

УДК 621.315.592.

ISSN 1729-4428

Р.О. Дзумедзей, Л.І. Никируй, Ю.В. Бандура, Т.П. Гевак

## Термоелектрика легованих кристалів PbTe:Bi(Sb) у широкому температурному інтервалі

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

Розраховано термоелектричні коефіцієнти для PbTe:Sb та PbTe:Bi у температурному інтервалі (77-800) К. Встановлено характер поведінки безрозмірної термоелектричної добротності залежно від вмісту домішки ((1, 1.5 та 2) ат. % Sb і (0.25, 0.5, 1 та 2) ат. % Bi). Проведено порівняльний аналіз впливу легуючих домішок (Sb, Bi) фіксованого вмісту на безрозмірну термоелектричну добротність кристалічного плумбум телуриду.

**Ключові слова:** телурид свинцю, легування, термоелектричні коефіцієнти, термоелектрична добротність.

Стаття поступила до редакції 11.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

### Вступ

Проблема виробництва більш ефективних термоелектричних приладів була і залишається важливою і невідкладною проблемою в області фізики і технології напівпровідників. Вирішення даної проблеми безпосередньо залежить від процесу отримання термоелектричних матеріалів [1,2]. Перспективи в цій області зазвичай пов'язують з створенням нових більш ефективних матеріалів. Проте, поряд з пошуком нових високоефективних термоелектричних матеріалів потрібно більш ретельно вивчити можливості уже існуючих матеріалів [3].

Ефективні термоелектричні матеріали повинні володіти високими значеннями електропровідності  $\sigma$  та коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$ , а також низькі значення теплопровідності  $\chi$ . У класичних матеріалах ріст  $\sigma$  супроводжується зниженням

коефіцієнта термо-ЕРС і збільшенням електронної теплопровідності  $\chi_{\text{е}}$ , а ріст  $\alpha$  – зниженням електропровідності відповідно [2,4].

У теперішній час плумбум телурид і тверді розчини на його основі відносяться до числа перспективних матеріалів для виготовлення термоперетворювачів, що працюють в середньо температурному інтервалі [5-9].

Залежність кінетичних коефіцієнтів від концентрації вільних носіїв заряду дозволяє, провівши оптимізацію, досягнути максимуму термоелектричної добротності  $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$ . Як правило оптимізацію проводять для кожного матеріалу віток термоелемента окремо, що забезпечує максимум добротності термоелемента загалом [10]. Саме тому важливо вивчати вплив легування на кінетичні параметри матеріалу.

Таблиця 1

Термоелектричні коефіцієнти PbTe, легованого стибієм Sb при різних концентраціях домішки

1 ат.% Sb				2 ат.% Sb			
Т, К	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$\alpha$ , мкВ/К	$\chi$ , мВтсм <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	Т, К	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$\alpha$ , мкВ/К	$\chi$ , мВтсм <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
77	7023,83	33,88	8,05	77	4864,34	33,86	5,57
200	3164,72	57,60	9,42	200	3221,01	57,72	9,58
300	2680,54	71,86	12,00	300	2607,47	71,89	11,60

Таблиця 2

Термоелектричні коефіцієнти PbTe, легованого бісмутом Bi при різних концентраціях домішки

0,25 ат.% Sb				1 ат.% Sb			
T, K	$\sigma, \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\alpha, \text{мкВ/К}$	$\chi, \text{мВтсм}^{-1}\text{K}^{-1}$	T, K	$\sigma, \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\alpha, \text{мкВ/К}$	$\chi, \text{мВтсм}^{-1}\text{K}^{-1}$
450	1152,81	82,69	7,72	450	986,73	81,34	6,61
600	615,31	91,92	5,49	600	502,69	90,25	4,49
800	380,93	101,02	4,53	800	272,20	99,01	3,24

Введення домішки стибію і бісмуту робить можливим контроль концентрації електронів як у кристалах так і тонкоплівкових структурах PbTe [11] для оптимізації на їх основі, параметрів перетворювачів термоелектричної енергії, n-p переходів для лазерних діодів, тощо [12]. Крім того, домішки п'ятої групи періодичної таблиці надають кристалічному плумбум телуриду надзвичайно низької граткової складової теплопровідності  $\chi_{\text{аб}}$  [13]. Зниження граткової теплопровідності в першу чергу пов'язано із присутністю в складі сполуки тяжких атомів, а також із значним ступенем розпорядкування кристалічної гратки за рахунок високої концентрації точкових дефектів [2,9].

