Analyse du pouvoir thermoélectrique dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$

M. Ocio

► To cite this version:

M. Ocio. Analyse du pouvoir thermoélectrique dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Revue de Physique Appliquée, 1972, 7 (3), pp.151-154. 10.1051/rphysap:0197200703015100 . jpa-00243612

HAL Id: jpa-00243612

<https://hal.science/jpa-00243612>

Submitted on 1 Jan 1972

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUÉE

Supplément au « Journal de Physique »

Classification
Physics Abstracts
17.26 — 17.40

ANALYSE DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE DANS $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$

M. OCIO

Service d'Electronique Physique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
91-Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 14 janvier 1972)

Résumé. — L'analyse de Rogers du pouvoir thermoélectrique sur la base d'un modèle à double bande de valence est étendue pour inclure l'anisotropie de la bande non parabolique. La nouvelle formulation est appliquée à l'analyse des résultats obtenus sur deux alliages $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Des valeurs sont estimées pour certains paramètres de bande, en particulier pour l'écart d'énergie entre les deux bandes de valence.

Abstract. — Rogers' analysis of the Seebeck coefficient on the basis of a two valence band model is extended by introducing the anisotropy parameter of the non parabolic band. Experimental results on two $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alloys are analysed using the new formulation. Values of band parameters, specially the energy gap between the two valence bands are estimated.

Les propriétés électriques d'alliages $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ de type p ont permis de souligner l'existence dans ces matériaux de deux bandes de valence [1]-[4]. Rogers a développé un modèle à double bande de valence [5], [6], la première bande non parabolique étant conforme au modèle de Cohen [7] dans le cas de la symétrie de rotation et de réflexion. Ce modèle a été appliqué à l'étude de la variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la concentration apparente en porteurs à 300 °K dans SnTe [5], d'une part et dans deux alliages $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [8] d'autre part.

Cependant, dans sa formulation, Rogers utilise un certain nombre d'approximations dans le but de pallier l'absence de données relatives à l'anisotropie de la première bande de valence dans SnTe .

On dispose à l'heure actuelle de résultats concernant cette anisotropie dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Nous avons donc étendu l'analyse de Rogers en incluant le paramètre d'anisotropie $K_n = m_{in}/m_{ln}$ où m'_n est la masse effective longitudinale en bord de bande, et m_{ln} la masse effective transversale en bord de bande. La nouvelle formulation a été appliquée aux résultats obtenus sur $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

Dans un semiconducteur comportant deux bandes de valence, la concentration apparente en porteurs p^* et le pouvoir thermoélectrique α sont donnés par les relations usuelles :

$$p^* = \frac{p_1(1 + tb)^2}{r_1(1 + stb^2)},$$

et

$$\alpha = \frac{1 + tb\alpha_2}{1 + tb},$$

avec

$$s = \frac{r_2}{r_1}, \quad t = \frac{p_2}{p_1} \quad \text{et} \quad b = \frac{\mu_2}{\mu_1}.$$

r_i , p_i , μ_i , α_i , sont respectivement le facteur d'anisotropie de Hall, la concentration en porteurs, la mobilité et le pouvoir thermoélectrique de la i -ième bande.

La première bande de valence BV_1 est supposée suivre la loi de dispersion donnée par Cohen dans le cas de la symétrie de rotation et de réflexion :

$$E = \frac{\hbar^2 k_t^2}{2 m_{tn}} \left[\frac{1}{1 + \frac{E}{E_G} + \frac{\hbar^2 k_l^2}{2 m'_{ln} E_G}} \right] + \frac{\hbar^2 k_l^2}{2 m_{ln}},$$

où k_t et k_l sont respectivement les nombres d'onde transverse et longitudinal, m_t et m_l les masses effectives transverse et longitudinale de la bande de valence BV_1 , et m'_{ln} la masse effective de la bande de conduction BC. L'indice n indique qu'il s'agit des masses en bord de bande. E_G est la largeur de la bande interdite. Dans le cas d'une forte dégénérescence, la concentration en porteurs a pour expression :

$$p_1 = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m_{dn1} kT}{h^2} \right)^{3/2} \eta^{3/2} [1 + A(E_F)],$$

où $\eta = E_F/kT$ est le niveau de Fermi réduit

$$A(E_F) = \left(1 + \frac{u}{5}\right) \frac{\eta}{\eta_G}$$

avec

$$\eta_G = \frac{E_G}{kT} \quad \text{et} \quad u = \frac{m_{\text{In}_1}}{m_{\text{In}}}$$

et $m_{\text{dn}_1} = N_{\text{V}_1}^{2/3} (m_{\text{In}_1}^2 \cdot m_{\text{In}_1})^{1/3}$, N_{V_1} étant le nombre de vallées équivalentes.

