкВ/К при 300 К: образец 1 — 285 [1], образец 2 — 212.

сти Z при комнатной температуре. Измерения термоэлектрических параметров проводились в диапазоне от 77 до 350 К, электрический ток и градиент температуры были направлены вдоль плоскостей скола. Коэффициент Холла измерялся до 450 К при двух направлениях магнитного поля — перпендикулярном (ρ_{123}) и параллельном (ρ_{231}) плоскости скола. Анализ экспериментальных данных показал, что особенности в свойствах, ранее установленные для образцов твердого раствора с меньшей концентрацией электронов [1], присущи и данному образцу: уменьшение с температурой коэффициентов Холла, слабое изменение в указанном диапазоне T термоэдс и особенно электропроводности и, как следствие этого, немонотонное поведение с температурой и значительная абсолютная величина коэффициента мощности, и наконец, сдвиг максимума термоэлектрической эффективности в область заметного влияния собственных носителей заряда. Благодаря названным особенностям, которые в количественном отношении в этом случае более благоприятны, данный образец является лучшим по термоэлектрической эффективности Z в интервале температур 120–340 К, среднее значение $(ZT)_{\text{av}}$ составляет 0.71. Это подтверждают температурные зависимости ряда свойств исследованного образца, представленные на рис. 1. Коэффициент мощности $S^2\sigma$ и термоэлектрическая эффективность Z даны в сопоставлении с данными [1] для менее легированного твердого раствора с комнатным значением термоэдс $S = -285$ мкВ/К. Последнюю из указанных выше особенностей иллюстрирует кривая теплопроводности: температура максимума Z лежит в области с заметной величиной биполярного вклада в полную теплопроводность образца.

Оценка температурной зависимости эффективной массы в диапазоне 85–240 К, выполненная по аналогии

с [1] в рамках параболической модели с не зависящей от температуры концентрацией электронов, дала слабое монотонное падение m^* с ростом температуры по закону $m^* \propto T^{-0.06}$. Это означает, что anomalous поведение эффективной массы появляющееся при слабом легировании при температурах 85–120 К, в образце с большей концентрацией электронов охватывает весь диапазон температур. Таким образом, роль фактора, приводящего к падению m^* с температурой, усиливается с увеличением не только содержания селена [1,5], но и концентрации электронов. Учет роста последней с температурой при анализе данных по эффекту Холла приводит к слабому температурному росту эффективной массы по закону $m^* \propto T^{0.035}$.

На основании этих оценок можно было полагать, что наиболее вероятной причиной появления особенностей в кинетических свойствах твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ является сложная структура электронного спектра. Необходимость привлекать для объяснения низкотемпературных данных ($T \approx 4.2$ К) представления о сложном строении зоны проводимости в Bi_2Te_3 и твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ показана, в частности, в работах [6,7]. Поэтому представлялось целесообразным выполнить расчеты кинетических коэффициентов при 85–300 К для двух образцов твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ разного уровня легирования с учетом второй зоны проводимости с большей электронной массой.

Твердые растворы $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ обладают анизотропией энергетического спектра и анизотропией рассеяния. В случае, когда преобладающую роль играет акустическое рассеяние, как при рассматриваемых температурах, анизотропия времени релаксации мала. Анизотропия энергетического спектра оказывает влияние на вклады каждой из зон в кинетические коэффициенты, учесть эти вклады точно можно, только зная вид анизотропии закона дисперсии для обеих зон. В расчетах использовалась модель Дрэббл–Вольфа для описания закона дисперсии в зоне проводимости с легкой электронной массой (C_1 -зона) [8], а для зоны более тяжелых электронов (C_2 -зона) ввиду отсутствия данных в литературе использовался изотропный параболический закон с эффективной массой плотности состояний $3m_0$ [6]. Проведенные расчеты показали, что для достижения хорошего соответствия расчетных и экспериментальных температурных зависимостей коэффициента Холла необходимо учесть непараболичность закона дисперсии электронов в C_1 -зоне [1,6], которая в наших расчетах описывалась путем введения степенной зависимости эффективной массы плотности состояний от температуры в виде

$$m_1^* = m_{01}^* \left(\frac{T}{T_0} \right)^s. \quad (1)$$

В этом выражении было выбрано $T_0 = 85$ К, а параметры m_{01}^* и s считались подгонными и зависящими от концентрации электронов.

