

## РОЗРАХУНОК ТА ШЛЯХИ ОПТИМІЗАЦІЇ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СПОЛУК IV-VI (ОГЛЯД)

**Р. О. Дзумедзей**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника;  
76018, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57;  
e-mail: [kepa@nashemisto.if.ua](mailto:kepa@nashemisto.if.ua)*

*Проведено детальний аналіз методів розрахунку термоелектричних параметрів. Встановлено температурні діапазони домінування різних типів розсіювання в чистих кристалах сполук IV-VI (PbS, PbSe, PbTe). Здійснено теоретичний розрахунок термоелектричних параметрів: рухливості  $\mu$ , термо-е.р.с.  $\alpha$ , питомої електропровідності  $\sigma$ , теплопровідності  $\chi$ , термоелектричної потужності  $\alpha^2\sigma$ , добротності  $Z$ , безрозмірної добротності  $ZT$ . Особлива увага звернена на шляхи оптимізації основних термоелектричних параметрів матеріалу для їх прогнозованого використання.*

**Ключові слова:** *рухливість, питома електропровідність, коефіцієнт термо-е.р.с., теплопровідність, термоелектрична потужність, термоелектрична добротність.*

### **Зміст**

#### Вступ

#### 1. Технологія

#### 2. Теорія

#### 3. Результати розрахунків термоелектричних параметрів

##### 3.1. Електропровідність халькогенідів свинцю n-типу провідності.

##### 3.2. Концентраційні залежності коефіцієнта термо-е.р.с.

##### 3.3. Розрахунок ґраткової та електронної складових коефіцієнта теплопровідності

#### 4. Оптимізація

#### Висновки

#### Література

### **Вступ**

Халькогеніди свинцю, в основному телурид свинцю і тверді розчини на його основі, зарекомендували себе ефективними промисловими матеріалами для термоелектрики [1-7]. Високі термоелектричні характеристики халькогенідів свинцю спричинені їх специфічними характеристиками: багатоеліпсоїдальний характер енергетичного спектра ( $N=4$ ), низькі значення теплопровідності ґратки ( $\sim 2,09 \cdot 10^{-2}$  Вт/см $\cdot$ К при

порівняно високій рухливості носіїв  $\sim 1000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ). Низькі значення  $\chi_p$  значною мірою визначаються великою масою атомів, які утворюють ці сполуки, а відносно високим значенням рухливості сприяє мала величина ефективної маси носіїв і переважаюча роль ковалентної складової в зв'язках.

Сприятливим фактором для термоелектричної добротності халькогенідів свинцю є також велике значення діелектричної проникності  $\epsilon_0$ . Завдяки цьому відбувається суттєве зменшення поперечного перерізу розсіювання електричних заряджених домішкових центрів і мале розсіювання на йонізованих домішках [7]. Ця обставина особливо суттєва для визначення добротності термогенераторних матеріалів, в яких оптимальна концентрація носіїв значно переважає  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Як показує порівняння властивостей халькогенідів свинцю, при  $T=300 \text{ К}$  різниця в їх термоелектричних властивостях в основному визначається співвідношенням рухливості носіїв і теплопровідності ґратки. Найбільш сприятливим це співвідношення є у випадку телуриду свинцю n-типу, який володіє більшою, порівняно з іншими халькогенідами свинцю, рухливістю носіїв [2,7-9].

В області більш високих температур стає суттєвим ще один фундаментальний параметр матеріалу – ширина забороненої зони, яка визначає початок власної провідності.

Поява носіїв протилежного знаку призводить до різкого падіння  $Z$  через зменшення термо-е.р.с. і до росту теплопровідності за рахунок біполярної дифузії носіїв. Збільшення ширини забороненої зони з температурою сповільнює початок власної провідності, сприяючи досягненню більш високих значень  $Z_{\text{max}}$ ; по ширині забороненої зони телурид свинцю займає друге місце після сульфїду свинцю, але володіє найбільш високим значенням  $\mu/\chi_p$ . Сукупність цих факторів робить телурид свинцю найбільш перспективним серед халькогенідів свинцю.

Крім того, телурид свинцю вважається модельним матеріалом для науковців. Модельні матеріали – найбільш складні для вивчення, оскільки для них необхідно враховувати повний спектр різноманітних властивостей, якими у випадку більшості інших матеріалів просто нехтують за звичайних умов. Тому загальні підходи, які використовують для таких матеріалів, легко можна перенести на довільні інші сполуки. Детальні дослідження модельного матеріалу дає можливість створювати теоретичні моделі з метою пошуку матеріалів із наперед заданими властивостями чи оптимізувати параметри уже відомих матеріалів.

Відомо, що ефективність роботи термоелектричних перетворювачів енергії визначається термоелектричною добротністю використаних в них матеріалів [2,7,10]. Згідно сучасних уявлень, термоелектрична добротність матеріалів визначається величиною [10]:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\chi}. \quad (1)$$

Основний термоелектричний матеріал (високі значення  $Z$ ) має проводити електрику як метал (велика питома електропровідність  $\sigma$ ), а тепло – як діелектрик (мала теплопровідність  $\chi$ ).

Більшість теоретичних робіт, присвячених вивченню зонної структури [7,11-14], дослідженню транспортних характеристик [7,15-18] акцентували увагу саме на телуриді свинцю, як модельному матеріалі та його властивостях у діапазоні температур (4,2-300) К. Прикладне ж значення для термоелектрики PbTe отримав в області середніх температур (450-800) К [3,8,19]. Широкий спектр досліджень виконувався і продовжується на даний час у Фізико-хімічному інституті Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Результати цих досліджень відображені у роботах [2,3,20-22].

Метою даного огляду є вибір кінцевої моделі розрахунку термоелектричних характеристик халькогенідів свинцю PbS, PbSe, PbTe n-типу провідності для температур (4,2-300) К та визначення шляхів їх подальшої оптимізації на основі аналізу існуючих даних та отриманих теоретичних і експериментальних результатів.

### 1. Технологія

Кристали бездомішкового телуриду свинцю отримували прямим сплавленням вихідних компонентів (свинець марки С-000, телур Т-В4) у графітизованих кварцових ампулах, відкачаних до тиску  $\sim 10^{-2}$  Па. Синтез та вирощування сплавів проводили в ампулах діаметром до 13 мм і довжиною 13-17 см, виготовлених із високо чистого кварцу. Кінець ампули мав форму капіляра для збільшення ймовірності росту лише одного центра кристалізації [23]. Ампули промивали сумішшю HF:HNO<sub>3</sub> (1:2) протягом 30 хв та дистильованою водою протягом 1 години [24], пропарювались у парах бідистилята 15-20 хв та сушилися без доступу повітря при 150-200<sup>0</sup>С.

У приготуванні таким чином ампулу завантажували вихідні компоненти (загрузочна маса 40-60 г, об'єм  $\sim 2/3$  об'єму ампули). Зважування проводили на аналітичних терезах ВЛР-200 з точністю до  $5 \cdot 10^{-5}$  г. Далі ампулу відкачували до  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  мм.рт.ст., запаювали і поміщали у піч, температура якої повільно (для попередження вибуху S, Se чи Te) піднімалась на 40-60 градусів вище температури солідуса (до 960-1150<sup>0</sup>С, залежно до складу вихідної речовини). Синтез зразків проводили протягом 6 годин із застосуванням вібраційного перемішування.

Великі монокристали телуриду свинцю довжиною 7 см і діаметром 1 см були отримані методом Бріджмена в графітизованих кварцових ампулах із кульковим кінчиком. Кристали вирощували за швидкості опускання ампули 1,25 см/год і градієнті температури в області кристалізації 80 К/см. Переважаючий напрямок росту збігався з напрямком

<110>. Для виявлення дислокацій використовувався щавник такого складу: H<sub>2</sub>O (10 мл)+NaOH (5 г)+I<sub>2</sub>(0,2 г) [25]. Монокристали сколювали в рідкому азоті по площинах (100), і свіжосколоту поверхню щавили протягом 1,5-2 хв при 391-395 К. Густина дислокацій у кристалах р-типу, близьких до стехіометричного складу, складала 3·10<sup>7</sup> м<sup>-2</sup>.

Зразки для холлівських вимірювань вирізали із литих зразків за допомогою електроіскрової установки. Для видалення пошкодженого шару, який утворювався на поверхні зразків під час різання, їх поверхню обробляли електрохімічним травленням в розчині KOH+C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O+H<sub>2</sub>O при температурі ~25<sup>0</sup>С. Час травлення в розчині складав 20-25 с при густині струму 0,5 А/м2. Електричні контакти наносили сплавом масового складу %: 57(Vi)+43(Sn) за допомогою флюсу ZnCl<sub>2</sub>+NH<sub>4</sub>Cl+NiCl<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O [23].

