

О МЕХАНИЗМАХ РАССЕЯНИЯ В ДЫРОЧНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИКАХ

Немов С.А.^{1,3}, Демьянов Г.В.¹, Поволоцкий А.В.², Проклова В.Ю.³

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

³Забайкальский государственный университет, Чита
nemov_s@mail.ru

Халькогениды элементов IV и V группы таблицы Менделеева являются основными термоэлектрическими материалами, используемыми в настоящее время для производства термоэлектрических приборов. Термоэлектрические и физико-химические свойства этих материалов описаны в монографиях [1,2].

Халькогенидные термоэлектрики характеризуются сложным строением валентной зоны. Предполагается существование нескольких сортов дырок. Из-за сложного строения валентной зоны детально не изучены механизмы рассеяния дырок.

Сведения о зонной структуре и механизмах рассеяния носителей тока в этих материалах получены из анализа температурных зависимостей кинетических коэффициентов. Для материалов с дырочной проводимостью характерен сильный рост коэффициента Холла ($R_{300}/R_{77} \sim 1,5$, где R_{300} и R_{77} коэффициенты Холла при температурах 300 К и 77 К), который не может быть объяснен в однозонной модели с одним типом носителей тока. Для его объяснения делается предположение о сложном строении валентной зона и используется двухзонная модель, предполагающая существование двух сортов дырок с разными подвижностями и эффективными массами m_i^* . Эта модель содержит несколько новых неизвестных параметров, в частности эффективные массы m_1^* и m_2^* , энергетический зазор ΔE_v между вершинами валентных зон и его температурной зависимостью $\Delta E_v(T)$, см. рис. 1.

Это сильно затрудняет количественное описание температурных зависимостей кинетических коэффициентов. Дополнительные трудности вызывает возможное межзонное рассеяние дырок, представление о котором впервые ввёл Н.В. Коломоец [3]. Включение этого механизма рассеяния в образцах с уровнем Ферми $\varepsilon_F \approx \Delta E_v$ в области азотных температур ($T \approx 77\text{К}$) может приводить к ярко выраженным особенностям в температурных и концентрационных зависимостях кинетических коэффициентов, пропорциональных производной времени релаксации $d \ln \tau / d \ln \varepsilon$. Дело в том, что межзонное рассеяние приводит к появлению особенности на энергетической зависимости времени релаксации $\tau(\varepsilon)$ при $\varepsilon = \Delta E_v$ (см. рис.1), что в свою очередь вызывает появление ярко выраженных особенностей в коэффициентах термоЭДС и поперечного эффекта Нернста-Эттинсгаузена.

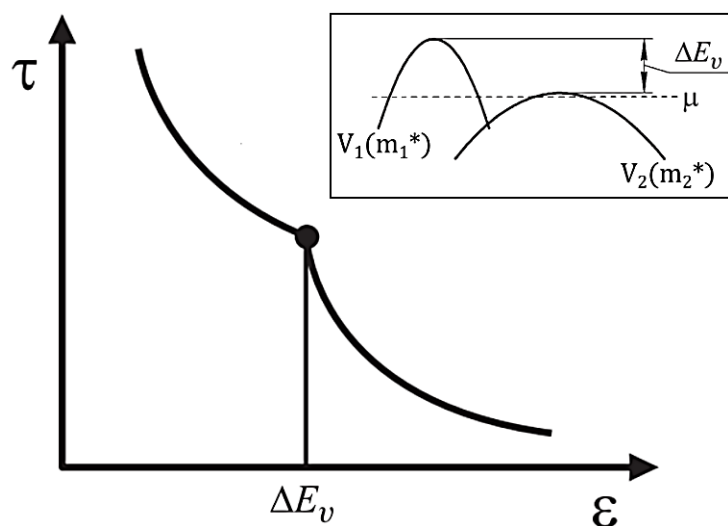


Рис. 1. Качественный вид энергетической зависимости времени релаксации легких дырок с учетом межзонного рассеяния. На вставке представлен зонный спектр кристалла в двухзонной модели: V_1 , V_2 — экстремумы основных и дополнительных носителей тока, отделенных зазором ΔE_v , μ — химический потенциал.

