

Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей, О.М. Возняк, А.В. Лисак
**Оптимізація термоелектричної добротності кристалічних PbX
(X = S, Se, Te)**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, e-mail: freik@pu.if.ua*

Розраховано та проаналізовано значення термоелектричних параметрів кристалів халькогенідів свинцю n-типу провідності. Розглянуто ефективність термоелектричного матеріалу – безрозмірну добротність, визначено шляхи її оптимізації. Показано, що зміною технологічних факторів можна регулювати вид домінуючих механізмів розсіювання носіїв заряду, а отже, й підвищити результуюче значення добротності матеріалу.

Ключові слова: термоелектрична добротність, халькогеніди свинцю, механізми розсіювання носіїв заряду.

Стаття поступила до редакції 07.12.2012; прийнята до друку 15.03.2013.

Вступ

Халькогеніди свинцю, в основному телурид свинцю і тверді розчини на його основі, зарекомендували себе ефективними промисловими матеріалами для термоелектрики [1-6]. 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·К при порівняно високій рухливості носіїв ~ 1000 см²/В·с). Низькі значення χ_p в значній мірі 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 ϵ_0 . Завдяки цьому відбувається суттєве зменшення поперечного перерізу розсіювання електричних заряджених домішкових центрів і мале розсіювання на йонізованих домішках [6]. Ця обставина особливо суттєва для визначення добротності термогенераторних матеріалів, в яких оптимальна концентрація носіїв значно переважає 10^{19} см⁻³.

Як показує порівняння властивостей халькогенідів свинцю, при $T=300$ К різниця в їх термоелектричних властивостях в основному визначається співвідношенням рухливості носіїв і теплопровідності ґратки. Найбільш сприятливе це

співвідношення є у випадку телуриду свинцю n-типу, який володіє більшою, порівняно з іншими халькогенідами свинцю, рухливістю носіїв [3,6,7].

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

Поява носіїв другого 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_{max} ; по ширині забороненої зони телурид свинцю займає друге місце після сульфїду свинцю, але володіє найбільш високим значенням μ/χ_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. Згідно сучасних уявлень, термоелектрична добротність матеріалів визначається величиною [7]:

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

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

Більшість теоретичних робіт, присвячених вивченню зонної структури [6, 8-10], дослідженню транспортних характеристик [7, 11-18] 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 [5, 6, 10]. Широкий спектр досліджень виконувався і продовжується на даний час у Фізико-хімічному інституті Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Результати деяких із цих досліджень відображені у роботах [16-22].

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.

I. Технологія

Кристали бездомішкового телуриду свинцю отримували прямим сплавленням вихідних компонентів (свинець марки С-000, телур Т-В4) у графітیزованих 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 [22]. Ампули промивали сумішшю HF:HNO₃ (1:2) протягом 30 хв та дистильованою водою протягом 1 години, пропарювались у парах бідистилата 15-20 хв та сушилися без доступу повітря при 150-200⁰С.

У приготувану 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 960-1150⁰С, 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 графітیزованих кварцових ампулах із кульковим кінчиком. Кристали вирощували при швидкості спуску ампули 1,25 см/год і градієнті температури в області кристалізації 80 К/см. Переважаючий напрямок росту збігався з напрямком $\langle 110 \rangle$. Для виявлення дислокацій використовувався шавник такого складу: H₂O (10 мл)+NaOH (5 г)+I₂(0,2 г) [21]. Монокристали сколювали в рідкому азоті по площинах (100), і свіжосколоту поверхню шавили протягом 1,5-2 хв при 391-395 К. Густина дислокацій у кристалах р-типу, близьких до стехіометричного складу, складала $3 \cdot 10^7$ м⁻².

Зразки для холлівських вимірювань вирізували із литих зразків за допомогою електроіскрової установки. Для видалення пошкодженого шару, який утворювався на поверхні зразків при різці, їх поверхню обробляли електрохімічним травленням в розчині KOH+C₆H₆O+H₂O при температурі ~ 250 С. Час травлення в розчині складав 20-25 с при густині струму 0,5 А/м². Електричні контакти наносили сплавом масового складу %: 57(Bi)+43(Sn) за допомогою флюсу ZnCl₂+NH₄Cl+NiCl₂+H₂O [20].