У роботі проведено розрахунок термоелектричних коефіцієнтів зразків PbTe:Bi та PbTe:Sb для різного вмісту домішок. На основі отриманих результатів змодельовано параметри для широкого інтервалу температур (77-800) К. Проведено порівняння термоелектричної добротності зразків PbTe, легованих Bi, Sb фіксованого вмісту домішки.

### I. Елементи теорії розрахунку теплопровідності

Розрахунки електропровідності проводилися із використанням формули [8]:

$$s = \mu e n, \quad (1)$$

де  $\mu$  – рухливість,  $e$  – заряд і  $n$  – концентрація носіїв струму відповідно.

Розрахунок термо-ЕРС проводився із використанням виразу, який дозволяє визначити її складові для конкретного механізму розсіювання [8]:

$$a = \frac{p^2 k^2 T \left( r + \frac{3}{2} \frac{E_g}{1 + \frac{2F}{E_g}} + \frac{3}{2} \frac{F}{1 + \frac{F}{E_g}} \right)}{3eF}, \quad (2)$$

де  $k$  – стала Больцмана,  $r$  – параметр розсіювання,  $F$  – енергія Фермі,  $E_g$  – ширина забороненої зони.

Сумарне значення термо-ЕРС розраховували шляхом сумування кожної її складової  $a = \sum_i a_i$ .

Розрахунок електронної складової теплопровідності проводився згідно закону Відемана-Франца [8,14-15]:

$$\chi_{\text{ел}} = L \sigma T, \quad (3)$$

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

Розрахунок граткової складової теплопровідності проводився з використанням емпіричного виразу [16]:

$$\chi_{\text{гр}} = \frac{2k_0 \chi_{\text{ел}}}{\alpha e - 2k_0}. \quad (4)$$

Емпіричні вирази для розрахунку граткової складової теплопровідності згідно [3,16] дають добре узгодження із експериментом.

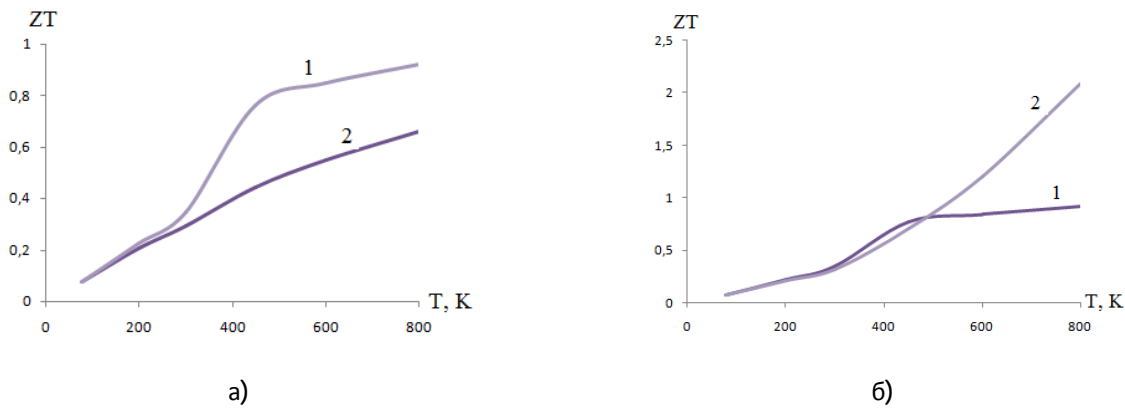
Термоелектрична добротність розраховувалася із використанням виразу [7-9]:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi} T, \quad (5)$$

Таблиця 3

Значення безрозмірної термоелектричної добротності ZT легованого PbTe:Bi(Sb), залежно від вмісту домішки

ат. %	77 K	200 K	300 K	450 K	600 K	800 K
	Bi					
0,25	0,072	0,208	0,291	0,460	0,568	0,686
0,5	0,073	0,206	0,293	0,452	0,558	0,672
1	0,073	0,207	0,294	0,445	0,548	0,659
2	0,074	0,208	0,323	0,704	1,21	2,09
Sb						
1	0,077	0,223	0,347	0,774	0,842	0,923
1,5	0,076	0,223	0,347	0,771	0,847	0,929
2	0,077	0,224	0,347	0,764	0,848	0,920



**Рисунок.** Температурні залежності безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT$  для зразків  $PbTe:Bi(Sb)$  вміст домішки 1 ат. % (а) та 2 ат. % (б): 1 – зразки леговані стибієм, 2 – зразки леговані бісмутом.