Значения подгоночных параметров для вариантов расчета с учетом непараболичности закона дисперсии в зоне легких электронов (первая строка) и без него (вторая строка)

$\varepsilon_1, 10^{-4}$ эВ/К	$\frac{(m_{01}^*)^{(1)}}{m_0}$	$\frac{(m_{01}^*)^{(2)}}{m_0}$	$s^{(1)}$	$s^{(2)}$	$N^{(1)}, \text{см}^{-3}$	$N^{(2)}, \text{см}^{-3}$	b	p_a
1.74	0.35	0.40	0.123	0.042	$1.26 \cdot 10^{19}$	$4.73 \cdot 10^{19}$	7.52	0.19
1.88	0.39	0.39	0	0	$0.97 \cdot 10^{19}$	$4.48 \cdot 10^{19}$	5.92	0.14

Энергетическое расстояние между минимумами двух зон проводимости $\Delta\varepsilon$ для исследованного состава с $x = 0.3$ равно нулю при гелиевых температурах [7], при повышении температуры оно линейно изменяется с температурой с коэффициентом ε_1 , который также считался подгоночным параметром, т.е. $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 T$.

Время релаксации при рассеянии на акустических фононах, как было сказано выше, может считаться изотропным и может быть записано в следующем виде:

$$\tau_i = \tau_{0i} \left(\frac{\varepsilon}{k_0 T} \right)^{-1/2}, \quad (2)$$

где k_0 — постоянная Больцмана, ε — энергия, отсчитанная от дна соответствующей зоны, а индекс $i = 1, 2$ нумерует зоны (1 — зона с легкой массой электронов, 2 — с тяжелой). Тогда электропроводность в C_1 -зоне в приближении анизотропного, но параболического закона дисперсии может быть записана в виде [8]

$$\sigma_1 = \frac{p_a + 1}{2} \sigma_{01} F_1(\mu^*). \quad (3)$$

В этом выражении μ^* — химический потенциал в единицах $k_0 T$,

$$F_v(\mu^*) = \int_0^\infty -(\partial f_0(\varepsilon)/\partial \varepsilon) x^v dx$$

— интегралы Ферми, а множитель σ_{01} равен

$$\sigma_{01} = \frac{e^2 (2m_{1k}^* k_0 T)^{3/2} \tau_{01}}{3\pi^2 \hbar^3 m_{12}^*}, \quad (4)$$

где m_{1k}^* — эффективная масса в направлении k -й главной оси эллипсоида, а параметр анизотропии равен

$$p_a = \cos^2 \theta (m_{12}^*/m_{11}^*) + \sin^2 \theta (m_{12}^*/m_{13}^*),$$

где θ — угол между осью эллипсоида, соответствующей индексу $k = 1$, и осью 2-го порядка. Формула (3) может быть использована и для расчета электропроводности в случае непараболического закона дисперсии, если считать, что непараболичность в C_1 -зоне не приводит к искажению формы эллипсоида и изменению угла θ , а выражается только в появлении температурной зависимости эффективных масс m_{1k}^* , аналогичной (1), с тем же показателем степени s . При этом параметр p_a оказывается не зависящим от температуры.

Для электропроводности с учетом вклада двух зон, используя (3), (4), получим следующее выражение:

$$\sigma = \sigma_{01} \left(\frac{p_a + 1}{2} F_1(\mu^*) + b \frac{m_1^*}{m_2^*} F_1(\mu^* - \Delta\varepsilon^*) \right), \quad (5)$$

где $\Delta\varepsilon^*$ — энергетическое расстояние между минимумами двух зон в единицах $k_0 T$, а параметр b , не зависящий от температуры, определяется отношением констант деформационного потенциала в обеих зонах и равен

$$b = \frac{\tau_{02} (m_2^*)^{3/2} m_{12}^*}{\tau_{01} (m_1^*)^{3/2} m_1^*}. \quad (6)$$