II. Теорія

Розв'язок кінетичного рівняння Больцмана у загальному випадку є складною задачею, яка, проте, значно спрощується введенням часу релаксації: коли відхилення розподілу носіїв заряду від рівноважного стане мале, можна вважати, що швидкість зміни функції розподілу внаслідок співударів пропорційна величині відхилення функції від рівноваги, тобто пропорційна $f - f_0$ [23]:

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

де $f_0(\epsilon)$ – функція розподілу Фермі-Дірака, $1/\tau(k)$ – коефіцієнт пропорційності, який залежить від хвильового вектора k , а $\tau(k)$ – сумарний час релаксації, який враховує дію всіх механізмів розсіювання носіїв струму у халькогенідах свинцю n-типу провідності і обчислюється згідно правила Маттісена:

$$\tau = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (3)$$

де τ_i – час релаксації i-ого механізму розсіювання.

Із чисельних досліджень слідує, що основними механізмами розсіювання, які мають місце 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).

2.1. Електропровідність халькогенідів свинцю *n*-типу провідності.

Питома електропровідність σ визначається із виразу [23,24]

$$\sigma = en\mu, \quad (4)$$

чи для виродженого випадку

$$\sigma = e^2 n \tau / 2m. \quad (5)$$

Як видно із (5), електропровідність пов'язана із часом релаксації τ , а отже, повинна визначатися механізмом розсіювання носіїв струму.

Врахування складної структури енергетичних зон дає наступний вираз для коефіцієнта електропровідності при відсутності зовнішнього магнітного поля [24]

$$\sigma_0 = \sigma_{11}(0) = \frac{e^2}{3\pi^2} \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau(\epsilon) \frac{k^3(\epsilon)}{m(\epsilon)} d\epsilon. \quad (6)$$

У вираз (6) входять такі величини, як $\tau(\epsilon)$, $k(\epsilon)$ та $m(\epsilon)$, які визначаються явним виглядом закону дисперсії та механізмами розсіювання носіїв струму. Згідно розділу 4, їх у загальному вигляді можна переписати через співвідношення

$$k(\epsilon) = \frac{(2m_n \epsilon)^{1/2}}{\hbar} \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_G} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

$$m(\epsilon) = m_n \left(1 + \frac{2\epsilon}{\epsilon_G} \right), \quad (8)$$

для пружного розсіювання

$$\tau(\epsilon) = \tau_{0r}(T) \left(\frac{\epsilon}{k_0 T} \right)^{r-1/2} \frac{\left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_G} \right)^{r-1/2}}{\left(1 + \frac{2\epsilon}{\epsilon_G} \right)}, \quad (9)$$

де r визначає розсіювання носіїв струму.

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

2.2. 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. [20,25]:

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \left(r + \frac{3}{2} \right) \frac{k_0}{e} \frac{k_0 T}{\epsilon_F}, \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{\langle \tau_0 x \rangle}{\langle \tau_0 \rangle} - \frac{\epsilon_F}{k_0 T} \right). \quad (11)$$

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

$$\langle \alpha \rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \alpha(x) x^{3/2} e^{-x} dx. \quad (12)$$

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

$$\alpha = \sum_i \alpha_i, \quad (13)$$

i – вказує на механізм розсіювання.

2.3. Розрахунок ґраткової та електронної складових коефіцієнта теплопровідності

Теплопровідність напівпровідників визначається різними механізмами переносу тепла [2, 21, 26]:

$$\chi = \chi_e + \chi_{gr} + \chi_{ft} + \chi_b, \quad (14)$$

тут χ_e – електронна, χ_{gr} – ґраткову, χ_{ft} – фотонна і χ_b – біполярна складові. Завдяки відносно малому значенню ширини забороненої зони PbTe внесок біполярної дифузії слід враховувати від 300-350 К, фотонна складова теплопровідності при досліджуваних температурах ще менша. Тому (14) можна переписати у вигляді

$$\chi = \chi_e + \chi_{gr} \quad (14')$$

Вимірювання теплопровідності у сильному магнітному полі є простим та надійним способом розділення теплопровідності на ґраткову ($\chi_{gr} = \chi_\infty$) та електронну ($\chi_{el} = \chi_0 - \chi_\infty$, де χ_0 – повна теплопровідність, виміряна при відсутності магнітного поля).