де  $\chi = \chi_{ел} + \chi_{тр}$  – сумарна теплопровідність.

Дані, необхідні для розрахунку термоелектричних коефіцієнтів та термоелектричної добротності брались із попередніх розрахунків, висвітлених у роботах [17-20].

## II. Результати дослідження та їх аналіз

На основі попередніх розрахунків, висвітлених у роботах [17-20] було змодельовано значення електропровідності, коефіцієнту термо-ЕРС та коефіцієнту теплопровідності, використовуючи вирази (1)-(4). Моделювання базувалось на виявлених особливостях поведінки ефективної маси та енергії Фермі в залежності від зміни вмісту легуючої домішки та зміни температури. Отримано значення термоелектричних коефіцієнтів для  $PbTe:Sb$  в температурному інтервалі (77-300) K і вмісту домішки (1, 1.5 та 2) ат. % Sb та для  $PbTe:Bi$  в температурному інтервалі (450-800) K та вмісті домішки (0,25, 0,5, та 1) ат. % Bi відповідно. Деякі із результатів наведені в табл. 1 і 2.

Як видно із табл. 1 і 2, підвищення температури обумовлює зменшення величини електропровідності і теплопровідності та збільшення значення коефіцієнту термо-ЕРС для усіх розглянутих зразків.

Використовуючи вираз (5) визначено значення безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT$  для всіх зразків для всього температурного інтервалу (табл. 3). Як видно, із збільшенням температури значення  $ZT$  зростає на всьому температурному інтервалі і для усіх розглянутих зразків. Даний факт підтверджує, те що сполуки IV-VI найбільш ефективні для середньотемпературного діапазону (600-850) K [21-24].

Із температурної залежності безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT$  (рис.) помічено, що для зразків легованих стибієм (криві 1) характерний стрибок значень в області (400-450) K. Причому значення  $ZT$  суттєво не змінюється із зміною вмісту домішки. Для зразків, легованих

бісмутом бачимо (рис. крива 2) плавну зміну значень, але при вмісті домішки 1 ат. % Bi (рис.,а) залежність лінійна, а при вмісті 2 ат. % Bi (рис.,б) – носить нелінійний характер. Таку поведінку можна пояснити амфотерними властивостями елементів V групи, тобто при різному вмісті домішки її атоми займають різні місця у кристалічній структурі сполуки.

З рисунка явно помітно, що при вмісті домішки 1 ат. % стибій проявляє кращі термоелектричні характеристики, а при вмісті домішки 2 ат. % – бісмут, досягаючи максимуму  $ZT$ . На основі вищесказаного стає зрозумілою важливість досліджень процесів легування та їх вплив на термоелектричні коефіцієнти.

## Висновки

1. Синтезовано зразки кристалічних  $PbTe:Bi$  та  $PbTe:Sb$  із різним вмістом домішки бісмуту (0,25, 0,5, 1 та 2) ат. % Bi та стибію (1, 1,5 та 2) ат. % Sb.
2. Виконано моделювання термоелектричних коефіцієнтів  $PbTe:Bi$  та  $PbTe:Sb$  для різного вмісту домішок для всього діапазону температур (77-800) K.
3. Проведено порівняння термоелектричної добротності зразків  $PbTe$ , легованих Bi, Sb, фіксованого вмісту домішки.

*Автори висловлюють вдячність проф. Фрейку Д.М. за постановку задач досліджень та обговорення їх результатів.*

*Робота частково фінансується в межах наукових проектів Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України та МОНМС України (державні реєстраційні номери 0111U004951 та 0111U001766).*

**Дзумедзей Р.О.** – аспірант;  
**Никируй Л.І.** – кандидат фізико-математичних наук;  
**Бандура Ю.В.** – студент;  
**Гевак Т.П.** – студент.

