

УДК 539.2

В.М. Кланічка, Л.І. Никируй, В.М. Шперун, В.В. Нижникевич*, В.Ф. Пасічняк
Вплив механізмів розсіювання носіїв струму на термоелектричні властивості селеніду свинцю n-типу провідності

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Досліджено концентраційні залежності коефіцієнтів термо-е.р.с. α , електропровідності σ , теплопровідності χ , термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$, добротності Z та безрозмірної добротності ZT кристалів селеніду свинцю n-типу провідності із врахуванням домінуючих механізмів розсіювання носіїв струму: екранованого кулонівського потенціалу вакансій, короткодіючого потенціалу вакансій, деформаційних потенціалах акустичних та оптичних фононів, поляризаційного потенціалу оптичних фононів, а також електрон-електронних зіткнень.

Ключові слова: селенід свинцю, термо-е.р.с., електропровідність, теплопровідність, термоелектрична потужність, добротність, механізми розсіювання.

Стаття постуила до редакції 27.08.2002; прийнята до друку 23.10.2002

Халькогеніди свинцю відносяться до перспективних матеріалів для створення термоелектричних перетворювачів енергії, а також приладових структур, що функціонують в інфрачервоній області оптичного спектру [1]. Детальне дослідження зонної структури і нові підходи у поясненні існуючих механізмів розсіювання носіїв струму є необхідними умовами для створення ефективних матеріалів та оптимізації характеристик активних елементів на їх основі.

Кінетичні параметри напівпровідникових матеріалів у значній мірі визначаються механізмами розсіювання носіїв струму. З літературних джерел відомо [1-3], що в інтервалі низьких температур ($\sim 4,2$ К) домінує розсіювання на вакансіях, а при високих – на теплових коливаннях кристалічної ґратки. Детальний теоретичний розрахунок внеску кожного із видів розсіювання носіїв струму суттєво залежить від вибору закону дисперсії [1,5-10].

Проведені авторами розрахунки рухливості носіїв струму та коефіцієнтів термо-е.р.с. і електропровідності [6-14] показали, що у кристалах

селеніду свинцю n-типу провідності домінуючими механізмами розсіювання є розсіювання на екранованому кулонівському потенціалі вакансій, короткодіючому потенціалі вакансій, деформаційних потенціалах акустичних та оптичних фононів, поляризаційному потенціалі оптичних фононів, а також електрон-електронні зіткнення. Метою даної роботи було дослідження впливу вказаних механізмів розсіювання на основні термоелектричні параметри кристалів n-PbSe.

Розрахунки коефіцієнтів термо-е.р.с., електропровідності та теплопровідності проводились згідно виразів [6-14]:

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

де $\beta = k_0 T / \varepsilon_G$ – параметр енергетичної зони,

$x = \varepsilon / k_0 T$ – приведена енергія, $f_0 = [1 + e^{x-\eta}]^{-1}$ –

функція розподілу Фермі, $\eta = \varepsilon_F / k_0 T$, ε_F – енергія Фермі;