Розрахунок електронної складової проводиться згідно закону Відемана-Франца

$$\chi_e = L \sigma T, \quad (15)$$

де L – число Лоренца, яке для неvirоджених 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, σ – коефіцієнт електропровідності, T – температура.

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

$$\alpha = 2 \frac{k_0}{e} \left(1 + \frac{\chi_e}{\chi_{gr}} \right). \quad (16)$$

Коефіцієнт електропровідності σ визначали із рухливості носіїв струму у наближенні часу релаксації. Детальні розрахунки та аналіз рухливості носіїв наведені у [11, 16-21].

III. 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.

Оскільки, добротність Z має розмірність K⁻¹ (див. вираз (1)), часто використовують безрозмірну

добротність ZT , де T – абсолютна температура. Добротність ZT є стандартною мірою термоелектричної ефективності матеріалу. ZT безпосередньо пов'язана із ефективністю перетворення енергії η : вищі значення ZT призводять до більш ефективного перетворення енергії.

При строгих теоретичних розрахунках Z приймає досить складну математичну форму, 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 [7]. Недавні дослідження в термоелектриці були зосереджені, в основному, на оптимізації роботи цих термоелектричних матеріалів [10, 22, 26-30].

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 [10, 30]. 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, при фіксованій температурі значеннями Z можна керувати шляхом зміни рівня хімічного потенціалу, 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.

Аналогічним чином, змінюючи склад, можна регулювати концентрацію йонізованих вакансій, що дозволить збільшити чи зменшити, відповідно до потреб, ефективність розсіювання на вакансіях.

Залежність різних коефіцієнтів від впливів механізмів розсіювання носіїв струму добре було видно на концентраційних залежностях рухливості, електропровідності, термо-е.р.с., теплопровідності, термоелектричної потужності, добротності [наша стаття]. 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 вибором технологічних процесів (керуванням концентрацією вакансій, легуванням, створенням твердих розчинів, тощо) можна створити матеріали із домінуванням наперед заданих видів розсіювання для їх прогнозованого використання у якості ефективних приладових структур електроніки.

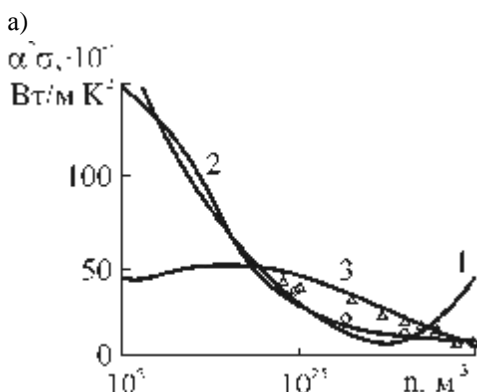
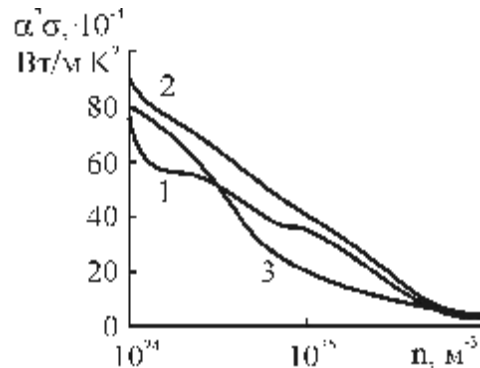
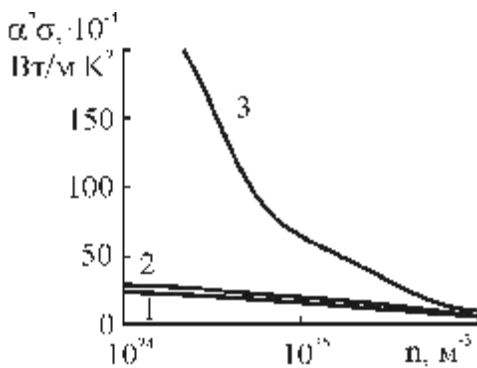


Рис. 1. Концентраційні залежності коефіцієнта термоелектричної потужності кристалів PbS (1), PbSe (2) та PbTe (3) при температурах T, K : 4,2 (а), 77 (б), 300 (в). Криві – розрахунок; експеримент: Δ – PbTe, \circ – PbSe.