Аналогично для коэффициентов термоэдс и Холла получим

$$S = \frac{k_0}{eA} \left\{ \frac{p_a + 1}{2} [F_2(\mu^*) - \mu^* F_1(\mu^*)] + b \frac{m_1^*}{m_2^*} [F_2(\mu^* - \Delta\varepsilon^*) - (\mu^* - \Delta\varepsilon^*) F_1(\mu^* - \Delta\varepsilon^*)] \right\}, \quad (7)$$

$$\rho_{123} = \frac{1}{ec n_{01} A^2}$$

$$\times \left[p_a F_{1/2}(\mu^*) + b^2 \left(\frac{m_1^*}{m_2^*} \right)^{7/2} F_{1/2}(\mu^* - \Delta\varepsilon^*) \right], \quad (8)$$

где

$$A = \frac{p_a + 1}{2} F_1(\mu^*) + b \frac{m_1^*}{m_2^*} F_1(\mu^* - \Delta\varepsilon^*),$$

$$n_{01} = \frac{(2m_1^* k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}. \quad (9)$$

С использованием полученных формул был проведен поиск параметров модели по методу наименьших квадратов. В процессе расчета для определения химического потенциала использовалось уравнение нейтральности в предположении постоянства полной концентрации электронов в рассматриваемом диапазоне температур. Для двух образцов с разными концентрациями носителей $N^{(1),(2)}$ в качестве подгоночных параметров были выбраны следующие: $(m_{01}^*)^{(1),(2)}$, $s^{(1),(2)}$, $N^{(1),(2)}$, b , p_a и ε_1 , где последние три параметра считались одинаковыми, а эффективные массы $(m_0^*)^{(1),(2)}$ и показатели степени в их температурной зависимости $s^{(1),(2)}$ считались различными в образцах с разной концентрацией электронов. Нами были проведены несколько различных вариантов расчета с учетом и без учета анизотропии и непараболичности C_1 -зоны, а также без учета C_2 -зоны. Значения

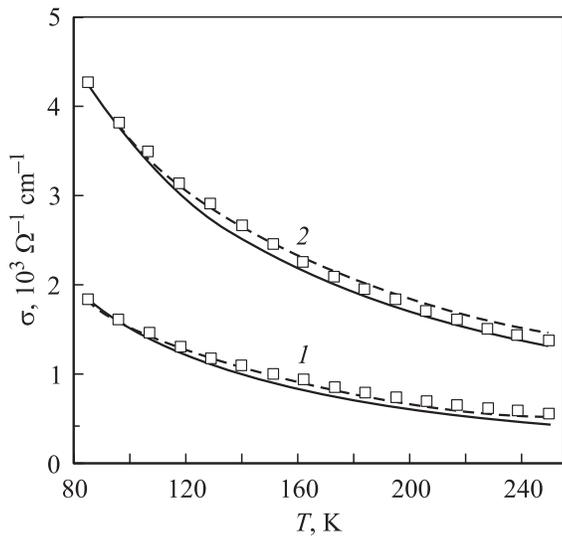


Рис. 2. Зависимости электропроводности σ от температуры для образцов 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2). Сплошные линии — расчет с учетом непараболичности закона дисперсии в легкой зоне, пунктирные — без учета непараболичности, квадраты — экспериментальные значения.

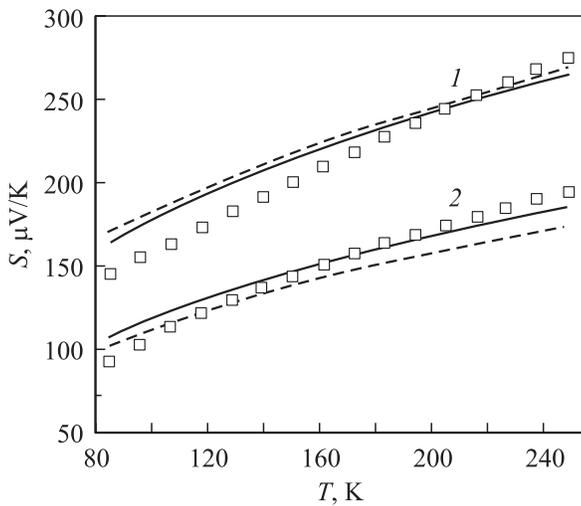


Рис. 3. Зависимости термоэдс S от температуры (обозначения как на рис. 2).