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

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

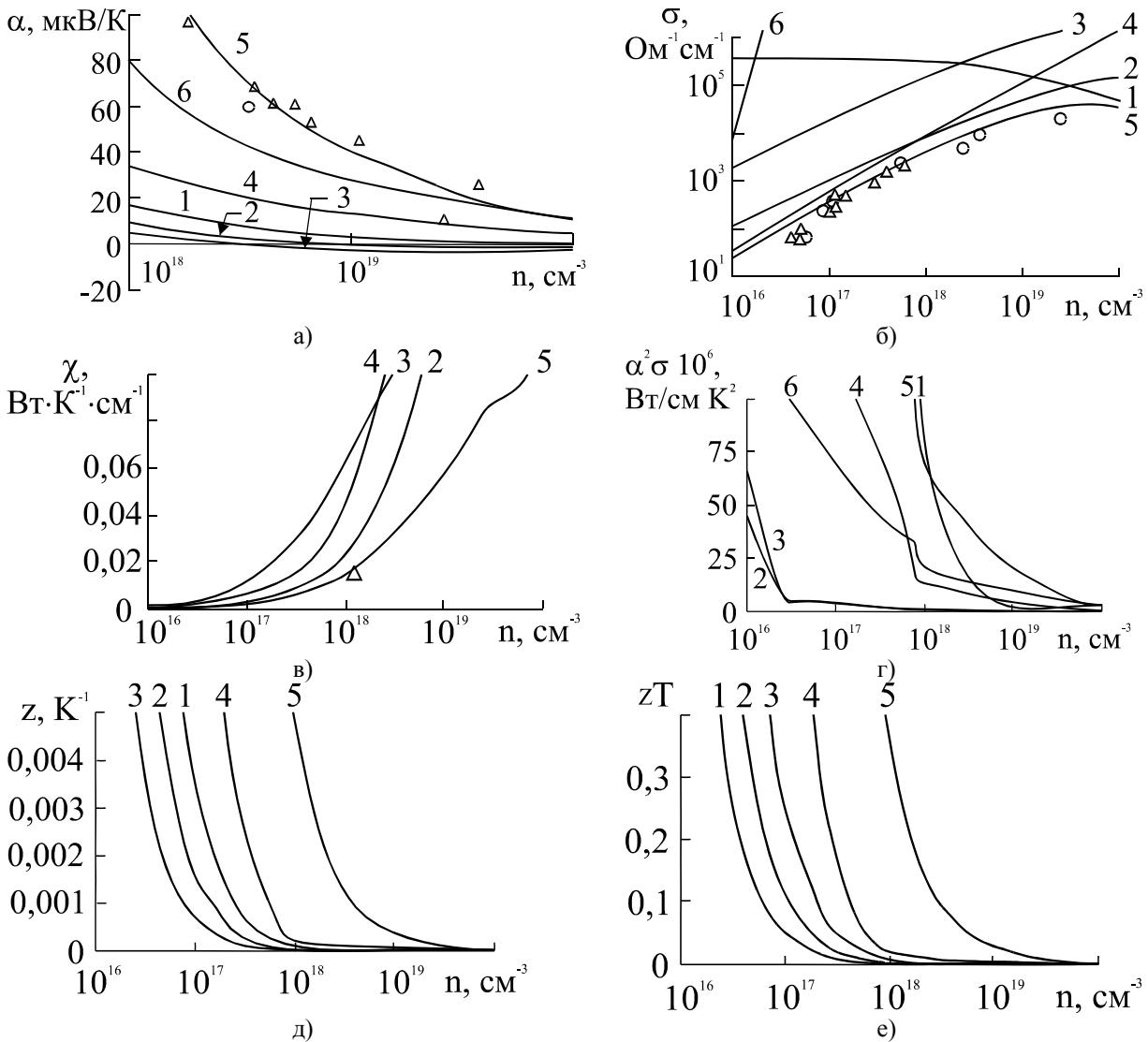


Рис. 1. Концентраційні залежності коефіцієнтів термо-е.р.с. α (а), електропровідності σ (б), теплопровідності χ (в) термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$ (г), добротності Z (д) та

безрозмірної добротності ZT (е) для кристалів n-PbSe при 77 К з врахуванням розсіювання на:

- 1 – короткодіючому потенціалі вакансій, 2 – деформаційному потенціалі акустичних фонових, 3 – деформаційному потенціалі оптичних фонових, 4 – поляризаційному потенціалі оптичних фонових, 5 – сумарне розсіювання, 6 – кулонівському потенціалі вакансій.

Суцільні лінії – теорія, Δ , \circ – експеримент [1,5,17].

де τ – показник степеня в загальному виразі для часу релаксації, який визначається механізмом розсіювання; k_0 – постійна Больцмана, e – заряд електрона, \hbar – постійна Планка, m_0 – маса вільного електрона, $m(\zeta)$ – маса електронів на рівні Фермі, T – температура, n – концентрація вільних носіїв, ε_G – ширина забороненої зони, ζ – енергія Фермі;

$$\chi = \chi_e + \chi_{gr}, \quad (4)$$

де $\chi_e = L \sigma T$ – електронна складова теплопровідності, яку можна знайти із закону Відемана-Франца, граткову складову χ_{gr} обраховано

$$\text{із виразу для термо-е.р.с. } \alpha = 2 \frac{k_0}{e} \left(1 + \frac{\chi_e}{\chi_{gr}} \right).$$

Як видно із рис. 1, крива 5, яка враховує сумарне розсіювання носіїв добре узгоджується з експериментальними даними по термо-е.р.с., електро- та теплопровідності. Сумарне значення термо-е.р.с. пропорційне алгебраїчній сумі коефіцієнтів термо-е.р.с. кожного окремого механізму розсіювання. Для електропровідності картина інша: між сумарним значенням σ і значеннями σ_i існує обернено пропорційна залежність. Вираз для коефіцієнта теплопровідності χ складніший, оскільки у нього входять як термо-е.р.с.