## 2. Теорія

Розв'язання кінетичного рівняння Больцмана загалом є складною задачею, яка, проте, значно спрощується введенням часу релаксації: коли відхилення розподілу носіїв заряду від рівноважного стану мале, можна вважати, що швидкість зміни функції розподілу внаслідок співударів пропорційна величині відхилення функції від рівноваги, тобто пропорційна  $f - f_0$  [26]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{СТ} = -\frac{f - f_0}{\tau(k)}, \quad (2)$$

де  $1/\tau(k)$  – коефіцієнт пропорційності, який залежить від хвильового вектора  $k$ , а  $\tau(k)$  – і є часом релаксації.

Дослідження механізмів розсіювання носіїв заряду зручно проводити на величинах, які можна виміряти експериментально. Найбільш зручною у такому випадку є рухливість носіїв заряду  $\mu$ , оскільки, з одного боку її легко виміряти, а, з іншого, теоретичний розрахунок рухливості здійснюють через чутливий до механізмів розсіювання час релаксації [15]:

$$\mu_H = e \left\langle \left[ \tau(\varepsilon) / m_0(\varepsilon) \right]^2 \right\rangle / \left\langle \tau(\varepsilon) / m_0(\varepsilon) \right\rangle, \quad (3)$$

тут кутові дужки визначають усереднення:

$$\langle A(\varepsilon) \rangle = \int_0^\infty (-\partial f_0 / \partial \varepsilon) k^3(\varepsilon) A(\varepsilon) d\varepsilon / \int_0^\infty (-\partial f_0 / \partial \varepsilon) k^3(\varepsilon) d\varepsilon,$$

$f_0(\varepsilon)$  – функція розподілу Фермі-Дірака,  $\tau$  – сумарний час релаксації, який враховує дію всіх механізмів розсіювання носіїв струму у халькогенідах свинцю n-типу провідності і обчислюється згідно з правилом Маттісена:

$$\tau = \sum_i \frac{1}{\tau_i}, \quad (4)$$

де  $\tau_i$  – час релаксації  $i$ -ого механізму розсіювання.

Із чисельних досліджень випливає, що основними механізмами розсіювання у кристалах халькогенідів свинцю є розсіювання на: кулонівському потенціалі вакансій (КЛПВ), короткодіючому потенціалі вакансій (КРПВ), деформаційних потенціалах акустичних (ДПАФ) та оптичних (ДПОФ) фононів, поляризаційному потенціалі оптичних фононів (ППОФ).

Вирази для часу релаксації, згідно яких проводились розрахунки в даній роботі, для різних механізмів розсіювання мають вигляд [7,15]:

а) КЛПВ:

$$\tau_C(x) = \frac{\varepsilon_0^2 (2m^*)^{1/2} (k_0 T)^{3/2}}{\pi (Ze^2)^2 N_v [\ln(1+\xi) - \xi / (1+\xi)]} \times \frac{(x + \beta x^2)^{3/2}}{(1 + 2\beta x)},$$

де  $\xi = (2kr_v)^2$ ,  $k$  – хвильовий вектор носія,  $r_v$  – радіус екранування потенціалу вакансії,  $N_v = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для  $n < 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  та  $N_v = n/2$  для  $n \geq 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ;

б) КРПВ:

$$\tau_v(x) = \frac{\tau_{0,v} (x + \beta x^2)^{-1/2}}{(1 + 2\beta x) [(1-A)^2 - B]},$$

де

$$\tau_{0,v} = \pi \cdot \hbar^4 / m^* (2m^* k_0 T)^{1/2} U_{VC}^2 N_v,$$

$$A = \beta x (1 - K) / (1 + 2\beta x),$$

$$B = 8\beta x (1 + \beta x) K / 3(1 + 2\beta x)^2;$$

в) ДПАФ: час релаксації при розсіюванні на цьому потенціалі обчислюється за формулою із попереднього пункту, в якій слід прийняти індекс  $v=a$  та переписати вираз для  $\tau_{0,a}$  наступним чином:

$$\tau_{0,a} = 2\pi \hbar^4 C_1 / E_{oc}^2 (2m^* k_0 T)^{3/2};$$

г) ДПОФ:

$$\tau_D = \frac{\tau_{0,D} (x + \beta x^2)^{-0.5}}{(1 + 2\beta x) [(1-A)^2 - B]},$$

де

$$\tau_{0,D} = 2\hbar^2 a^2 \rho (\hbar \omega_0)^2 / \pi (2m_n k_0 T)^{3/2} E_{0C}^2;$$

д) ППОФ:

$$\tau_{opt}^{-1} = \frac{2^{1/2} e^2 k_0 T m_{dl}^{*1/2}}{\hbar^2 \varepsilon^{1/2}} \left( \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1} \right) \frac{1 + (2\varepsilon / \varepsilon_G)}{[1 + (\varepsilon / \varepsilon_G)]^{1/2}} \times$$

$$\times \left\{ \left[ 1 - \delta_\infty \ln(1 + \delta_\infty^{-1}) \right] - \frac{2\varepsilon(\varepsilon_G + \varepsilon)}{(\varepsilon_G + \varepsilon)^2} \left[ 1 - 2\delta_\infty + 2\delta_\infty^2 \ln(1 + \delta_\infty^2) \right] \right\};$$

У виразах із пунктів а-д  $\epsilon_0$  – статична діелектрична проникність;  $U_{vc}$  – короткодіючий потенціал вакансії;  $E_{ac}$  – деформаційний потенціал вакансії;  $C_1$  – комбінація констант;  $K=1,5$  – відношення короткодіючих потенціалів вакансій для зони провідності і валентної зони та деформаційних потенціалів для цих зон;  $x$  – приведена енергія носіїв,  $\beta$  – параметр енергетичної зони,  $e_0$  та  $\epsilon_\infty$  – статична і високочастотна діелектричні постійні,  $T$  – температура,  $\hbar$  – постійна Планка,  $k_0$  – постійна Больцмана,  $e$  – заряд вільного електрона,  $\rho$  – густина,  $a$  – постійна ґратки,  $\omega_0$  – частота оптичного фонону,  $\delta_\infty = (2kr_\infty)^{-2}$ ,  $r_\infty$  – радіус екранування оптичних фононів носіями.

На рис.1-3 наведено розрахункові криві для різних механізмів розсіювання носіїв заряду у кристалах халькогенідів свинцю при 4,2 К, 77 К та 300 К. Як видно, результати добре узгоджуються із експериментальними даними і не суперечать відомим результатам [7,17,19].

Однак, варто відмітити, що для кристалів сульфїду та селенїду свинцю при 4,2 К спостерігається більш сильне розсіювання на вакансіях, ніж це має місце у телуриді свинцю.

Розсіюванням на вакансіях при азотних температурах можна досить добре у якісному відношенні пояснити явища переносу в електронних кристалах халькогенідів свинцю, а від концентрацій  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  і вище – це розсіювання починає бути домінуючим. Дещо точнішим буде врахування взаємодії носіїв струму з фононами, яке домінує у більш широкому концентраційному діапазоні ( $10^{16} - 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

Розсіювання на потенціалах вакансій у домінуючому концентраційному діапазоні ( $8,5 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  для PbTe,  $5 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  для PbSe та  $2 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  для PbS,) проявляється через розсіювання носіїв струму на короткодіючому потенціалі вакансій. Екранований же кулонівський потенціал вакансій відіграє досить незначну роль в розсіюванні. Але несподівана картина спостерігається у сульфїді свинцю, де розсіювання на кулонівському потенціалі суттєве при концентраціях  $1 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Пояснити таку поведінку розсіювання електронів на кулонівському потенціалі вакансій можна пояснити малим значенням високочастотної діелектричної сталої  $\epsilon_0$ , яка дорівнює 18,4 для PbS, 25,2 для PbSe та 36,9 для PbTe. Відмінність у два рази між  $\epsilon_0$  у сульфїді та телуриді свинцю і спричинює необхідність врахування цього механізму розсіювання в першому із них.

При кімнатній температурі немає такого концентраційного діапазону, в якому б домінувало виключно розсіювання на вакансіях. Більше того, реалізація цього механізму розсіювання при  $T=300 \text{ К}$  в кристалах телуриду свинцю практично не впливає на явища переносу.