Рассмотренные выше особенности кинетических коэффициентов, связанные с межзонным рассеянием, наблюдаются экспериментально в p -PbTe и SnTe [4]. Однако в Bi_2Te_3 и других материалах A_5B_6 подобных аномалий не наблюдается и экспериментальные данные (кроме эффекта Холла) удовлетворительно описывается однозонной моделью. В то же время рост с температурой коэффициента Холла может быть объяснен только двухзонной моделью.

Отмеченное противоречие удастся устранить, если в расчетах кинетических коэффициентов в рамках двухзонной модели учесть межзонное рассеяние дырок. Отметим, что количественного согласия расчётов с экспериментом не удастся достичь при вариациях параметров модели. Для его достижения лучшего количественного согласия с экспериментом необходимо также учитывать влияние межзонного рассеяния на Холл-факторы дырок.

Современные расчеты зонной структуры $A^V B^{VI}$ подтверждают сложное строение валентной зоны [4]. В связи с этим при обсуждении экспериментальных данных по явлениям переноса используется двухзонная модель для валентной зоны.

В расчетах этой модели следует отдать заметный вклад в межзонное рассеяние дырок. Этот механизм рассеяния свободных носителей тока был предложен Н.В. Коломойцем [3]. В теллуридах свинца (PbTe) и олова (SnTe) характерные особенности в поведении термоЭДС экспериментально наблюдались и анализировались [5].

Более сложная ситуация сложилась в халькогенидах элементов V-группы. В теллуриде висмута (Bi_2Te_3) наблюдается заметный рост коэффициента Холла $R(T)$, который традиционно в физике

полупроводников связывается с перераспределением дырок между «легкими» и «тяжелыми» экстремумами. Однако остальные кинетические коэффициенты (термоЭДС, удельная электропроводность) никаких особенностей не проявляют в диапазоне температур 77–450 К. Поэтому обычно используется однозонная модель для анализа экспериментальных данных и оценок основных энергетических спектров дырок.

В связи с этим на совершенных монокристаллических образцах Bi_2Te_3 , выращенных методом Чохральского проведены измерения кинетических коэффициентов, включая две компоненты тензора поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена (ПЭНЭ) (Q_{123} и Q). Дело в том, что ПЭНЭ является наиболее чувствительным к механизмам рассеяния в точке с энергетической зависимостью времени релаксации:

$$Q = \frac{k_0}{e} R \sigma \frac{\pi^2 k_0 T}{3 \mu} \left. \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon} \right|_{\varepsilon_F}$$

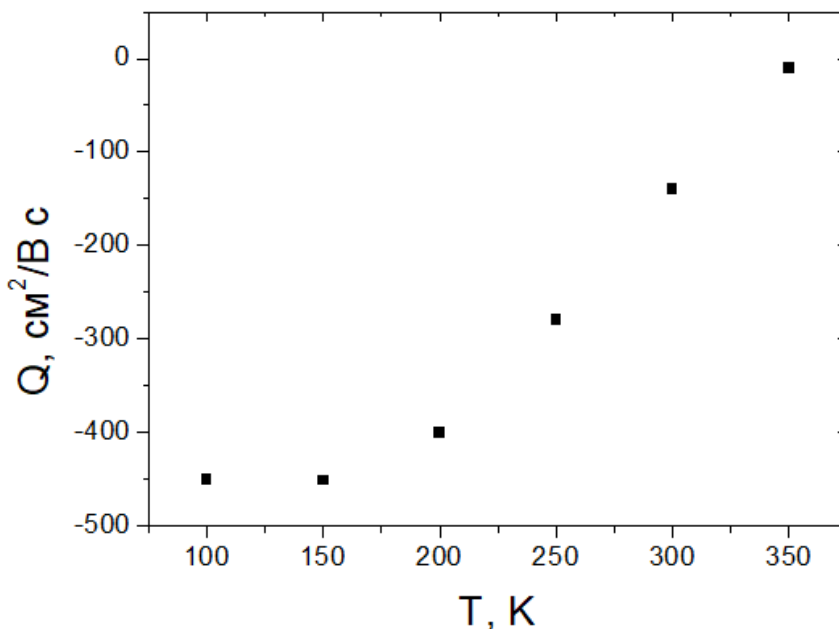


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Нернста-Эттингсгаузена для кристаллов с дырочной проводимостью