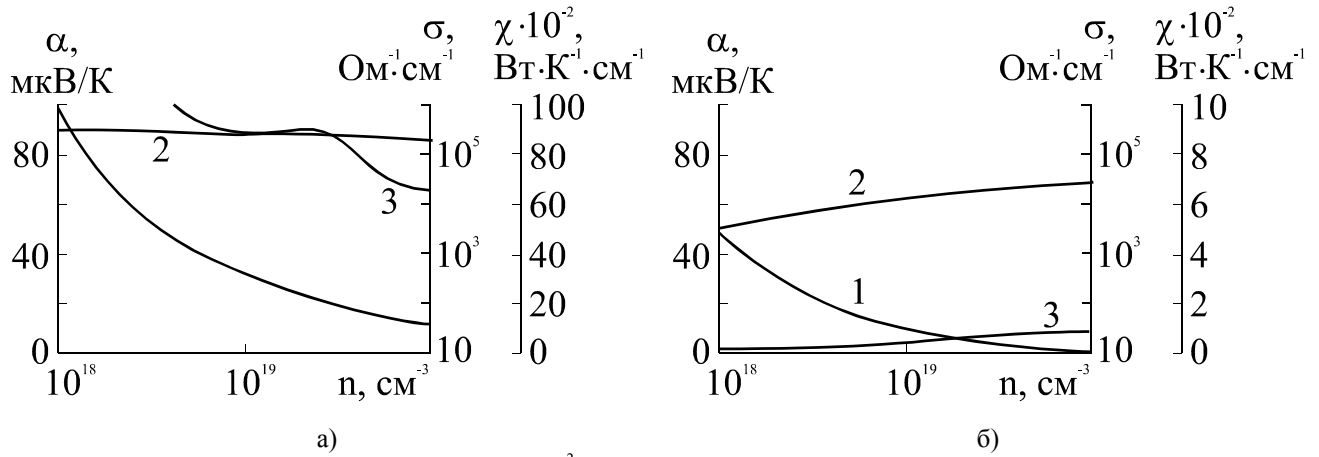


Рис. 2. Концентраційні залежності коефіцієнтів термо-е.р.с. α (1), електропровідності σ (2) та теплопровідності χ (3) для кристалів n-PbSe при 77 К з врахуванням розсіювання на:
а) вакансіях; б) фононах; в) сумарне розсіювання.

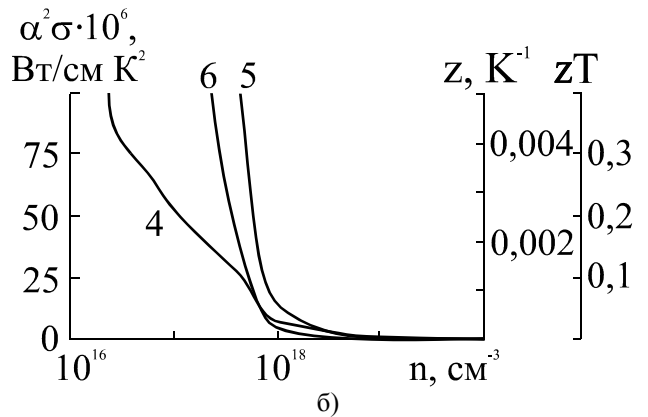
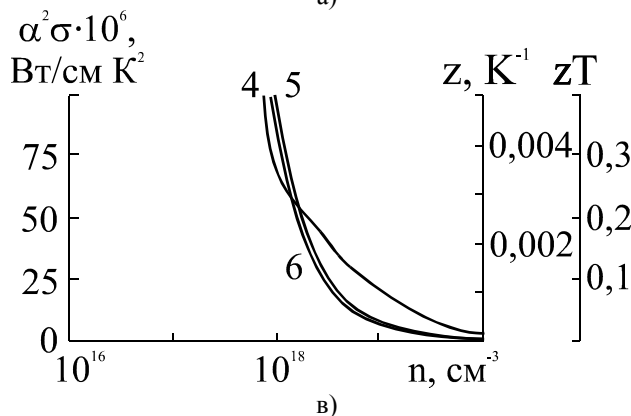
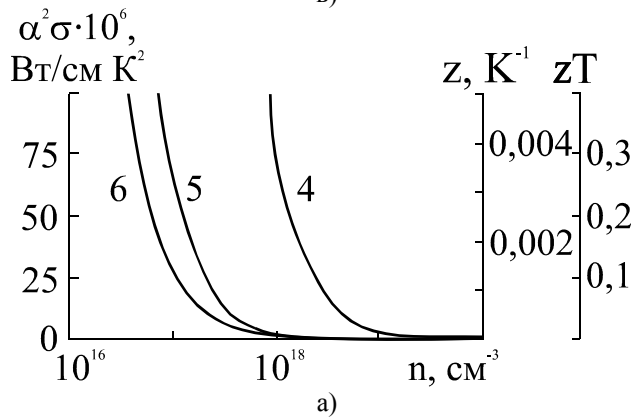
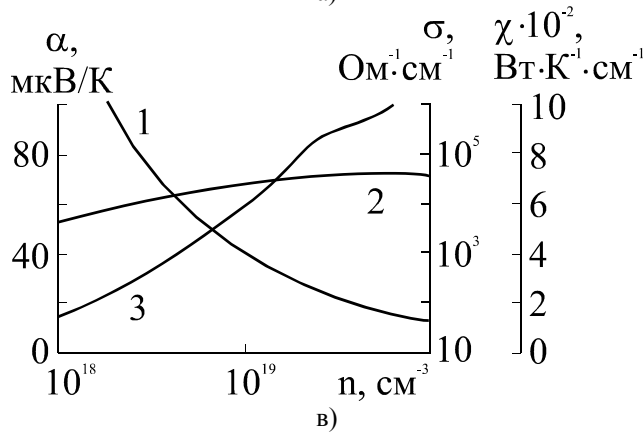