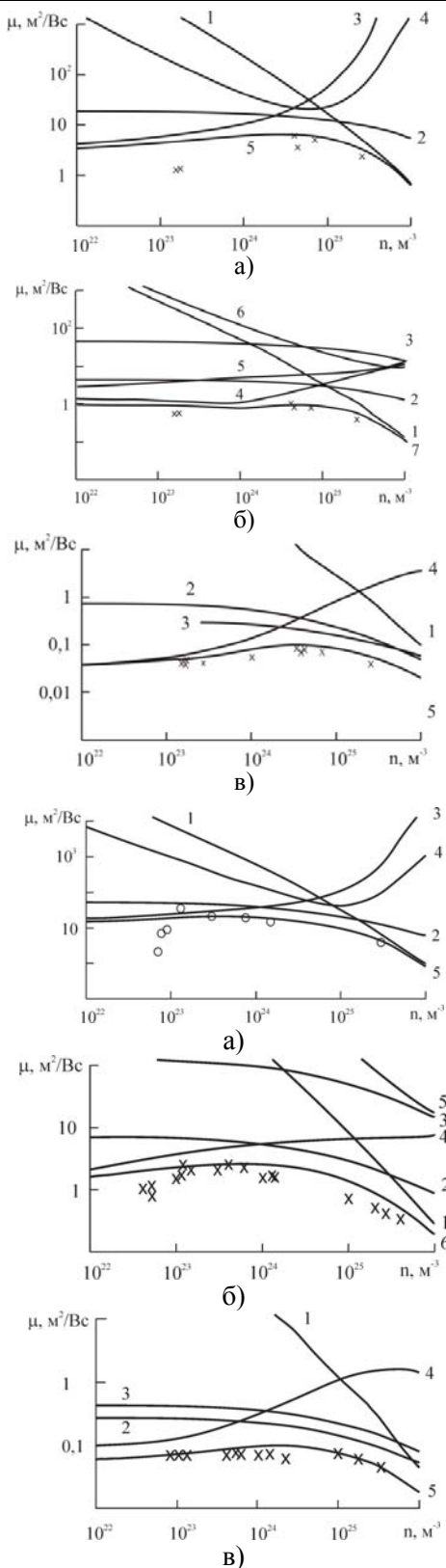


Рис.1. Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду кристалів PbS за температур 4,2 К (а), 77 К (б), 300 К (в) для різних механізмів розсіювання носіїв заряду: на кулонівському потенціалі вакансій (а – криві 3, 4, б – криві 5, 6), короткодіючому потенціалі вакансій (а, б, в – крива 1), акустичних фонах (а, б, в – крива 2), оптичних фонах (б, в – крива 3, 4) та для сумарного розсіювання (а, в – крива 5, б – крива 7)

Рис. 2. Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду кристалів PbSe при температурах 4,2 К (а), 77 К (б), 300 К (в) для різних механізмів розсіювання носіїв заряду: на кулонівському потенціалі вакансій (а – криві 3, 4, б – крива 5), короткодіючому потенціалі вакансій (а, б, в – крива 1), акустичних фонах (а, б, в – крива 2), оптичних фонах (б, в – крива 3, 4) та для сумарного розсіювання (а, в – крива 5, б – крива 6)

Розсіювання ж на оптичних фонах, при цьому, найбільш суттєве у кристалах PbS та PbTe і значно слабше у селеніді свинцю, що свідчить про сильну залежність розсіювання на оптичних фонах від ширини забороненої зони  $\epsilon_G$ :  $\epsilon_G(\text{PbSe}) < \epsilon_G(\text{PbTe}) < \epsilon_G(\text{PbS})$ , та сильну непараболічність енергетичних зон.

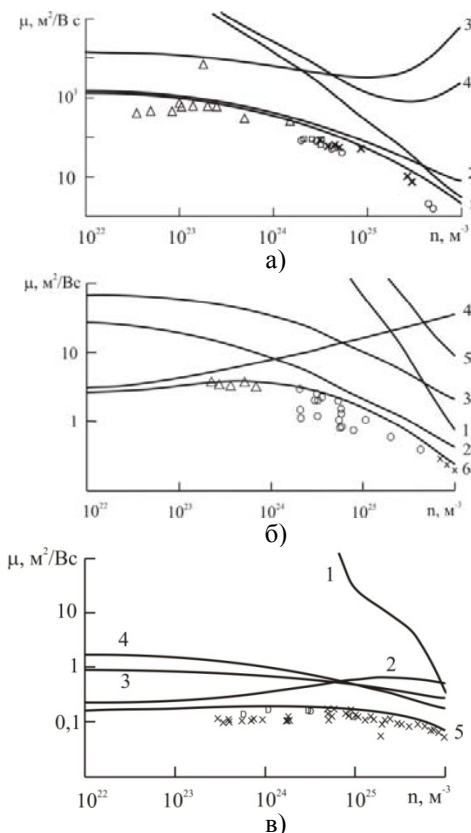


Рис.3. Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду кристалів PbTe при температурах 4,2 К (а), 77 К (б), 300 К (в) для різних механізмів розсіювання носіїв заряду: на кулонівському потенціалі вакансій (а – криві 3, 4, б – крива 5), короткодіючому потенціалі вакансій (а, б, в – крива 1), акустичних фонах (а, б, в – крива 2), оптичних фонах (б, в – крива 3, 4) та для сумарного розсіювання (а, в – крива 5, б – крива 6)

Навпаки, розсіювання на акустичних фонах більш сильно проявляється у кристалах PbSe, тоді як у сульфіді та телуридї свинцю цей механізм є домінуючим у вужчій області концентрацій. Така особливість реалізації цього механізму розсіювання свідчить про те, що розсіювання на акустичних фонах, на противагу розсіюванню на оптичних фонах, суттєвіше в кристалах із більшою шириною забороненої зони. Але слід зазначити, що впливи розсіювання на акустичних та на оптичних фонах є співмірними і їх внесок у сумарне розсіювання суттєвий у цілому розглядуваному концентраційному діапазоні при 300 К для всіх кристалів халькогенідів свинцю, причому, розсіювання на акустичних фонах є єдиним видом розсіювання, яким більшою чи меншою мірою можна якісно описати явища переносу в температурному діапазоні 4,2-300 К та в області концентрацій  $10^{16}$ - $10^{20}$   $\text{см}^{-3}$  для кристалів PbTe, PbSe та PbS n-типу провідності.



Проведені розрахунки дали можливість встановити концентраційні границі реалізації та домінування кожного із розглянутих механізмів розсіювання носіїв струму, порівнюючи експериментальні та теоретичні значення рухливості носіїв струму. Однак, існують механізми розсіювання, які не проявляються при аналізі даних щодо рухливості. Так, розрахунок термо-е.р.с. вказав на необхідність суттєвого доповнення проведеного вище аналізу.

Електрон-електронні зіткнення враховувались через розрахунок коефіцієнта термо-е.р.с. Для цього необхідно було визначити значення параметра розсіювання  $r_\alpha$ .

Згідно [15] відношення параметрів розсіювання, визначених із рухливості та термо-е.р.с., дорівнює

$$\frac{r_\alpha}{r_\mu} = \frac{L}{L_0}. \quad (5)$$

Параметр розсіювання  $r_\mu = -\partial \ln \tau / \partial \ln \varepsilon$ ,  $L$  – число Лоренца, універсальна стала  $L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2$  – число Лоренца у законі Відемана-Франца. А відношення  $\frac{L}{L_0}$  знаходиться із виразу

$$\frac{L}{L_0} = \left(1 + \frac{W_{ee}}{W_0}\right)^{-1}. \quad (6)$$

Величину теплового опору  $\frac{W_{ee}}{W_0}$  обчислювали згідно [21]

$$\frac{W_{ee}}{W_0} = \frac{2\pi^4 e^3 (k_0 T)^2 (k_F r_e) \mu n}{\varepsilon_\infty^2 \hbar^3 k_F^3 v_F^4} B \left[ (2k_F r_e)^{-1} \right].$$

Тут  $k_F = \left(\frac{3\pi^2 n}{N}\right)^{1/2}$  – середній квазіімпульс на рівні Фермі;

$$v_F = \left[ \frac{\varepsilon_F \left(1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_G}\right)}{m_o^* \left(1 + \frac{2\varepsilon}{\varepsilon_G}\right)^2} \right]^{1/2} \quad \text{– швидкість, що відповідає цьому квазіімпульсу;}$$

$$r_e = \left[ \frac{\varepsilon_\infty}{4\pi e^2 \rho(\varepsilon_F)} \right]^{1/2} \quad \text{– радіус екранування; } N \text{ – число еліпсоїдів;}$$

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2} m_d^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \left(1 + \frac{2\varepsilon}{\varepsilon_G}\right) \sqrt{\varepsilon} \quad \text{– густина станів;}$$

$$B(z) = (1+z^2) \left(1 - \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} z + \frac{2}{\pi} \frac{z}{1+z^2}\right) - \frac{4}{\pi} \frac{z^3}{1+z^2}.$$

Функція  $B(z)$  близька до одиниці при умові  $(2k_F r_e)^{-1} \ll 1$ , яка з

достатньою точністю виконується у розглянутих матеріалах.