- [1] G. Mahan, B. Sales, J. Sharp. Phys. Today 50, 42 (1997).
- [2] Dushhak V. Termoelektrika 1, 5 (2004).
- [3] O.I. Markov. Zhurnal tehnichej fiziki 75(6), 132 (2005).
- [4] Sh.B. Atakulov, S.M. Otazhonov, R.T. Rasulov, N. Roziyunova, H. Ilhomhuzhaeva. FIP 7(1-2), 119 (2009).
- [5] Z.H. Dughaish. Physica B. 322, 205 (2002).
- [6] D.M. Rowe. CRC Handbook of Thermoelectrics (CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 1995).
- [7] L.I. Anatyshchuk. Termojelementy i termojelektricheskie ustrojstva: Spravochnik (Naukova dumka, Kiev, 1979).
- [8] Ju.I. Ravich, R.A. Efimova, I.A. Smirnov. Metody issledovanija poluprovodnikov v primenenii k hal'kogenidam svinca PbTe, PbSe, PbS (Nauka, Moskva, 1968).
- [9] O.S. Vodorez, A.A. Mesechko, N.V. Shhukova, E.I. Rogacheva. Novi tehnologii 28(2), 84 (2010).
- [10] N.M. Zhukova, A.P. Kashin, M.Z. Maksimov, O.V. Marchenko. FTP 23(10), 1908 (1989).
- [11] J.R. Sootsman, Huijun Kong, Ctirad Uher, J.J. D'Angelo, Chun-I Wu, T.P. Hogan, Thierry Caillat, M.G. Kanatzidis. Angewandte Chemie 12, 751 (2008).
- [12] E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, O.S. Vodorez. Functional materials 13(4), 571 (2006).
- [13] He Jiaqing, Joseph R. Sootsman, Steven N. Girard, Jin-Cheng Zheng, Jianguo Wen, Yimei Zhu, Mercouri G. Kanatzidis, and Vinayak P. Dravid. J. AM. CHEM. SOC. 132, 8669 (2010).
- [14] V.I. Fistul'. Vvedenie v fiziku poluprovodnikov (Vysshaja shkola, Moskva, 1984).
- [15] K.V. Shalimova. Fizika poluprovodnikov (Jenergoatomizdat, Moskva, 1985).
- [16] Pallab Bhattacharya, Roberto Fornari, Hiroshi Kamimura. Comprehensive semiconductor science and technology (Elsevier, Oxford, 2011).
- [17] R.O. Dzumedzej. Fizika i himija tverdogo tila 12(1), 69 (2011).
- [18] R.O. Dzumedzej. Fizika i himija tverdogo tila 12(2), 311 (2011).
- [19] L.I. Nikiruj, R.O. Dzumedzej, M.O. Galushhak, T.P. Gevak, Ju.V. Bandura. Fizika i himija tverdogo tila 12(3), 589 (2011).
- [20] L.I. Nikiruj, R.O. Dzumedzej, Ju.V. Bandura, T.P. Gevak. Fizika i himija tverdogo tila 12(4), 882 (2011).
- [21] D.M. Freik, L.I. Nykyruy, V.M. Shperun. Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. 5(4), 362 (2002).
- [22] G.P. Agrawal and N.K. Dutta. Semiconductor Lasers (Van Nostrand Reinhold, New York, 1993).
- [23] J.H. Dughaish. Physica B. 322, 205 (2002).
- [24] C. Wood. Rep. Prog. Phys. 51, 459 (1988).

R.O. Dzumedzej, L.I. Nukuruy, Yu.V. Bandura, T.P. Gevak

## **Thermoelectricity of Doped Crystals PbTe:Bi(Sb) in a Wide Temperature Range**

*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)*

Calculated thermoelectric coefficients for PbTe:Sb and PbTe:Bi in the temperature range (77-800) K. The type of behavior dimensionless thermoelectric figure of merit depending on the content of impurities ((1, 1.5 and 2) at.% Sb and (0.25, 0.5, 1 and 2) at.% Bi). A comparative analysis of the influence of alloying additives (Sb, Bi) fixed content dimensionless thermoelectric figure of merit crystalline lead telluride.

**Keywords:** lead telluride, doping, thermoelectric coefficient, thermoelectric figure of merit.