Рис. 3. Концентраційні залежності термоелектричної потужності $\alpha^2 \sigma$ (4), добротності Z (5) та безрозмірної добротності ZT (6) для кристалів n-PbSe при 77 К з врахуванням розсіювання на:
а) вакансіях; б) фононах; в) сумарне розсіювання.

α , так і електропровідність σ . Але у всіх цих випадках сумарне значення вказаних коефіцієнтів суттєво залежить від врахування кожного механізму розсіювання (рис. 1, а,б,в).

Ефективність термоелектричних матеріалів

визначається високим значенням термоелектричної добротності Z [15-16]

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi} \quad (5)$$

Таблиця.

Розраховані значення термоелектричних параметрів кристалів n-PbSe для різних механізмів розсіювання*.

Механізм розсіювання	$n, \text{см}^{-3}$	$\chi, \text{Вт}/(\text{К}\cdot\text{см})$	$\alpha, \text{мкВ}/\text{К}$	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	Z, K^{-1}	ZT
КПВ	10^{17}	0,00135	355	284800	26,5866	0,34528
АФ	10^{17}	0,00135	355	778	0,07263	0,00094
ОДФ	10^{17}	0,00135	355	1645	0,15356	0,00199
ОПФ	10^{17}	0,00135	355	2211	0,2064	0,00268
сум.	10^{17}	0,00135	355	426	0,03977	0,00052
КПВ	10^{16}	0,00013	2849	288000	17981,8	233,53
АФ	10^{16}	0,00013	2849	80	4,99495	0,06487
ОДФ	10^{16}	0,00013	2849	170	10,6143	0,13785
ОПФ	10^{16}	0,00013	2849	183	11,426	0,14839
сум.	10^{16}	0,00013	2849	42	2,62235	0,03406

*Примітка: КПВ – короткодіючий потенціал вакансій; АФ – деформаційний потенціал акустичних фононів; ОДФ – деформаційний потенціал оптичних фононів; ОПФ – поляризаційний потенціал оптичних фононів; сум. – сумарне розсіювання.

Згідно (5), для отримання високих значень добротності Z слід підбирати матеріал із малими значеннями теплопровідності χ та високими значеннями термо-е.р.с. α і електропровідності σ . Як видно із рис. 1 (а,б,в), цим умовам у випадку селеніду свинцю відповідає область низьких концентрацій.