Із (5) був отриманий параметр розсіювання, що відповідає електрон-електронним зіткненням:  $r_{\alpha} = 0,8$  [27].

Аналогічні розрахунки по обчисленню внеску міжелектронних зіткнень проводились при температурах 4,2 та 300 К, але відхилення числа Лоренца від універсальної сталої  $L_0 = (\pi/3)(k_0/e^2)$  при цих температурах несуттєве:  $\frac{L}{L_0} = 0,998$  при 4,2 К та  $\frac{L}{L_0} = 0,993$  при 300 К. Звідси можна зробити висновок про можливість нехтування впливом електрон-електронних зіткнень при температурах, відмінних від азотної.

Детальні межі домінування окремих механізмів розсіювання (температурні та концентраційні) наведено у таблиці 1.

Таблиця 1. Концентраційні та температурні межі домінування різних механізмів розсіювання носіїв струму у кристалах халькогенідів свинцю

4,2 К	77 К	300 К
Кулонівський потенціал вакансій		
PbS		
$1 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{18}, 10^{18} - 10^{19}$	$1 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{17}$	–
PbSe		
$1 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{18}, 7 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{19}$	–	–
PbTe		
$1 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{17}$ (слабко)	–	–
Короткодіючий потенціал вакансій		
PbS		
$1 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20}$	$8 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20}$
PbSe		
$2 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20}$	$5 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20}$	$8 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20}$
PbTe		
$1 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20}$	$8,5 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20}$	$> 1 \cdot 10^{20}$
Поляризаційний потенціал оптичних фононів		
PbS		
–	$1 \cdot 10^{16} - 8 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{18}$
PbSe		
–	$1 \cdot 10^{16} - 8 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{16} - 6 \cdot 10^{17}$
PbTe		
–	$1 \cdot 10^{16} - 8,5 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{16} - 7 \cdot 10^{18}$
Деформаційний потенціал оптичних фононів		
PbS		
–	–	$5 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{20}$
PbSe		
–	–	$1 \cdot 10^{19} - 2,5 \cdot 10^{19}$

PbTe		
–	–	$8 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{20}$
Деформаційний потенціал акустичних фононів		
PbS		
$5 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{20}$	$5 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{20}$
PbSe		
$1 \cdot 10^{16} - 8 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{17} - 7 \cdot 10^{19}$	$6 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{20}$
PbTe		
$1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{20}$	$8 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{20}$	–
Електрон-електронне розсіювання		
PbS		
–	–	–
PbSe		
–	–	–
PbTe		
–	$1 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{20}$	–

### 3. Результати розрахунків термоелектричних параметрів

#### 3.1. Електропровідність халькогенідів свинцю *n*-типу провідності.

Питома електропровідність  $\sigma$  визначається із виразу [26]

$$\sigma = en\mu, \quad (7)$$

чи для виродженого випадку

$$\sigma = e^2 n\tau / 2m. \quad (8)$$

Як видно із (8), електропровідність пов'язана із часом релаксації  $\tau$ , а отже, повинна визначатися механізмом розсіювання носіїв струму.

Врахування складної структури енергетичних зон дає наступний вираз для коефіцієнта електропровідності при відсутності зовнішнього магнітного поля [26]

$$\sigma_0 = \sigma_{11}(0) = \frac{e^2}{3\pi^2} \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau(\varepsilon) \frac{k^3(\varepsilon)}{m(\varepsilon)} d\varepsilon. \quad (9)$$

У вираз (9) входять такі величини, як  $\tau(\varepsilon)$ ,  $k(\varepsilon)$  та  $m(\varepsilon)$ , які визначаються явним виглядом закону дисперсії та механізмами розсіювання носіїв струму. Їх у загальному вигляді можна переписати через співвідношення

$$k(\varepsilon) = \frac{(2m_n \varepsilon)^{1/2}}{\hbar} \left( 1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_G} \right)^{1/2},$$

$$m(\varepsilon) = m_n \left( 1 + \frac{2\varepsilon}{\varepsilon_G} \right),$$

для пружного розсіювання

$$\tau(\varepsilon) = \tau_{0r}(T) \left( \frac{\varepsilon}{k_0 T} \right)^{r-1/2} \frac{\left( 1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_G} \right)^{r-1/2}}{\left( 1 + \frac{2\varepsilon}{\varepsilon_G} \right)},$$

де  $r$  визначає розсіювання носіїв струму.

Врахування вищезгаданого дає вираз для розрахунку  $\sigma$  [26]:

$$\sigma_0 = \frac{e^2 (2m_n k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3 m_n} \tau_{0r}(T) \int_0^\infty \left( -\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) \frac{x^m (x + \beta x^2)^n dx}{(1 + 2\beta x)^k}, \quad (10)$$

де  $\beta = \frac{k_0 T}{\varepsilon_G}$  – параметр енергетичної зони,  $x = \frac{\varepsilon}{k_0 T}$  – приведена енергія,

$f_0 = \left[ 1 + e^{x-\eta} \right]^{-1}$ ,  $\eta = \frac{\varepsilon_F}{k_0 T}$ ,  $\varepsilon_F$  – енергія Фермі.

Розрахунок  $\sigma$  спрощується введенням так званих інтегралів Фермі, які протабульовані

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

Отримані таким чином співвідношення дають можливість проаналізувати вплив домінуючих видів розсіювання на провідність у кристалах PbS, PbSe, PbTe.

### 3.2. Концентраційні залежності коефіцієнта термо-е.р.с.

У загальному випадку для виродженого та неvirодженого напівпровідників можна записати наступні вирази для коефіцієнта термо-е.р.с. [28]:

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \left( r + \frac{3}{2} \right) \frac{k_0}{e} \frac{k_0 T}{\varepsilon_F}, \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{\langle \tau_0 x \rangle}{\langle \tau_0 \rangle} - \frac{\varepsilon_F}{k_0 T} \right), \quad (12)$$

де  $r$  – показник степеня у залежності часу релаксації від енергії,  $k_0$  – стала Больцмана, усереднення слід розуміти, як

$$\langle \alpha \rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \alpha(x) x^{3/2} e^{-x} dx.$$

Якщо у напівпровіднику існує кілька видів носіїв струму, то сумарну термо-е.р.с. визначають із виразу [25]:

$$\alpha = \sum_i \alpha_i \frac{\sigma_i}{\sigma}, \quad (13)$$

де  $\sigma$  – сумарна електропровідність,  $\alpha_i$  та  $\sigma_i$  – парціальні коефіцієнти термо-е.р.с. та електропровідності для  $i$ -ого типу носіїв струму. Так, для власного напівпровідника вираз (13) набуде вигляду

$$\alpha = \alpha_n \frac{\sigma_n}{\sigma} + \alpha_p \frac{\sigma_p}{\sigma}, \quad (14)$$

тут індекси  $n$  та  $r$  відповідають електронам та діркам.

Врахування складної зонної структури халькогенідів свинцю та використання моделі Кейна дає наступні вирази для термо-е.р.с. [28]:

$$\alpha = \frac{k_0 \pi^2}{e} \frac{2k_0 T m_0}{3 \hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} (r+1), \quad (15)$$

$$\alpha = -\frac{k_0 \pi^2}{e} \frac{2k_0 T m(\zeta)}{3 \hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} \left[ (r+1) - \frac{2\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3} m_0}{m^2(\zeta) \varepsilon_G} \right], \quad (16)$$

$r_\alpha$  – показник степеня в загальному виразі для часу релаксації, який визначається механізмом розсіювання;  $m_0$  – маса вільного електрона,  $m(\zeta)$  – маса електронів на рівні Фермі,  $n$  – концентрація вільних носіїв,  $\zeta$  – енергія Фермі;  $m(\zeta)$  визначається співвідношенням

$$m(\zeta) = m_0 \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{m_0 \varepsilon_G}}.$$

Вираз (15) відповідає врахуванню квадратичного закону дисперсії зі змінною ефективною масою, а (16), відповідно – неквадратичному закону дисперсії.

Для випадку, коли реалізуються різні механізми розсіювання носіїв одного знаку, сумарний вираз для коефіцієнта термо-е.р.с. обчислювали за формулою

$$\alpha = \sum_i \alpha_i,$$

$i$  – вказує на механізм розсіювання.

