

УДК 539.2

Л.І. Никируй

## Теплопровідність електронних кристалів халькогенідів свинцю

Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника  
бул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76000, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

Досліджено концентраційні залежності коефіцієнта теплопровідності кристалів халькогенідів свинцю n-типу провідності із врахуванням діючих механізмів розсіювання та законів дисперсії носіїв струму.

**Ключові слова:** халькогеніди свинцю, теплопровідність, закон дисперсії, механізми розсіювання, термо-е.р.с., електропровідність, число Лоренца.

Стаття постуила до редакції 17.03.2002; прийнята до друку 23.08.2002

Ефективність термоелектричних матеріалів визначається високим значенням термоелектричної добротності  $Z$  [1,2]

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

де  $\alpha$  – коефіцієнт термо-е.р.с.,  $\sigma$  – електропровідність,  $\chi$  – теплопровідність. Халькогеніди свинцю відносяться до найбільш перспективних напівпровідникових матеріалів, які знайшли широке використання у термоелектричних перетворювачах енергії [1-9], що функціонують у середній області температур 600-950 К.

Механізми розсіювання носіїв струму в значній мірі визначають значення кінетичних параметрів матеріалу, а також їхні термоелектричні характеристики (термоелектрична потужність  $\alpha^2\sigma$ , добротність  $Z$ ) [1,10]. У роботах [9-22] досліджено вплив розсіювання вільних носіїв на екранованому кулонівському потенціалі вакансій, короткодіючому потенціалі вакансій, деформаційних потенціалах акустичних та оптичних фононів, поляризаційному потенціалі оптичних фононів, а також електрон-електронних зіткнень на значення кінетичних параметрів кристалів халькогенідів свинцю n-типу провідності у широкому інтервалі температур (4,2-300 К) та концентрацій ( $1 \cdot 10^{16}$ - $1 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>).

У даній роботі проведено дослідження коефіцієнта теплопровідності  $\chi$  від концентрації для електронних кристалів халькогенідів свинцю з врахуванням внеску різних видів розсіювання носіїв струму. При розрахунках було використано отримані на основі моделі Кейна неквадратичний [15,16]

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \frac{1}{2} \varepsilon_G + \sqrt{\varepsilon_G^2 + \frac{4\hbar^2}{m^{*2}} k^2 p^2}, \quad (1)$$

та квадратичний [15,16] закон дисперсії зі змінною

ефективною масою

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (2)$$

У цих виразах:  $p$  – матричний елемент оператора імпульсу,  $m^*$  – ефективна маса носіїв,  $\varepsilon_G$  – ширина забороненої зони,  $\hbar$  – постійна Планка,  $k$  – хвильовий вектор.

Теплопровідність напівпровідників визначається різними механізмами переносу тепла [3]:

$$\chi = \chi_e + \chi_{гр} + \chi_{фт} + \chi_{\sigma}, \quad (3)$$

тут  $\chi_e$  – електронна,  $\chi_{гр}$  – ґраткова,  $\chi_{фт}$  – фотонна і  $\chi_{\sigma}$  – 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 (1) можна переписати у вигляді

$$\chi = \chi_e + \chi_{гр} \quad (3')$$

Розрахунок електронної складової проводився згідно закону Відемана-Франца

$$\chi_e = L \sigma T, \quad (4)$$

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,  $k_0$  – постійна Больцмана,  $e$  – заряд електрона,  $\sigma$  – коефіцієнт електропровідності,  $T$  – температура.

ґраткову складову теплопровідності знаходили із виразу для коефіцієнта термо-е.р.с. [11]

$$\alpha = 2 \frac{k_0}{e} \left( 1 + \frac{\chi_e}{\chi_{\text{TP}}} \right). \quad (5)$$

Коефіцієнт термо-е.р.с. для випадку квадратичного і неквадратичного законів дисперсії визначали, відповідно, із виразів [22]

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{2k_0 T m_0}{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} (r+1), \quad (6)$$

$$\alpha = -\frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{2k_0 T m(\zeta)}{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} \left[ (r+1) - \frac{2\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3} m_0}{m^2(\zeta) \epsilon_G} \right], \quad (7)$$

де  $\gamma_\alpha$  – 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

$$m(\zeta) = m_0 \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{m_0 \epsilon_G}}. \quad (8)$$