Dans le cas de la diffusion des porteurs par les phonons acoustiques, Rogers calcule la mobilité à partir du temps de relaxation donné par Ziman [9] :

$$\tau(E) = \frac{hdV^2}{2\pi^2 \varepsilon kT N(E)},$$

où d est la densité, V la vitesse du son, ε le potentiel de déformation et $N(E)$ la densité d'états dans une seule vallée. La mobilité est tirée de la relation classique :

$$\mu = \frac{e\tau}{m_i},$$

où m_i est la masse d'inertie :

$$\frac{3}{m_i} = \frac{2}{m_t} + \frac{1}{m_l}.$$

Nous introduisons ici le facteur d'anisotropie $[K_n]$: la masse d'inertie s'écrit alors :

$$m_i = \frac{3 K_n m_t}{2 K_n + 1 + 5/3 A(E_F)},$$

et l'expression de la mobilité devient :

$$\mu_1 = Q N_{\text{V}_1}^2 T^{-1} m_{\text{dn}_1}^{-3} m_{\text{In}_1}^{1/2} \times E_F^{-1/2} \frac{2 K_n + 1 + 5/3 A(E_F)}{3 K_n [1 + 5/3 A(E_F)]^2},$$

où Q est égal à

$$\frac{eh^4 dV^2}{2^{9/2} \pi^3 \varepsilon_k^2}.$$

Le calcul du pouvoir thermoélectrique est effectué en utilisant la relation donnée par Kolodziejczak et Zukotynski [10] pour un matériau fortement dégénéré :

$$\alpha = \pm \frac{k\pi^2}{3e} \cdot kT \cdot \left(\frac{1}{\mu} \cdot \frac{d\mu}{dE} + \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{dE} \right)_{E_F};$$

μ est la mobilité et γ la loi de dispersion non parabolique exprimée sous la forme :

$$a_{\beta\delta} k_\beta k_\delta = \gamma(E).$$

Bien que la loi de dispersion de Cohen ne puisse se réduire à une expression de cette forme, on peut effectuer le calcul en utilisant la relation, [6] :

$$\left(\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{dE} \right)_{E_F} = \left(\frac{g^{(E)}}{p} \right)_{E_F},$$

où $g(E)$ est la densité d'état de la bande.

Après calcul de $d\mu/dE$, on obtient :

$$\alpha_1 = \pm \frac{k\pi^2}{3e} \cdot \frac{1}{\eta} \times \left(\frac{1 + 2 A(E_F)}{1 + A(E_F)} - \frac{(X - 1) \cdot (4 K_n + X)}{X(2 K_n + X)} \right),$$

où $X = 1 + 5/3 A(E_F)$.

La deuxième bande de valence BV_2 est supposée parabolique ; elle comporte N_{V_2} vallées de masse effective m_2^* . L'écart d'énergie entre BV_1 et BV_2 est E_V . La concentration en porteurs p_2 , la mobilité μ_2 et le pouvoir thermoélectrique α_2 sont donnés par les relations usuelles dans le cas d'une bande parabolique et d'une diffusion des porteurs par les phonons acoustiques :

$$p_2 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m_{d_2}}{\hbar^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta - \eta_V),$$

$$\mu_2 = Q N_{\text{V}_2}^2 T^{-1} m_{d_2}^{-3} \cdot m^{*1/2} E^{-1/2},$$

$$\alpha_2 = \frac{k}{e} \left[\frac{2 F_1(\eta - \eta_V)}{F_0(\eta - \eta_V)} - (\eta - \eta_V) \right],$$

avec :

$$m_{d_2} = N_{\text{V}_2}^{2/3} m_2^* \quad \text{et} \quad \eta_V = \frac{E_V}{kT}.$$

$F_i(x)$ est l'intégrale de Fermi d'ordre i et E_μ est une énergie moyenne pour les trous lourds.