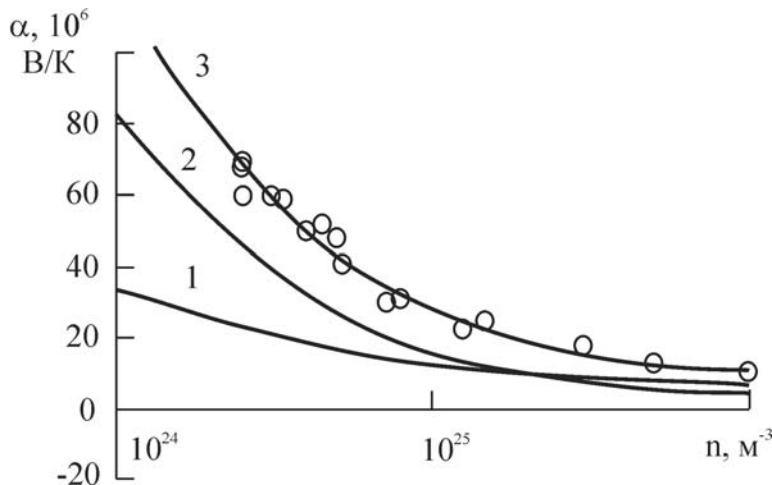


Рис.4. Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. від температури для кристалів  $n$ -PbTe при 77 К. 1 – міжелектронне розсіювання, 2 – сумарне врахування всіх видів розсіювання без електрон-електронної взаємодії, 3 – сумарне врахування всіх видів розсіювання з електрон-електронною взаємодією. Експеримент: а – наші дані, б – [7]

3.3. Розрахунок граткової та електронної складових коефіцієнта теплопровідності

Теплопровідність напівпровідників визначається різними механізмами переносу тепла [2,28-30]:

$$\chi = \chi_e + \chi_{гр} + \chi_{фт} + \chi_b, \tag{17}$$

тут  $\chi_e$  – електронна,  $\chi_{гр}$  – граткова,  $\chi_{фт}$  – фотонна і  $\chi_b$  – біполярна складові. Завдяки відносно малому значенню ширини забороненої зони РbТе внесок біполярної дифузії слід враховувати від 300-350 К, фотонна складова теплопровідності при досліджуваних температурах ще менша. Тому (17) можна переписати у вигляді

$$\chi = \chi_e + \chi_{гр} \tag{18}$$

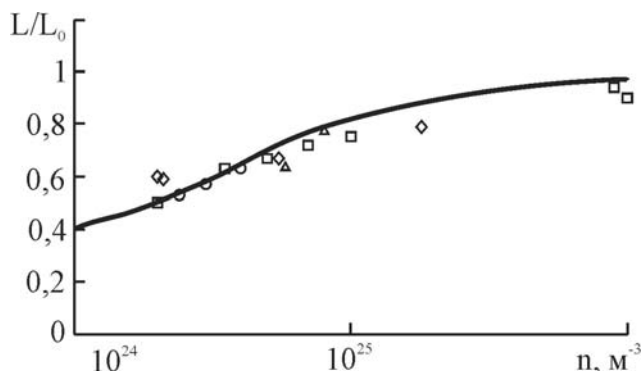


Рис.5. Відхилення числа Лоренца  $L$  від універсальної сталої  $L_0$  для кристалів n-RbTe при 77 К. Експериментальні значення згідно [7]

Вимірювання теплопровідності у сильному магнітному полі є простим та надійним способом розділення теплопровідності на граткову ( $\chi_{гр} = \chi_\infty$ ) та електронну ( $\chi_{ел} = \chi_0 - \chi_\infty$ , де  $\chi_0$  – повна теплопровідність, виміряна при відсутності магнітного поля).

Розрахунок електронної складової проводився згідно закону Відемана-Франца

$$\chi_e = L \sigma T,$$

де  $L$  – число Лоренца, яке для невідроджених напівпровідників визначається із виразу  $L = (r + 2)(k_0 / e)^2$ ,  $r$  – параметр розсіювання, який є показником степеня у залежності довжини вільного пробігу від енергії,  $k_0$  – стала Больцмана,  $e$  – заряд електрона,  $\sigma$  – коефіцієнт електропровідності,  $T$  – температура.

Граткову складову теплопровідності знаходили із виразу для коефіцієнта термо-е.р.с. [7]

$$\alpha = 2 \frac{k_0}{e} \left( 1 + \frac{\chi_e}{\chi_{гр}} \right). \tag{19}$$

Коефіцієнт термо-е.р.с. для випадку квадратичного і неквадратичного законів дисперсії визначали, відповідно, із виразів (15) (16).

Коефіцієнт електропровідності  $\sigma$  визначали із рухливості носіїв струму у наближенні часу релаксації.

Результати проведених розрахунків для кристалів халькогенідів свинцю n-типу провідності наведено на рис.6-7.

Побудовані теоретичні криві базуються на отриманих вище концентраційних залежностях коефіцієнтів електропровідності  $\sigma$  та термо-е.р.с.  $\alpha$  і враховують механізми розсіювання, які мають місце у досліджуваних кристалах.

#### 4. Оптимізація

Термоелектрична потужність  $\alpha^2\sigma$  є однією із найбільш важливих характеристик, які визначають придатність матеріалу для застосування його в термоелектриці.

Використання саме напівпровідникових матеріалів дозволяє в значній мірі керувати термоелектричними параметрами матеріалів і реалізувати умови при яких їх співвідношення сприяють збільшенню добротності  $ZT$  до максимальних значень.

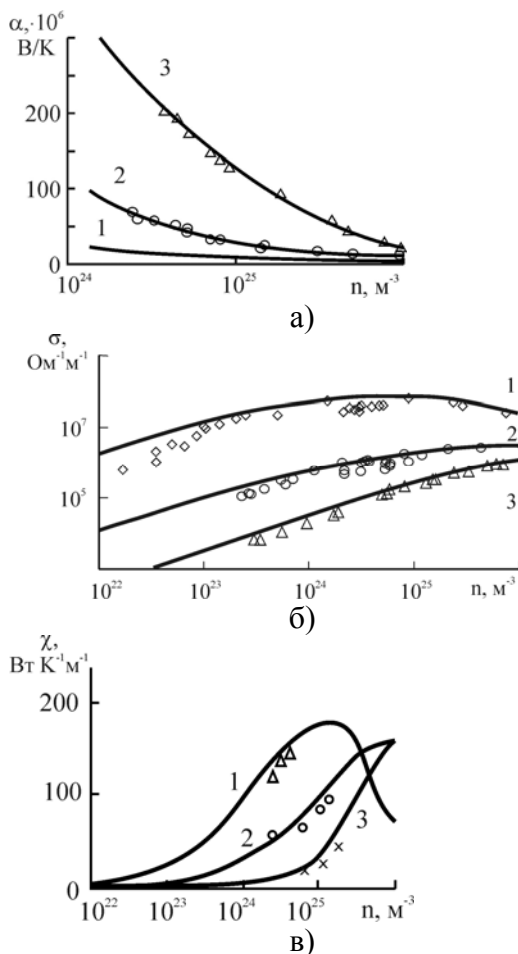


Рис.6. Концентраційні залежності коефіцієнтів термо-е.р.с. (а), питомої електропровідності (б) та теплопровідності (в) кристалів n-PbTe при температурах  $T, K$ : 4,2 – 1, 77 – 2, 300 – 3. Криві – розрахунок;  $\Delta$ ,  $\circ$ ,  $\times$  – експеримент [28]

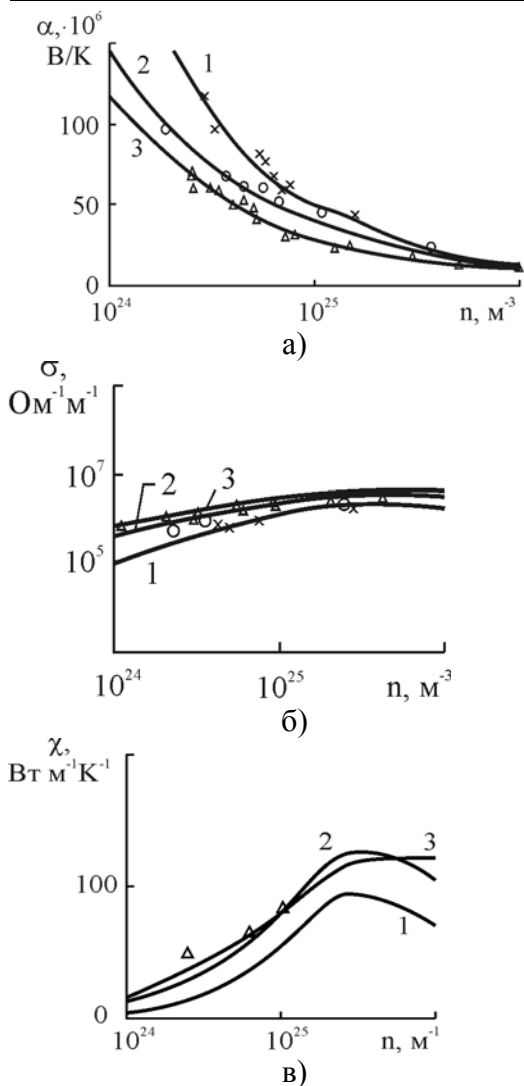


Рис.7. Концентраційні залежності коефіцієнтів термо-е.р.с. (а), питомої електропровідності (б) та теплопровідності (в) кристалів PbS (1), PbSe (2) та PbTe (3) n-типу провідності при температурі 77 К.  $\Delta$ , o, x – експеримент [30]

Оскільки, добротність  $Z$  має розмірність  $\text{K}^{-1}$ , часто використовують безрозмірну добротність  $ZT$ . Добротність  $ZT$  є стандартною мірою термоелектричної ефективності матеріалу.  $ZT$  безпосередньо пов'язана із ефективністю перетворення енергії  $\eta$ : вищі значення  $ZT$  призводять до більш ефективного перетворення енергії.