подгоночных параметров, дающие наилучшее согласие с экспериментом, для двух вариантов расчета — с учетом непараболичности зоны легких электронов и без него — приведены в таблице, а экспериментальные и расчетные зависимости электропроводности, коэффициентов термоэдс и Холла от температуры для этих двух случаев — на рис. 2–4. Из рисунков видно, что использованная двухзонная модель с непараболической C_1 -зоной позволяет достаточно хорошо описать температурные зависимости электропроводности, термоэдс и коэффициент Холла для обоих образцов. Среднеквадратичное отклонение для электропроводности составило не более 10%, для

коэффициента термоэдс — 5%, а для коэффициента Холла — 2%. Подгоночные параметры имеют вполне разумные значения. В частности, эффективные массы плотности состояний в соответствии с расчетом растут с температурой, как и в чистом Bi_2Te_3 . Величина эффективной массы, как и ожидалось, оказалась ниже в образце с более низким уровнем легирования, при этом полученное значение массы плотности состояний при 85 К согласуется с ее значением (порядка $0.27m_0$) на дне зоны при 4.2 К в Bi_2Te_3 [6]. Не выходит за рамки допустимых значений и отношение подвижностей электронов в зонах с легкой и тяжелой массой, которое согласно расчету изменяется в пределах 9–15 в зависимости от концентрации и температуры.

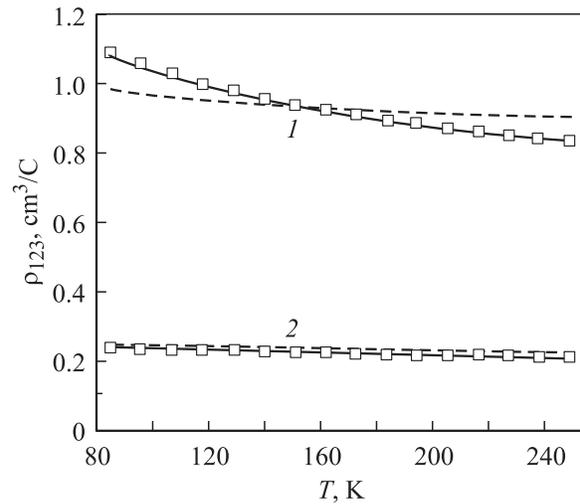


Рис. 4. Зависимости коэффициента Холла ρ_{123} от температуры (обозначения как на рис. 2).

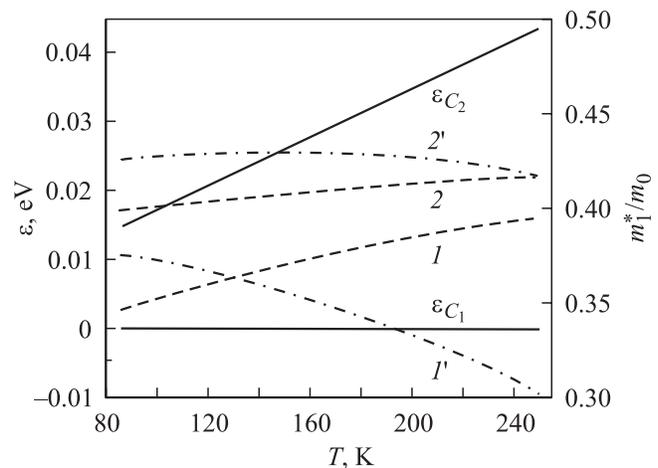


Рис. 5. Температурные зависимости: эффективной массы легких электронов — штриховые линии 1) и 2); положения химического потенциала — штрих-пунктирные линии 1' и 2'; положения минимумов зон проводимости ϵ_{C_1} и ϵ_{C_2} — сплошные линии. 1, 1' — образец 1; 2, 2' — образец 2.