On calcule enfin le rapport des mobilités $b = \mu_2/\mu_1$ en tenant compte des relations :

$$m_{\text{In}_1} = \left(\frac{K_n}{N_{\text{V}_1}} \right)^{2/3} m_{\text{dn}_1},$$

$$m_2^* = \left(\frac{1}{N_{\text{V}_2}} \right)^{2/3} m_{\text{dn}_2}.$$

On obtient :

$$b = \left(\frac{N_{\text{V}_2}}{N_{\text{V}_1}} \right)^{5/3} \left(\frac{m_{\text{dn}_1}}{m_{\text{dn}_2}} \right)^{5/2} \left(\frac{\eta}{x} \right)^{1/2} \times \left[\frac{3 K_n^{2/3} (1 + 5/3 A(E_F)^2)}{2 K_n + 2 + 5/3 A(E_F)} \right],$$

où x est un paramètre qui prend la valeur 1,5 pour $E_F - E_V \leq 3/2 kT$ et la valeur : $(E_F - E_V)/kT$ pour $E_F - E_V > 3/2 kT$.

Pour ne pas faire intervenir l'anisotropie, Rogers effectue le calcul de μ_1 en supposant $m_t \ll m_l$ et calcule b en posant $m_{\text{In}_1} = m_2^*$.

On peut noter que, dans le modèle de Cohen, alors que la masse effective longitudinale est constante, la masse effective transversale augmente avec l'énergie. Même si $m_{\text{In}_1} \ll m_{\text{In}_1}$, on ne peut plus poser $m_t \ll m_l$, dès que E_F devient grand. Par exemple, si l'on prend pour u la valeur 1, la valeur de m_t pour $E_F = E_g$ est triple de sa valeur pour $E_F = 0$. Rogers constate d'ailleurs que le meilleur accord avec les résultats

expérimentaux est obtenu quand on modifie l'expression de b de telle manière que $m_i = m_t$. Or, les surfaces de Fermi de la première bande de valence de SnTe sont de forme allongée, même par des concentrations en porteurs supérieures à 10^{20} cm^{-3} [11].

D'autre part, en considérant $m_{1n1} = m_2^*$, et compte tenu des valeurs choisies de m_{dn1} et m_{dn2} , Rogers adopte implicitement une valeur 10 pour l'anisotropie en bord de BV_1 ; ceci apparaît comme étant en désaccord avec la condition $m_t \ll m_i$. Aussi avons-nous introduit le facteur d'anisotropie qui permet une plus grande cohérence dans la formulation.

Nous avons analysé sur la base du modèle étendu les résultats de mesures électriques effectuées sur des échantillons de $\text{Pb}_{0,72}\text{Sn}_{0,28}\text{Te}$ et $\text{Pb}_{0,53}\text{Sn}_{0,47}\text{Te}$ dopés au Na, et dont les concentrations apparentes à 300 °K sont comprises entre 10^{19} et $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Dans un précédent travail [8], les valeurs des fractions molaires x pour les deux solutions solides avaient été prises égales à 0,3 et 0,5 après mesure par diffraction de rayons X. Les présentes valeurs résultent d'une analyse à la sonde électronique. De plus, des échantillons nouveaux de $\text{Pb}_{0,72}\text{Sn}_{0,28}\text{Te}$ ont été élaborés afin de permettre une meilleure définition de la courbe expérimentale.

Récemment, Melngailis et coll. [12] ont évalué le coefficient d'anisotropie de BV_1 dans les alliages $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ riches en PbTe ($x \leq 0,315$). Compte tenu des concentrations en porteurs dans les échantillons de ces auteurs, on peut considérer que les valeurs publiées sont proches de celles du coefficient en bord de bande $K_n = m_{in}/m_{tn}$. Pour tous ces échantillons, m_i/m_t a une valeur voisine de 10, et il ne semble pas que l'anisotropie varie avec x . D'autre part, notons que de faibles variations de K_n autour d'une valeur moyenne n'ont pas une grande influence sur le résultat du calcul. Nous avons adopté pour K_n la valeur 10 et pris pour certains autres paramètres les valeurs suivantes :

$$N_{V1} = 4 [12]; \quad N_{V2} = 12 [13]; \quad r_2 = 1; \quad u = 1.$$

Les valeurs de E_G sont tirées des résultats déjà connus [14], [15]. Nous avons choisi pour m_{dn1} des valeurs légèrement inférieures à celles que le modèle parabolique permet de calculer [1]. Le meilleur accord des courbes calculées avec les résultats expérimentaux est obtenu pour les valeurs suivantes des paramètres.