Добротність  $Z$  вказує на можливості визначення потенційно ефективних термоелектричних матеріалів. Зручною для практичного використання є безрозмірна добротність  $ZT$ , де  $T$  – температура. Для спрощеної теоретичної моделі, яка враховує параболічні зони та одну сферичну долину,  $ZT$  можна записати у вигляді [31]:

$$ZT = \frac{\left( \left( s + \frac{5}{2} \right) - \xi \right)^2}{\left( s + \frac{5}{2} \right) + (\beta \exp(\xi))^{-1}}, \quad (20)$$



де  $\beta$  визначається згідно виразу:

$$\beta = 5,74 \cdot 10^{-6} T^{3/2} \left( \frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \frac{\mu}{\lambda_L},$$

$\xi$  – енергії Фермі в одиницях  $k_B T$  ( $E_F/k_B T$ ),  $s$  – параметр розсіювання;  $m^*$ ,  $m_0$ ,  $\mu$ ,  $\lambda_L$ ,  $k_B$  – ефективна маса, маса вільного електрона, рухливість носіїв заряду, граткова складова теплопровідності та стала Больцмана, відповідно.  $\beta$  також використовують в якості індикатора ефективності термоелектричного матеріалу. При строгих теоретичних розрахунках  $Z$  набуває досить складної математичної форми, яка враховує еквівалентні долини, можливі міждолинні механізми розсіювання та розсіювання всередині самої долини, непараболічну природу енергетичних зон носіїв заряду, а також внески неосновних носіїв.

Таким чином, добрі термоелектричні матеріали володіють високим коефіцієнтом термоелектричної потужності ( $S^2\sigma$ ) та низькою теплопровідністю. Існуючі теоретичні дослідження та експериментальні результати показали, що деякі напівпровідники добре відповідають поставленим до термоелектричних матеріалів вимогам [32]. Недавні дослідження в термоелектриці були зосереджені, в основному, на оптимізації роботи цих термоелектричних матеріалів [19,33-36].

Теплопровідність ґратки можна зменшити без різкого пониження коефіцієнта термоелектричної потужності. Існує підхід, який полягає в збільшенні коефіцієнта потужності через регулювання густини електронних станів (DOS) з використанням низькорозмірних ефектів квантових обмежень у таких матеріалах, як надґратки квантових точок, нанонитки та квантові ями [14,37]. Сучасні дослідження показали, що завдяки включенню наночастинок у сплави на основі халькогенідів свинцю, можна суттєво понизити теплопровідність, що призводить до покращення ZT.

Як було показано вище,  $z = z(\mu, \beta, \tau)$ . З виразу видно, що при фіксованій температурі значеннями  $Z$  можна керувати шляхом зміни рівня хімічного потенціалу  $\beta$ , рухливості носіїв струму, ефективної маси і параметра розсіювання, який залежить від механізму розсіювання носіїв струму, а також значно збільшити безрозмірну термоелектричну добротність кристалічних напівпровідників, використовуючи для цього класичні методи створення оптимальних концентрацій носіїв струму та збільшення внеску фононного розсіювання. Промислове застосування знайшли матеріали на основі систем Bi-Te, Pb-Te, Ge-Si, у яких значення добротності ZT дещо нижчі, ніж отримані в лабораторіях.

Враховуючи наведені вище міркування, для розв'язання конкретних прикладних задач можна вибрати термоелектричний матеріал з оптимальними властивостями.

Для отримання високих значень термоелектричної добротності необхідні високі значення термо-е.р.с., питомої електропровідності та найнижчі значення коефіцієнта теплопровідності.

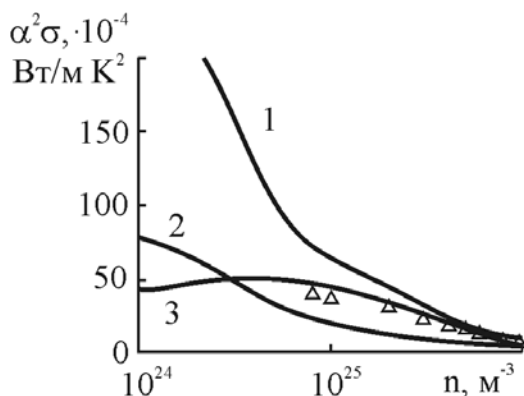


Рис.8. Термоелектрична потужність телуриду свинцю для 4,2 К (1), 77 К (2) та 300 К (3). Криві – розрахунок, точки – експеримент при 300 К

На перший погляд, така картина є дивною, адже відомо, що саме РbТе є затребуваним промисловим матеріалом. Тому тут слід звернути увагу на дві деталі. По перше, розглядуваний у статті температурний діапазон не є діапазоном промислового використання халькогенідів свинцю для термоелектрики. При вказаних температурах «термоелектричними» вважаються сполуки на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Солі свинцю для цих температур, окрім суто побудови теоретичної моделі, детально вивчали ще й з причини їх практичного використання за вказаних умов як активних елементів для пристроїв ІЧ-техніки [17]. А, по друге, телурид свинцю, як це впливає із отриманих даних (рис.8, табл.2), більш різко, у порівнянні із іншими халькогенідами свинцю, покращує свої термоелектричні властивості із ростом температури.

Аналогічним чином, змінюючи склад, можна регулювати концентрацію йонізованих вакансій, що дозволить збільшити чи зменшити, відповідно до потреб, ефективність розсіювання на вакансіях. Така ж ситуація виникає і при аналізі розсіювання вільних носіїв на коливаннях кристалічної ґратки.

Залежність різних коефіцієнтів від впливів механізмів розсіювання носіїв струму добре було видно на концентраційних залежностях рухливості (рис.3), електропровідності, термо-е.р.с., теплопровідності (рис.6), термоелектричної потужності (рис.8), добротності (табл.2). Зміна у значенні хоча б одного з переважаючих механізмів розсіювання призведе до суттєвої зміни всіх вище перелічених величин, а отже, властивості матеріалу при цьому будуть уже іншими.

Сучасні технології дають можливість плавно керувати властивостями напівпровідникових матеріалів. Тому детальний аналіз дозволяє вибором технологічних процесів (керуванням концентрацією вакансій, легуванням, створення твердих розчинів, тощо) створити матеріали із домінуванням наперед заданих видів розсіювання для їх прогнозованого використання у якості ефективних приладових структур електроніки.

Таблиця 2. Розраховані значення безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT$  для кристалів  $PbS$  ( $Se$ ,  $Te$ )

Концентрація, $M^{-3}$	Матеріал								
	PbS			PbSe			PbTe		
	Температура								
	4,2 К	77 К	300 К	4,2 К	77 К	300 К	4,2 К	77 К	300 К
$2,5 \cdot 10^{24}$	0,016	0,07	0,5	0,008	0,17	1,2	0,005	0,12	1,33
$5 \cdot 10^{24}$	0,007	0,02	0,07	0,004	0,08	0,83	0,003	0,045	0,7
$1 \cdot 10^{25}$	0,003	0,004	0,001	0,002	0,04	0,29	0,002	0,02	0,35
$2,5 \cdot 10^{25}$	0,003	0,0004	0,002	0,001	0,015	0,07	0,001	0,007	0,11

Збільшення  $Z$  можна досягти за рахунок збільшення відношення рухливості до теплопровідності. Збільшення  $\mu/\chi$  чи  $\sigma/\chi$  можна досягти введенням нейтральних домішок. При такому легуванні концентрація носіїв залишається незмінною, розсіювання фононів може зростати швидше, ніж розсіювання електронів, тому  $\sigma/\chi$  повинно зрости. Можна зменшити також коефіцієнт теплопровідності введенням йонізованих домішок; додаткове розсіювання фононів можна спостерігати при розсіюванні на різного типу інших дефектах ґратки (дислокаціях, вакансіях та ін.), тобто, при використанні полікристалічних матеріалів. Однак, найбільший ефект можна досягнути при введенні ізовалентних атомів заміщення. В цьому випадку утворюються ізоморфні тверді розчини, що не приводить до суттєвих змін спектру носіїв струму і рухливості, але через велику концентрацію ізовалентних атомів зростає розсіювання фононів і значно зменшується коефіцієнт теплопровідності. В твердих розчинах довжина вільного пробігу фононів може зменшитися до кількох міжатомних відстаней і теплопровідність відповідно зменшиться до теплопровідності аморфних речовин. Наприклад, для складу 50%  $PbTe$  - 50%  $PbSe$  вдалося зменшити теплопровідність порівняно з  $PbTe$  у 2,5 рази. Добротність таким способом можна збільшити в 1,5-2 рази [34].