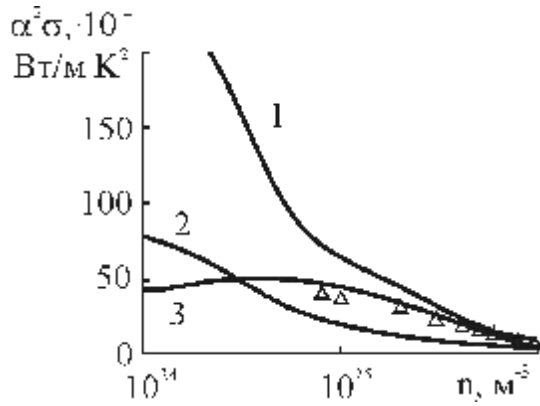


Рис. 2. Термоелектрична потужність телуриду свинцю для 4,2 К (1), 77 К (2) та 300 К (3). Криві – розрахунок, точки – експеримент при 300 К.

Збільшення Z можна досягти за рахунок збільшення відношення рухливості до теплопровідності. Збільшення μ/χ чи σ/χ можна досягти при введенні нейтральних домішок. При такому легуванні концентрація носіїв залишається незмінною, розсіювання фононів може зростати швидше, ніж розсіювання електронів, тому σ/χ 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 призводить 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 [27].

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 α і σ взаємопов'язані між собою. А кінцева ефективність матеріалу для термоелектрики визначається значеннями добротності. Тому, окрім $\alpha^2\sigma$ потрібно враховувати ще й коефіцієнт теплопровідності χ . 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 врахування ще й χ призводить до того, що ZT для PbSe при температурі 77 К і вище, перевищує ZT для PbS більше, ніж вдвічі.

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

Аналіз таблиці 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 ϵ_0 . Потрібно використовувати комплексний підхід, який враховує і зміну ϵ_0 , і зміну ширини забороненої зони, і наявність певної концентрації вакансій (як йонізованих, 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. 1, 2 та таблиці, PbTe значно чіткіше демонструє стабільність та прогнозованість своїх параметрів. Цей висновок добре узгоджується із сучасними даними, про які йшла мова у вступі до цієї статті.

Висновки

1. Встановлено концентраційні та температурні межі домінування механізмів розсіювання носіїв заряду, які мають місце у халькогенідах свинцю: на кулонівському потенціалі вакансій, деформаційному потенціалі оптичних фононів, деформаційний

Таблиця.

Розраховані значення безрозмірної термоелектричної добротності ZT для кристалів PbS (Se, Te)

Концентрація, м^{-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

потенціал акустичних фононів, поляризаційний потенціал оптичних фононів, а також міжелектронного розсіювання.

2. Виконано експериментальні дослідження коефіцієнтів явищ переносу (рухливість μ , термо-Е.Р.С. α , питома електропровідність σ , теплопровідність χ , 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.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, д.х.н., професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Никируй Р.І. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла;