	E_G	E_V	m_{dn1}	m_{dn2}	r
$\text{Pb}_{0,72}\text{Sn}_{0,28}\text{Te}$	0,17	0,18	0,18 m_0	1,9 m_0	0,6
$\text{Pb}_{0,53}\text{Sn}_{0,47}\text{Te}$	0,1	0,25	0,15 m_0	1,7 m_0	0,5

Les courbes calculées sont représentées figure 1. Pour comparaison nous avons fait figurer les courbes calculées, pour les mêmes valeurs des paramètres, d'après le modèle initial de Rogers.

Les valeurs de E_G et E_V à 300 °K pour les deux alliages étudiés, ainsi que les données similaires de

la littérature pour d'autres solutions, sont indiquées figure 2. Les écarts d'énergie entre les bords de la bande de conduction et des bandes de valence sont donnés pour les alliages riches en Pb , par rapport au bord de la bande BV_1 , lequel, suivant le modèle d'inversion des bandes [14] devient pour les alliages riches en Sn , le bord de la bande de conduction. En prenant pour PbTe la valeur $E_V = 0,05 \text{ eV}$ et pour SnTe une valeur de E_V proche de 0,3 eV (voir réf. [5]), ces résultats permettent d'envisager une variation approximativement linéaire avec x , de l'écart d'éner-

FIG. 1. — Variation du pouvoir thermoélectrique à 300 °K en fonction de la concentration apparente en porteurs dans $\text{Pb}_{0,72}\text{Sn}_{0,28}\text{Te}$ (O) et $\text{Pb}_{0,53}\text{Sn}_{0,47}\text{Te}$ (Δ). Les courbes correspondent aux valeurs calculées selon le présent modèle (—) et selon le modèle original de Rogers (----) pour les mêmes valeurs des paramètres.

FIG. 2. — Variation à 300 °K de la bande interdite E_G (—) et variation suggérée de l'écart E_V d'énergie entre les deux bandes de valence (----) dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, en fonction de la fraction molaire x (● : voir références dans [14]; ■ : voir références dans [5]; 0, ∇ : présent travail).

gie entre BV_2 et l'axe de référence pour les énergies. Ceci est corroboré par une étude récente de la structure de bande dans le système $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [16].

Remerciements. — Je remercie Messieurs H. J. Albany et R. S. Allgaier pour d'utiles discussions et correspondance.

Bibliographie

- [1] EFIMOVA (B. A.) et KOLOMOETZ (L. A.), *Fiz. Tverd. Tela*, 1965, **7**, 424.
- [2] TAUBER (R. N.) et CADOFF (I. B.), *J. Appl. Phys.*, 1967, **38**, 3714.
- [3] OCIO (M.) et ALBANY (H. J.), *Phys. Letters*, 1968, **27A**, 72.
- [4] Colloque Intern. sur les composés IV-VI, Gif-sur-Yvette, 1968, *J. Physique*, 1968, **29**, C 4.
- [5] ROGERS (L. M.), *Brit. J. Appl. Phys.*, 1968, **1**, 845.
- [6] ROGERS (L. M.), *Brit. J. Appl. Phys.*, 1967, **8**, 1227.
- [7] COHEN (M. H.), *Phys. Rev.*, 1961, **121**, 387.
- [8] OCIO (M.) et ALBANY (H. J.), *Phys. Letters*, 1969, **30A**, 169.
- [9] ZIMAN (J. M.), *Electrons and Phonons* (Oxford University Press, London, 1960).
- [10] KOLDZIEJCZACK (J.) et ZUKOTYNSKI (S.), *Phys. Stat. Solidi*, 1964, **5**, 145.
- [11] BURKE (J. R.), Jr., HOUSTON (B.), SAVAGE (H. T.), BABISKIN (J.), SIEBENMANN (P. G.), International Conference on the Physics of Semiconductors, Kyoto 1966, *J. Phys. Soc. of Japan*, 1966, **21**, Suppl.
- [12] MELNGAILIS (J.), HARMAN (T. C.), MAVROIDES (J. G.), DIMMOCK (J. O.), *Phys. Rev.*, 1971, **B3**, 370.
- [13] CROCKER (A. T.) et ROGERS (L. M.), Colloque International sur les composés IV-VI, Gif-sur-Yvette 1968, *J. Physique*, 1968, **29**, C4.
- [14] DIMMOCK (J. O.), MELNGAILIS (I.), STRAUSS (A. J.), *Phys. Rev. Letters*, 1966, **16**, 1193.
- [15] DIXON (J. R.) et BIS (R. F.), *Phys. Rev.*, 1968, **176**, 942.
- [16] ALLGAIER (R. S.) et HOUSTON (B.) *Phys. Rev.*, 1972, **5**, 2186.