Аналіз концентраційних залежностей термоелектричної потужності  $\alpha^2\sigma$  показує, що сульфід та селенід свинцю мають дещо схожий між собою концентраційний характер. Значення ж  $\alpha^2\sigma$  для  $n$ - $PbTe$  суттєво відрізняються як кількісно, так і якісно. Причому, може скластися враження, що із збільшенням температури серед всіх халькогенідів свинцю погіршуються параметри саме у телуриді свинцю. Однак, тут потрібно звернути увагу на те, що величини  $\alpha$  і  $\sigma$  взаємопов'язані між собою. А кінцева ефективність матеріалу для термоелектрики визначається значеннями добротності. Тому, окрім  $\alpha^2\sigma$  потрібно враховувати ще й коефіцієнт теплопровідності  $\chi$ . Взаємне врахування всіх цих трьох величин призводить до отримання досить складної сумарної залежності для добротності. Тобто, значення  $ZT$  не відповідає навіть якісно концентраційним змінам термоелектричної потужності. Так, наприклад, якщо криві, що описують зміну  $\alpha^2\sigma$  для  $PbSe$  та  $PbS$  майже співпадають, то враху-

вання ще й  $\chi$  призводить до того, що  $ZT$  для  $PbSe$  при температурі 77 К і вище, перевищує  $ZT$  для  $PbS$  більше, ніж вдвічі.

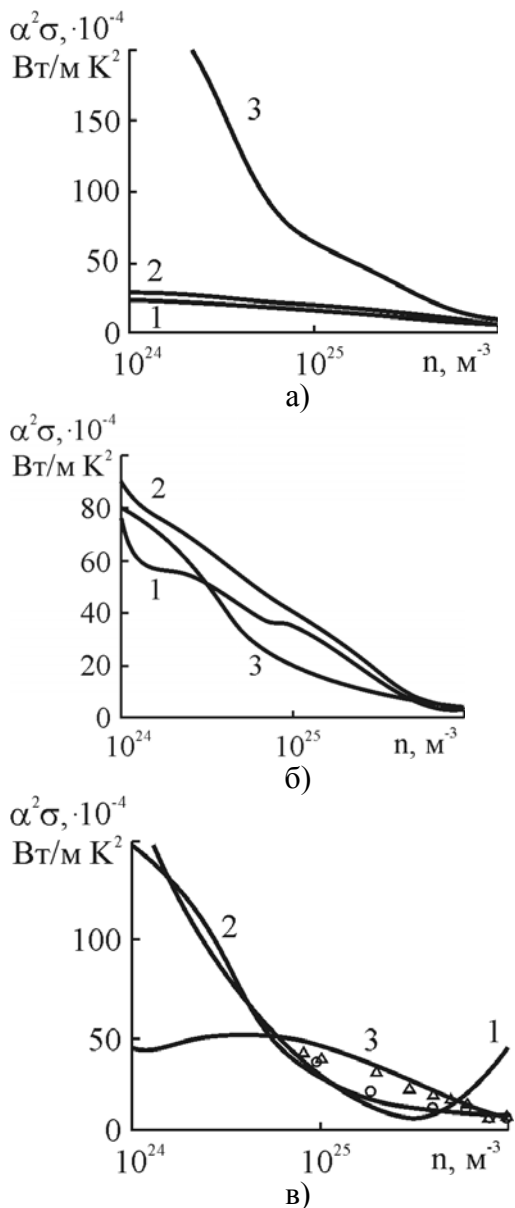


Рис.9. Концентраційні залежності коефіцієнта термоелектричної потужності кристалів  $PbS$  (1),  $PbSe$  (2) та  $PbTe$  (3) при температурах  $T$ , К: 4,2 (а), 77 (б), 300 (в). Криві – розрахунок; експеримент:  $\Delta$  –  $PbTe$ ,  $\circ$  –  $PbSe$

Навпаки,  $PbTe$ , який демонстрував найкращі значення  $\alpha^2 \sigma$  при 4,2 К, показав при цій температурі найнижчі значення добротності.

Аналіз табл. 2 вказує, що при 4,2 К найвищі значення  $ZT$  спостерігаються для кристалів  $PbS$ , при 77 К – для  $PbSe$  і при 300 К – для  $PbTe$ .

Як було вже відзначено вище, така ж закономірність спостерігається і при зміні діелектричної сталої цих сполук. Однак, навіть для якісного пояснення зміни  $ZT$  з температурою чи концентрацією носіїв не

можна обмежуватися лише одним характером зміни діелектричної сталої  $\epsilon_0$ . Потрібно використовувати комплексний підхід, який враховує і зміну  $\epsilon_0$ , і зміну ширини забороненої зони, і наявність певної концентрації вакансій (як іонізованих, так і нейтральних) тощо. Найбільш чітко і системно весь комплекс вказаних величин враховує аналіз механізмів розсіювання носіїв заряду, які сьогодні можна достатньо точно задавати технологічними умовами отримання.

Навпаки, PbTe, який демонстрував найкращі значення  $\alpha^2\sigma$  при 4,2 К, показав при цій температурі найнижчі значення добротності.

Аналіз табл. 2 вказує, що при 4,2 К найвищі значення ZT спостерігаються для кристалів PbS, при 77 К – для PbSe і при 300 К – для PbTe.

Як було вже відзначено вище, така ж закономірність спостерігається і при зміні діелектричної сталої цих сполук. Однак, навіть для якісного пояснення зміни ZT з температурою чи концентрацією носіїв не можна обмежуватися лише одним характером зміни діелектричної сталої  $\epsilon_0$ . Потрібно використовувати комплексний підхід, який враховує і зміну  $\epsilon_0$ , і зміну ширини забороненої зони, і наявність певної концентрації вакансій (як іонізованих, так і нейтральних) тощо. Найбільш чітко і системно весь комплекс вказаних величин враховує аналіз механізмів розсіювання носіїв заряду, які сьогодні можна достатньо точно задавати технологічними умовами отримання.

Як видно із рис.9 та табл.2, PbTe значно чіткіше демонструє стабільність та прогнозованість своїх параметрів. Цей висновок добре узгоджується із сучасними даними, про які йшлося у вступі до цієї статті.

### Висновки

1. Встановлені концентраційні та температурні межі домінування механізмів розсіювання носіїв заряду, які мають місце у халькогенідах свинцю: на кулонівському потенціалі вакансій, деформаційному потенціалі оптичних фононів, деформаційний потенціал акустичних фононів, поляризаційний потенціал оптичних фононів, а також міжелектронного розсіювання.

2. Виконано експериментальні дослідження коефіцієнтів явищ переносу (рухливість  $\mu$ , термо-е.р.с.  $\alpha$ , питома електропровідність  $\sigma$ , теплопровідність  $\chi$ , термоелектрична потужність  $\alpha^2\sigma$ , добротність  $Z$ , безрозмірна добротність  $ZT$ ) та здійснено їх теоретичний розрахунок з врахуванням домінуючих механізмів розсіювання носіїв струму в кристалах халькогенідів свинцю n-типу провідності.

3. Показано, що вибором переважаючого, або кількох механізмів, розсіювання можна оптимізувати основні термоелектричні параметри матеріалу для їх прогнозованого використання у приладових структурах.