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

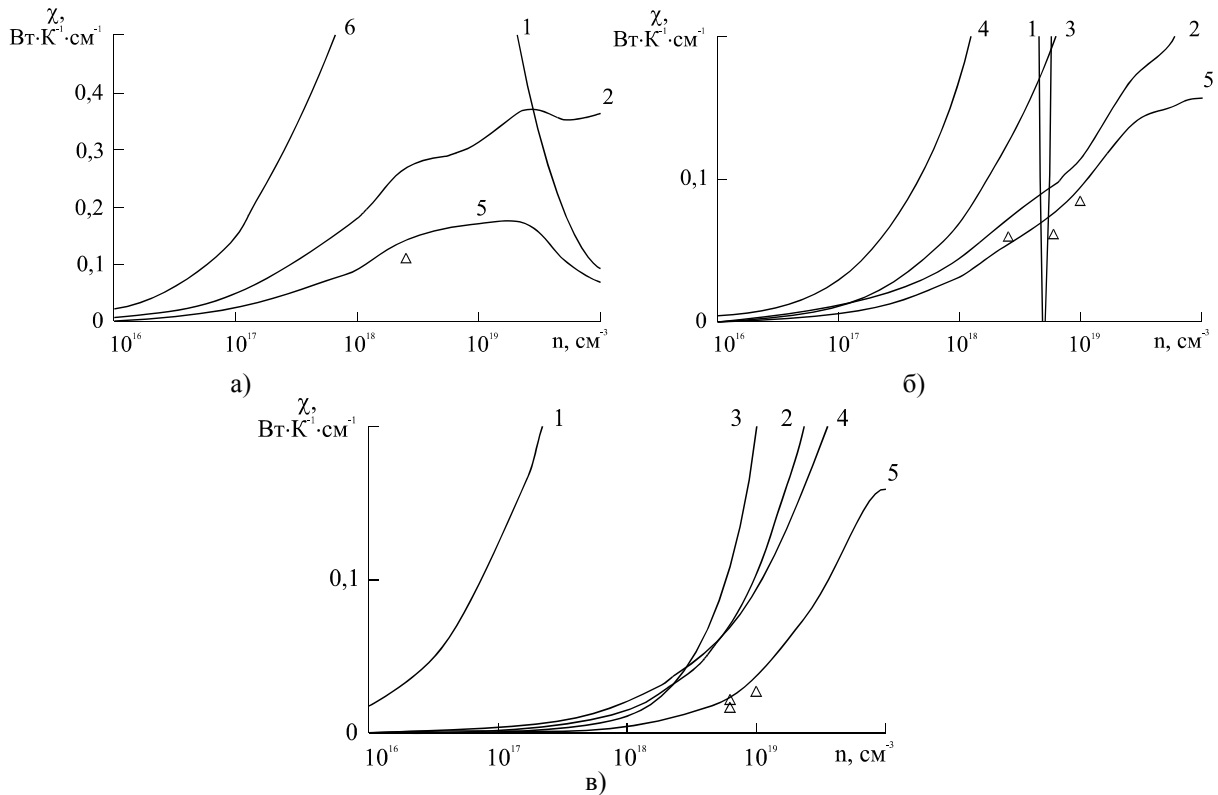
$$\alpha = \sum_i \alpha_i, \quad (7)$$

де і вказує на механізм розсіювання.

Коефіцієнт електропровідності  $\sigma$  визначали із рухливості носіїв струму у наближенні часу релаксації. Детальні розрахунки та аналіз рухливості носіїв наведені у [15-22].

Враховавши (6)-(8) у (5) і підклавши (4) і (5) у (3') отримано наведені на рисунку теоретичні залежності коефіцієнта теплопровідності від температури кристалів n-PbTe. Аналогічні розрахунки були проведені для сполук n-(PbS, PbSe).

Як видно із рисунка, криві, що відповідають сумарному врахуванню всіх діючих механізмів розсіювання при кожній із температур добре узгоджуються із експериментальними даними, а також із теоретичними результатами по встановленню домінуючих механізмів розсіювання носіїв



**Рисунок.** Залежність коефіцієнта теплопровідності від концентрації для кристалів n-PbTe при 4,2 К (а), 77 К (б) та 300 К (в) з врахуванням розсіювання носіїв на короткодіючому потенціалі вакансій (1), деформаційному потенціалі акустичних фонових (2), деформаційному потенціалі оптичних фонових (3), поляризаційному потенціалі оптичних фонових (4), кулонівському потенціалі вакансій (6) та сумарній дії всіх механізмів розсіювання (5). Експериментальні дані [6,23].

струму в електронних кристалах халькогенідів свинцю. Проведені дослідження дають можливість визначити концентрації, при яких реалізуються оптимальні значення термоелектричної добротності (1), а також прогнозувати відповідні технологічні параметри для створення матеріалів із наперед заданими властивостями.

Автор висловлює вдячність проф. **Фреїку Д.М.** за постановку задачі дослідження та надані наукові консультації.