Наличие межзонного рассеяния должно приводить к появлению особенностей на энергетических зависимостях времени релаксации $\tau(\varepsilon)$. Характерная особенность связана с появлением дополнительного канала рассеяния, связанного с переходом носителей из одного экстремума в другой с разными эффективными массами m_1^* и m_2^* .

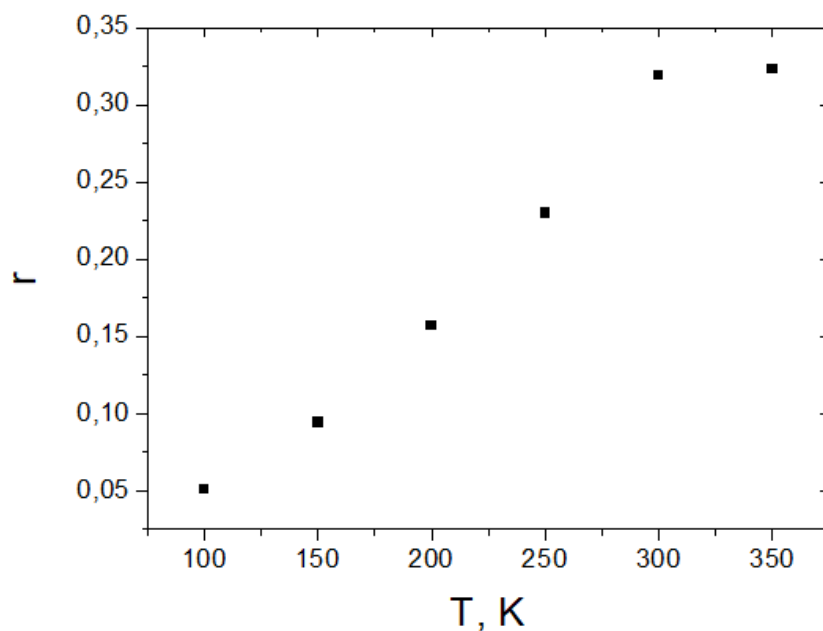


Рис. 3. Температурная зависимость параметра рассеяния для кристаллов с дырочной проводимостью

Однако исследование параметра рассеяния кристаллов Bi_2Te_3 не показало заметных особенностей в температурной зависимости (рисунок 3).

$$\frac{Q(k_0/e)}{(\alpha/(k_0/e))R\sigma} = \frac{r}{r + 3/2} = x$$

$$r = \frac{1,5x}{1 - x}$$

Однако исследование параметра рассеяния кристаллов Bi_2Te_3 не показало заметных особенностей в температурной зависимости (рисунок 3). Этот факт еще раз доказывает сложное строение валентной зоны халькогенидов элементов V-группы.

Список литературы:

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe , PbSe , PbS . Издательство Наука, Москва, 1968, с. 335
2. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А., Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута (Bi_2Te_3). М.: Изд. -во «Наука», 1972.
3. Колomoец Н.В. Влияние межзонных переходов на термоэлектрические свойства вещества/ Н.В. Колomoец// ФТТ. – 1966. –Т. 8, вып. 4. –С. 997-1003.
4. Кайданов В.И., Черник И.А., Ефимов Б.А. ФТП, 1, 869, 1967

5. Немов С. А., Благих Н. М., Иванова Л. Д. Влияние межзонного рассеяния на кинетические коэффициенты и параметров зонного спектра Sb_2Te_3 //Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – №. 9. – С. 1696-1701.