В двухзонной модели находит качественное объяснение наблюдаемое в обоих образцах уменьшение коэффициента Холла с температурой. Из рис. 5, где наряду с температурным изменением химического потенциала и легкой эффективной массы в образцах представлено относительное положение минимумов C -зон (ε_{C_1} и ε_{C_2}) при разных температурах, следует, что энергетический зазор между подзонами увеличивается с температурным коэффициентом $1.74 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, что приводит к перераспределению носителей между зонами. В результате увеличивается концентрация носителей в нижней (C_1) зоне, дающей основной вклад в коэффициент Холла за счет большей электропроводности, доля которой в полной электропроводности образца с температурой возрастает.

При использовании параболической модели для C_1 -зоны подгоночные параметры, как видно из таблицы, имеют значения, близкие к указанным выше (различие менее 10%), при этом все экспериментальные данные для второго образца, характеризующегося более слабой зависимостью эффективной массы от температуры, согласуются с расчетными. Существенное несогласие с расчетом демонстрирует холловская кривая для слабо легированного образца (рис. 4). Расчет дает уменьшение коэффициента Холла с температурой, однако величина этого уменьшения оказывается недостаточной для описания экспериментальных данных.

В рамках непараболической модели увеличение эффективной массы легких электронов с температурой приводит к тому, что концентрация электронов в C_1 -зоне растет с температурой сильнее. В результате расчетная температурная зависимость коэффициента Холла лучше согласуется с экспериментальной.

Таким образом, наилучшего согласия для обоих образцов удалось добиться при учете вкладов в кинетические коэффициенты двух зон проводимости, причем учет непараболичности зоны с легкой электронной массой оказался существенным для хорошего описания температурной зависимости коэффициента Холла в слабо легированном образце.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-17605).

Список литературы

- [1] П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, М.И. Федоров, В.В. Компаниец. ФТП, **38**, 811 (2004).
- [2] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ, **20**, 3065 (1978); ФТТ, **24**, 402 (1982).
- [3] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ, **26**, 2501 (1984).
- [4] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов, Г.Т. Алексеева. ФТТ, **39**, 483 (1997).
- [5] Б.М. Гольдман, Г.Н. Иконникова, В.А. Кутасов, Ю.И. Равич. ФТТ, **27**, 542 (1985).
- [6] Н. Köhler. Phys. Status Solidi (b), **73**, 95 (1976).

- [7] Н. Köhler, W. Haigis, A. von Middendorff. Phys. Status Solidi (b), **78**, 637 (1976).
- [8] Б.М. Гольдман, В.А. Кулинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 (М., Наука, 1972).

Редактор Т.А. Полянская

Transport coefficients of $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ in two-band model of electronic spectrum

P.P. Konstantinov, L.V. Prokofieva, M.I. Fedorov, D.A. Pshenay-Severin, Yu.I. Ravich*, V.V. Kompaniets†, V.A. Chistyakov‡

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

† Joint-Stock Company „Krioterm“,
197348 St. Petersburg, Russia

Abstract At temperatures 77–350 K, the Hall coefficient and thermoelectric properties have been investigated in an n -type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ solid solution with a room value of thermopower S equal to $-212 \mu\text{V/K}$. In their behavior, the peculiarities have been discovered earlier established for samples with a smaller electron concentration N . An influence of the peculiarities on thermoelectrical figure of merit Z in this case is more favourable: the given sample proves to be the most efficient in temperature range 120–340 K, the average value of ZT makes up 0.71. It has been marked that in increase in concentration N reinforces a factor responsible for a decreasing of the effective mass with temperature T which appears when using an one-band parabolic model of electron spectrum with $N = \text{const}(T)$. This allows to assume that the most apparent reason of unusual behavior of properties is a complex structure of the electron spectrum. A calculation has been conducted and a good agreement with experiment has been obtained for the temperature dependence of transport coefficients in the two samples of the mentioned composition with different concentration of electrons. The two-band model and acoustic scattering mechanism were used, anisotropy and nonparabolicity of the light-electron spectrum were taken into account.