Із аналізу значень по термо-е.р.с. видно, що максимальні α отримуються при сумарному врахуванні всіх існуючих механізмів розсіювання. Аналогічно, мінімальне значення χ теж відповідає сумарному розсіюванню. У зв'язку із цим, у таблиці наведено значення термоелектричних параметрів кристалів n-PbSe при сталих значеннях концентрації, які відповідають оптимальним величинам теплопровідності та термо-е.р.с. Коефіцієнт електропровідності взято як для випадку сумарного, так і для кожного окремого виду механізмів розсіювання носіїв струму. Максимальне значення σ відноситься до розсіювання вільних електронів на короткодіючому потенціалі вакансій (КПВ). Звісно, що отримані при цьому дуже високі значення добротності не відображають реально існуючої картини у напівпровідниках. Але проведені дослідження вказують на те, що створення матеріалу, наприклад, із великим числом іонізованих вакансій може призвести до досягнення значно вищих значень Z , ніж отримані на теперішній час.

На рис. 2, 3 показано значення термоелектричних параметрів при врахуванні окремих видів

розсіювання: на вакансіях (рис. 2, 3, а), фононах (рис. 2,3, б) та для порівняння їх сумарне врахування (рис. 2,3, в).

Сучасні технології дають можливість плавно керувати властивостями напівпровідникових матеріалів. Тому детальний аналіз рис. 1, 2, 3, а також наведеної таблиці дозволяє впливом на переважаючі механізми розсіювання здійснити оптимізацію основних термоелектричних параметрів як селеніду свинцю, так і інших халькогенідів (керуванням концентрацією вакансій, легуванням, створення твердих розчинів, тощо).

Автори висловлюють вдячність професору **Фреїку Д.М.** за постановку задачі дослідження і консультації.

Кланічка В.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, декан фізичного факультету, завідувач кафедрою експериментальної та теоретичної фізики;

Никируй Л.І. – вчений секретар Фізико-хімічного інституту;

Шперун В.М. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

Нижникевич В.В. – аспірант кафедри фізики;

Пасічняк В.Ф. – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, Н.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbSe, Pbs* // М.: Наука, 384 с. (1968).
- [2] Д.М. Заячук. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца // *ФТП*, **31**(2), сс. 217-221 (1997).
- [3] Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, V.I. Tamarchenko. Scattering of current carriers and transport phenomena in lead chalcogenides. I. Theory // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **43**(1), pp. 11-33 (1971).
- [4] Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, V.I. Tamarchenko. Scattering of current carriers and transport phenomena in lead chalcogenides. II. Experiment // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **43**(2), pp. 453-469 (1971).

- [5] И.Н. Дубровская, Б.А. Ефимова, Е.Д. Ненсберг. Исследование непараболичности зон проводимости PbSe и PbS // *ФТП*, **2**(4), сс. 530-535 (1968).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] 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).
- [9] 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 77К // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(2), сс. 245-249 (2000).
- [10] Л.І. Никируй. Закони дисперсії та явища переносу в електронних кристалах селенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(2), сс. 277-282 (2001).
- [11] 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).
- [12] Л.І. Никируй, В.М. Кланічка, В.В. Нижникевич. Механизмы рассеяния и оптимизация термоэлектрических параметров электронных кристаллов халькогенидов свинца // *X Международный Форум по термоэлектричеству*. Черновцы (2002).
- [13] 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).
- [14] Л.І. Никируй. Теплопровідність електронних кристалів халькогенідів свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(3), сс. 466-469 (2002).
- [15] Л.І. Анатичук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник // К.: Наукова думка, 676 с. (1979).
- [16] A.F. Joffe. Heat transfer in semiconductors // *Canad. J. Phys.*, **34**, p.1342-1350 (1956).
- [17] Л.І. Арутюнян, В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, В.В. Попов, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов. Электрические, гальваномагнитные и термоэлектрические свойства PbSe в подрешетке пустот опала // *ФТТ*, **40**(4), сс. 781-783 (1998).

V.M. Klanichka, L.I. Nykyruy, V.M. Shperun, V.V. Nyzhnykevych*, V.F. Pasichnyak

Influence of Current Scattering on Thermal-Electricity Properties of Lead Selenide of the n-type of Conductivity

*Physial-Chemical Institute at the 'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University
Shevchenko str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
Karpatska Str., 15, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

Concentration dependence of the thermal-e.m.f. α , conductivity σ , thermal conductivity χ , thermal-electricity power $\alpha^2\sigma$, thermal-electricity quality Z та dimensionless factor of thermal-electricity quality ZT of lead selenide of the n-type of conductivity are research with account of the dominate carrier scattering: screen Coulomb potential of vacancies, short-range potential of vacancies, deformation potential both of acoustic and optic phonons, polar potential of optic phonons, and inter-electron collisions.