**Л.І. Никируй** – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, Н.А. Смирнов *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbTe, PbS*. М.: Наука, 384 с. (1968).
- [2] Л.И. Анатыхчук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник*. К.: Наукова думка, 676 с. (1979).
- [3] Е.И. Рогачева, И.М. Кривулькин. Изотермы проводимости в твердых растворах PbTe-MnTe // *ФТТ*, **43**(6), сс. 1000-1003 (2001).
- [4] Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Л.С. Стыльбанс, В.И. Тмарченко. О термоэлектрической эффективности сплавов PbTe-SnTe // *ФТП*, **9**(6), сс. 1213-1216 (1975).
- [5] Г.Т. Алексеева, И.Н. Дубровская, Б.А. Ефимова. О теплопроводности сплавов на основе теллурида свинца в сильном магнитном поле // *ФТП*, **7**(1), сс. 216-218 (1973).
- [6] D. Greig. Thermoelectricity and thermal conductivity in the lead sulfide group of semiconductors // *Phys. Rev.*, **120**, pp.358-365 (1960).
- [7] И.Н. Дубровская, Б.А. Ефимова, Е.Д. Ненсберг. Исследование непараболичности зон проводимости PbSe и PbS // *ФТП*, **2**(4), сс. 530-535 (1968).
- [8] Муждаба В.М., Шалыт С.С. К вопросу о механизме рассеяния носителей тока в PbTe (анализ соотношения Видемана-Франца) // *ФТТ*, **8**(11), сс. 3727-3729 (1967).
- [9] Ю.И. Равич, И.А. Смирнов, В.В. Тихонов. О числе Лоренца в n-PbTe и твердых растворах PbTe-PbSe // *ФТП*, **1**(2), сс. 206-210 (1967).
- [10] Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, V.I. Tamarchnko. Scattering of current carriers and transport phenomena in lead chalcogenides. II. Experiment // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **43**(2), pp. 453-469 (1971).
- [11] Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, V.I. Tamarchnko. Scattering of current carriers and transport phenomena in lead chalcogenides. I. Theory // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **43**(1), pp. 11-33 (1971).
- [12] В.П. Тмарченко, Ю.И. Равич, Л.Я. Морговский, И.Н. Дубровская. О числе Лоренца и других кинетических коэффициентах в вырожденных образцах PbTe, PbSe и PbS // *ФТТ*, **11**(11), сс. 3206-3213 (1969).
- [13] Ю.И. Равич, Л.Я. Морговский. К теории рассеяния носителей на оптических и акустических фононах в полупроводниках типа PbTe // *ФТП*, **3**(10), сс. 1528-1539 (1969).
- [14] Б.М. Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках*. // Л.: Наука, 112 с.(1970).
- [15] Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, Л.І. Никируй, В.М. Кланічка, В.М. Шперун. Зонна структура, механізми розсіювання та кінетичні явища у кристалах n-PbTe // *УФЖ*, **46**(4), сс. 499-502 (2001).
- [16] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, Л.Й. Межиловська, В.М. Кланічка, М.О. Галушак, В.М. Шперун. Закони дисперсії та механізми розсіювання носіїв заряду у кристалах n-PbSe // *УФЖ*, **46**(10), сс. 1049-1052 (2001).
- [17] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, І.В. Калитчук, В.В. Нижникевич. Особливості зонної структури та механізми розсіювання носіїв заряду електронних кристалів халькогенідів свинцю // *Науковий вісник ЧНУ: Фізика. Електроніка*, **102**, сс. 78-81 (2001).
- [18] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, В.М. Кланічка, В.М. Шперун, Р.І. Собкович, О.Я. Довгий. Зонна структура та механізми розсіювання у кристалах n-PbSe при 77K // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(2), сс. 245-249 (2000).
- [19] Л.І. Никируй. Закони дисперсії та явища переносу в електронних кристалах селенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(2), сс. 277-282 (2001).
- [20] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, М.А. Рувінський, В.М. Шперун, В.В. Нижникевич. Розсіювання носіїв струму у кристалах халькогенідів свинцю n-типу // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(4), сс. 681-685 (2001).
- [21] Л.И. Никируй, В.М. Кланічка, В.В. Нижникевич. Механизмы рассеяния и оптимизация термоэлектрических параметров электронных кристаллов халькогенидов свинца // *X Международный Форум по термоэлектричеству*. Черновцы (2002).
- [22] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, В.В. Нижникевич. Електрон-електронне розсіювання носіїв у кристалах халькогенідів свинцю n-типу // *Вісник Прикарпатського університету. Фізика. Математика*, (2002) (прийнято до друку).
- [23] A.F. Joffe. Heat transfer in semiconductors // *Canad. J. Phys.*, **34**, p.1342-1350 (1956).

Л.І. Никируй

L.I. Nykuryu

## **Thermal Conductivity at the Lead Chalkogenides Electronic Crystals**

*Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University  
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

Concentration dependence of the thermal conductivity coefficient on the n-type lead chalcogenides crystals is investigated with calculation both the carrier scattering and dispersion current of charge.