- [1] Handbook of Thermoelectrics by D.M (Rowe, 1995).
- [2] D.M. Freik, M.A. Galushhak, L.I. Meznilovskaja. Fizika i tehnologija poluprovodnikovyh plenok (Izd-vo L'vovskogo universiteta, L'vov, 1988).
- [3] D.M. Freik, V.M. Chobanjuk, L.I. Nikiruj. Fizika i himija tverdogo tila. 7(3), 405 (2006).
- [4] L.P. Bulat, E.K. Iordanishvili, A.A. Pustovalov, M.I. Fedorov. Termojelektrichestvo 4, 7 (2009).
- [5] Z. Dashevskij. Termojelektrichestvo v hal'kogenidah svinca (glava v knige «Fizika i primenenie poluprovodnikov IV-VI grupp»). Pod red. D.Hohlova (Gordon & Brich, 2002).
- [6] Ju.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov. Metody issledovanija poluprovodnikov v primenenii k hal'kogenidam svinca PbSe, PbTe, PbS (Nauka, Moskva, 1968).
- [7] L.I. Anatyshchuk. Termojelementy i termojelektricheskie ustrojstva: Spravochnik (Naukova dumka, Kiev, 1979).
- [8] Lopez-Otero A. Appl. Phys. Lett. 26(8), 470 (1975).
- [9] B.A. Volkov, O.A. Pankratov. ZhJeTF 88(1), 280 (1985).
- [10] J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder. Science, 321(5888), 554 (2008).
- [11] D.M. Zajachuk. FTP 31(2), 217 (1997).
- [12] D.M. Zajachuk, V.A. Shenderovs'kij. Ukr. fiz. zhurn. 36(11), 1692 (1991).
- [13] F.F. Sizov, G.V. Lashkarev, M.V. Radchenko, V.B. Orleckij, E.T. Grigorovich. FTP 10(6), 1801 (1976).
- [14] H. Wang, Y.Pei, A.D. LaLonde, G.J.Snyder. Proceeding of the NAS of the USA , 109(25), 9705 (2012).
- [15] A.D. LaLonde, Yanzhong Pei, Heng Wang, and G.J. Snyder. Materials today 14(11), 526 (2011).
- [16] D.M. Freik, M.O. Galushhak, L.I. Nikiruj, V.M. Klanichka, V.M. Shperun. UFZh 46(4), 499 (2001).
- [17] D.M. Freik , L.I. Nikiruj, V.M. Klanichka, V.M. Shperun, I. Petkovich. Termojelektrichestvo (4), 45 (2001).
- [18] Shhos' nashe suchasne, ogljad.
- [19] D.M. Freik, L.I. Nikiruj, V.V. Nizhnikovich. Visnik Prikarpat'skogo universitetu. Fizika. Matematika 2, 71 (2001).
- [20] Stattja nasha po al'fa.
- [21] Stattja nasha po kappa.
- [22] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zapuhljak. Termoelektrika teluridu svincju ta jogo analogiv (Plaj, Ivano-Frankivs'k, 2000).
- [23] K. Zeeger. Fizika poluprovodnikov (Nauka, Moskva, 1977).
- [24] A. Krotkus, Z. Dobrovol'skis. Jelektroprovodnost' uzkošhelevyh poluprovodnikov (Mokslas, Vil'njus, 1988).
- [25] Yan-Ling Pei, Yong Liu. Journal of Alloys and Compounds 514, 40 (2012).
- [26] J.-C. Zheng. Front. Phys. China 3(3), 269 (2008).
- [27] Qian Zhang, Feng Cao, Weishu Liu, Kevin Lukas, Bo Yu, Shuo Chen, Cyril Opeil, David Broido, Gang Chen, Zhifeng Ren. Journal of the American Chemical Society 134(24), 10031 (2012).
- [28] Steven N. Girard, Klaus Schmidt-Rohr, Thomas C. Chasapis, Euripides Hatzikraniotis, B. Njegic, E. M. Levin, A. Rawal, Konstantinos M. Paraskevopoulos, Mercouri G. Kanatzidis. Thermoelectric Materials, Advanced Functional Materials, 23, 3 (2013).
- [29] Heng Wang, Eugen Schechtel, Yanzhong Pei, G. Jeffrey Snyder. Advanced Energy Materials 3, 1 (2013).
- [30] Yanzhong Pei, Nicholas A. Heinz, Aaron LaLonde, G. Jeffrey Snyder. Energy & Environmental Science 4(9), 3640 (2011).

D.M. Freik, L.I. Nykyruy, R.O. Dzumedzey, O.M. Voznyak, A.V. Lysak

Thermoelectric Figure of Merit Optimization of PbX (X = S, Se, Te) Crystals

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Calculated and analyzed values of thermoelectric parameters of lead chalcogenides crystals of n-type conductivity. We consider the efficiency of thermoelectric material - dimensionless figure of merit, the ways of its optimization. It is shown that the change of technological factors can be controlled from the dominant scattering mechanisms of the charge carriers, and hence increase the value of the resulting Q-factor of the material.