*Література*

1. Handbook of Thermoelectrics / D.M. Rowe – 1995. – 701 p.
2. Фреїк Д.М. Физика и технология полупроводниковых пленок / Д.М.Фреїк, М.А.Галушак, Л.И.Межиловская – Львов: Изд-во Львовского университета, 1988. – 152 с.
3. Фреїк Д.М. Напівпровідникові тонкі плівки – сучасний стан (огляд) / Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, Л.І.Никируй // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. № 3. – С. 405-417.
4. Термоэлектричество в России: История и современное состояние / Л.П.Булат, Е.К.Иорданишвили, А.А.Пустовалов, М.И.Федоров // Термоэлектричество – 2009. №4. С.7-31
5. Technology of chalcogenide thermoelements Chapter 1. Structure and properties of materials / Journal of Thermoelectricity – 2000. – №3. – P. 29-44.
6. Дашевский З. Термоэлектричество в халькогенидах свинца (глава в книге «Физика и применение полупроводников IV-VI групп») / З.Дашевский. – Под ред. Д.Хохлова. Гордон & Брич, 2002.
7. Равич Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbTe, PbS. / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. –М.: Наука, 1968. – 384 с.
8. Lead Chalcogenides: Physics and Applications (Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices). – ed. by D.Khokhlov, Taylor & Francis, 2002. – 720 p.
9. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$  / Н.Х.Абрикосов, Л.Е.Шелимова. – М.: Наука, 1975. – 195 с.
10. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. / Л.И. Анатычук. – К.: Наукова думка, 1979. – 676 с.
11. Lopez-Otero A. The use of a phase diagram as a guide for the growth of PbTe films / A. Lopez-Otero // Appl. Phys. Lett. – 1975. – N8. – P. 470-472.
12. Dalven R. Energy-Gap Anomaly in the Semiconductor Sequence PbS, PbSe and PbTe / R. Dalven // Phys. Rev. B. – 1971. – № 10. – P. 3359-3367.
13. Волков Б.А. Электронная структура точечных дефектов в полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$  / Б.А.Волков, О.А.Панкратов // ЖЭТФ. – 1985. – № 1. – С. 280-293.
14. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States / J.P.Heremans, V.Jovovic, E.S.Toberer, A.Saramat, K.Kurosaki, A.Charoenphakdee, S.Yamanaka, G.J.Snyder. // Science. – 2008. – № 5888, P. 554-557.
15. Заячук Д.М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца / Д.М. Заячук // ФТП. – 1997. – № 2. – С. 217-220.
16. Заячук Д.М. Власні дефекти та електронні процеси в  $A^{IV}B^{VI}$  / Д.М.Заячук, В.А.Шендеровський // Укр. фіз. журн. – 1991. – № 11. – С. 1692-1713.

17. Особенности рассеяния носителей тока в узкощелевых полупроводниках / Ф.Ф.Сизов, Г.В.Лашкарев, М.В.Радченко, В.Б.Орлецкий, Е.Т.Григорович // ФТП. – 1976. – № 6. – С. 1801-1808.
18. Weak electron-phonon coupling contributing to high thermoelectric performance in n-type PbSe / H.Wang, Y.Pei, A.D.LaLonde, G.J.Snyder // Proceeding of the NAS of the USA. – 2012. – № 25. – P. 9705–9709.
19. Lead telluride alloy thermoelectrics / A.D.LaLonde, Yanzhong Pei, Heng Wang, and G.J.Snyder // Materials today. – 2011. – № 11. – P. 526–532.
20. Зонна структура, механізми розсіювання та кінетичні явища у кристалах n-PbTe / Д.М.Фреїк, М.О.Галушак, Л.І.Никируй, В.М.Кланічка, В.М.Шперун // УФЖ. – 2001. – № 4. – С. 499-502.
21. Влияние механизмов рассеяния и зонной структуры на термоэлектрические свойства монокристаллов халькогенидов свинца / Д.М.Фреик, Л.И.Никируй, В.М.Кланічка, В.М.Шперун, И.Петкович // Термоэлектричество. – 2001. – № 4. – С. 45-52.
22. Фреїк Д.М. Досягнення і проблеми термоелектрики 1. Історичні аспекти (Огляд) / Д.М.Фреїк, Л.І.Никируй, О.С.Криницький // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – № 2. – С. 297-318.
23. Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов / Ю.М.Таиров, В.Ф.Цветков. – М.: Высшая школа, 1983. – 271 с.
24. Zoutendyk Z.R. Diffusive-convective physical vapor transport of PbTe from a Te-rich solid source / Z.R.Zoutendyk, W.Akutagawa // J.Cryst. Growth. – 1982. – N. 2. – P. 245-253.
25. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н.Х.Абрикосов, В.Ф.Банкина, Л.В.Порецкая. – М.: Наука, 1975. – 219с.
26. Зеегер К. Физика полупроводников / К. Зеегер. – М.: Наука, 1977. – 615 с.
27. Електрон-електронне розсіювання носіїв у кристалах халькогенідів свинцю n-типу / Д.М.Фреїк, Л.І.Никируй, В.В.Нижникевич // Вісник Прикарпатського університету. Фізика. Математика. – 2001. – №. 2. – С. 71-78.
28. Термоелектричні властивості легованого телуриду свинцю PbTe:Bi(Sb) / Л.І.Никируй, Р.О.Дзумедзей, М.О.Галушак, Т.П.Гевак, Ю.В.Бандура // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – № 3. – С. 589-593.
29. Кроткус А. Электропроводность узкощелевых полупроводников / А.Кроткус, З.Добровольскис. – Вильнюс: Мокслас, 1988. – 174 с.
30. Теплопровідність легованих кристалів PbTe:Bi(Sb). Теоретичні основи та розрахунок / Л.І.Никируй, Р.О.Дзумедзей, Ю.В.Бандура, Т.П.Гевак, // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – № 4. – С. 882-887.
31. Шперун В.М. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів / В.М.Шперун, Д.М.Фреїк, Р.І.Запихляк. – Івано-Франк.: Плай, 2000. – 250 с.
32. Zheng J.-C. Recent advances on thermoelectric materials / J.-C.Zheng // *Front. Phys. China*. – 2008. – № 3. – P. 269–279.

33. Yan-Ling Pei Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe and PbS / Pei Yan-Ling, Liu Yong // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – № 40. – P. 514.
34. Qian Zhang Heavy Doping and Band Engineering by Potassium to Improve the Thermoelectric Figure of Merit in p-Type PbTe, PbSe and PbTe<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> / Zhang Qian, Cao Feng, Liu Weishu, Lukas Kevin, Yu Bo, Chen Shuo, Opeil Cyril, Broido David, Chen Gang, Ren Zhifeng // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – № 24. – P. 10031.
35. Steven N. Girard Analysis of Phase Separation in High Performance PbTe–PbS Thermoelectric Materials / N.Girard Steven, Schmidt-Rohr Klaus, C.Chasapis Thomas, Hatzikraniotis Euripides, B.Njelic, E.M.Levin, A.Rawal, M.Paraskevopoulos Konstantinos, G.Kanatzidis Mercuri // Advanced Functional Materials. – 2013. – № 3. – P. 23.
36. Heng Wang, Eugen Schechtel, Yanzhong Pei, G. Jeffrey Snyder, High Thermoelectric Efficiency of n-type PbS / Wang Heng, Schechtel Eugen, Pei Yanzhong, G. Jeffrey Snyder // Advanced Energy Materials. – 2013. – № 3. – P. 1.
37. Pei Yanzhong Combination of large nanostructures and complex band structure for high performance thermoelectric lead telluride / Yanzhong Pei, Nicholas A. Heinz, Aaron LaLonde, G. Jeffrey Snyder // Energy & Environmental Science. – 2011. – № 4. – P. 3640.

*Стаття надійшла до редакційної колегії 12.12.2012 р.*

*Рекомендовано до друку д.х.н., професором Фреїком Д.М.,  
д.ф.-м.н., професором Стасюком З.В. (м. Львів)*

## CALCULATION AND OPTIMIZATION THERMOELECTRIC PARAMETERS OF COMPOUNDS IV-VI (REVIEW)

**R. O. Dzumedzey**

*Vasyl Stefanyk Precarpatian National University;*

*76018, Ivano-Frankivs'k, Shevchenko str., 57;*

*e-mail: kepa@nashemisto.if.ua*

*Detailed analysis of methods for calculating thermoelectric parameters. Established temperature ranges dominance of different types of scattering in pure crystals of compounds IV-VI (PbS, PbSe, PbTe). The theoretical calculation of the thermoelectric parameters: mobility  $\mu$ , Seebeck coefficient  $\alpha$ , electrical conductivity  $\sigma$ , thermal conductivity  $\chi$ , thermoelectric power  $\alpha^2\sigma$ , figure of merit  $Z$ , dimensionless figure of merit  $ZT$ . Particular attention is paid to ways of optimizing the main parameters of the thermoelectric material for their projected use.*

**Key words:** *mobility, electrical conductivity, Seebeck coefficient, thermal conductivity, thermoelectric power, thermoelectric figure of merit.*