

УДК 539.2

Л.І. Никируй, В.М. Кланічка, А.В. Лисак, В.М. Шперун

Вплив механізмів розсіювання на термоелектричні властивості телуриду свинцю n-типу

Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

Проведено дослідження коефіцієнтів термо-е.р.с. α , електропровідності σ , теплопровідності χ , термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$ та добротності Z для кристалів телуриду свинцю n-типу провідності із врахуванням домінуючих механізмів розсіювання носіїв струму у концентраційному діапазоні 10^{16} - 10^{20} см⁻³ при температурах 4,2-300 К.

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

Стаття постуила до редакції 27.03.2004; прийнята до друку 30.08.2004.

I. Вступ

Сполуки A^{IV}B^{VI} відносяться до напівпровідників з вузькою забороненою зоною, величина якої може змінюватися в залежності від складу, зовнішніх тиску і температури, магнітного поля. Це обумовлює їх використання для створення фотоприймачів та інжекційних лазерів для оптичного діапазону 3-30 мкм, а також у термоелектричних перетворювачах енергії. [1].

Ефективність термоелектричних матеріалів визначається високим значенням термоелектричної добротності Z [2, 3]

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

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 .

Кінетичні параметри напівпровідникових матеріалів у значній мірі визначаються механізмами розсіювання носіїв струму. Так, відомо [1, 4-6], що при низьких температурах (~4,2 К) домінує розсіювання на вакансіях, а при високих – на теплових коливаннях кристалічної ґратки. Проведені у роботах [4, 7-9] розрахунки рухливості носіїв струму показали, що у кристалах телуриду 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.

Нові підходи у поясненні існуючих механізмів розсіювання носіїв струму та прогнозування технологічних режимів для реалізації цих механізмів є необхідними умовами для створення ефективних матеріалів та оптимізації характеристик активних елементів на їх основі.

Метою даної роботи було дослідження впливу вказаних механізмів розсіювання на основні термоелектричні параметри кристалів n-PbTe.

II. Розрахунок коефіцієнтів переносу

Розрахунки коефіцієнтів термо-е.р.с., електропровідності та теплопровідності проводились згідно виразів [2, 7-11]:

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

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;

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

де r – 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;

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

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

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

III. Результати та їх аналіз

Результати теоретичних розрахунків коефіцієнтів переносу із врахуванням різних механізмів розсіювання показані на рис. 1. Видно, що криві, які враховують сумарне розсіювання носіїв добре узгоджуються з експериментальними даними. Але у всіх цих випадках сумарне значення вказаних коефіцієнтів суттєво залежить від врахування кожного механізму розсіювання (рис. 1, 2). Аналіз

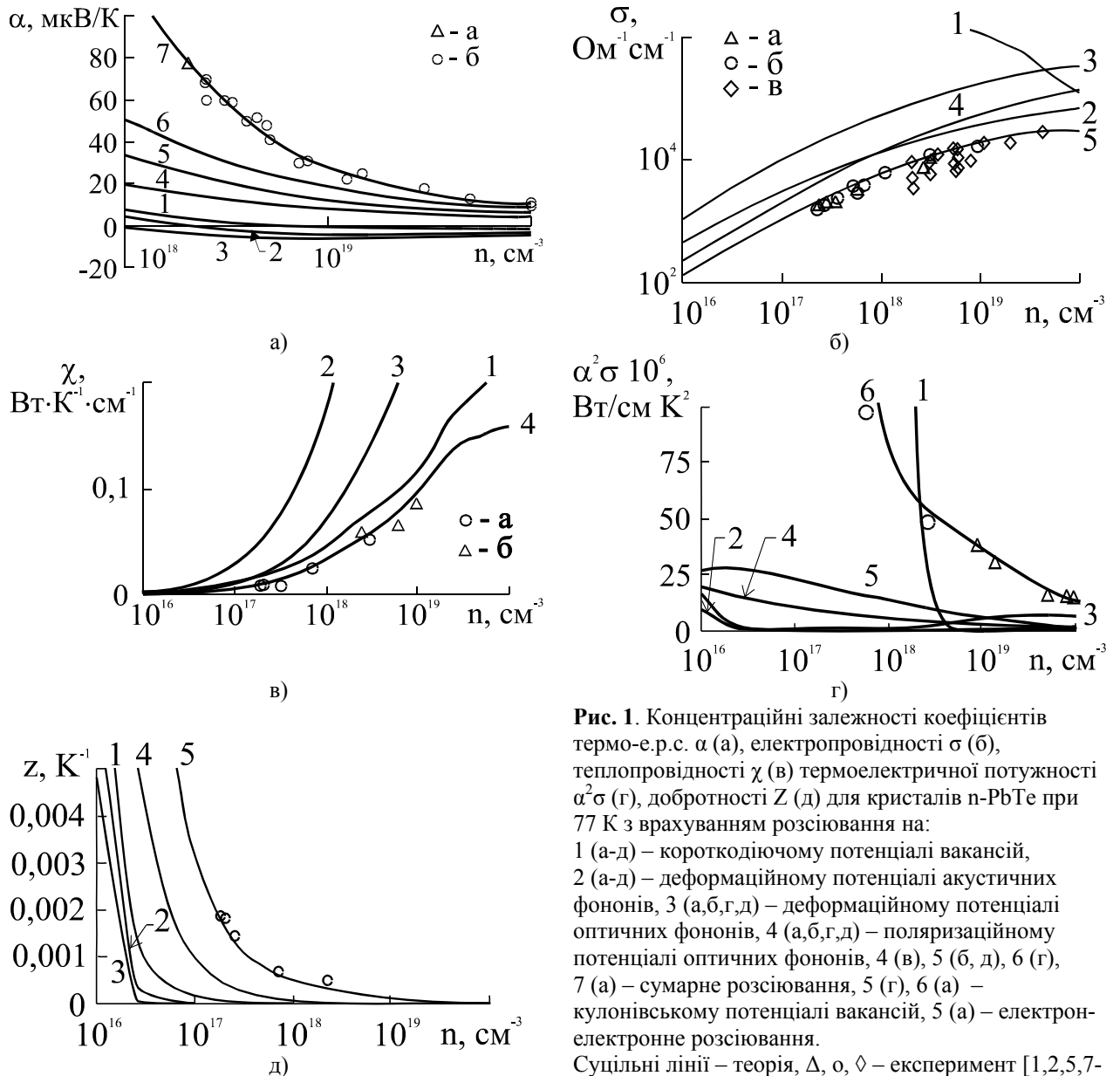


Рис. 1. Концентраційні залежності коефіцієнтів термо-е.р.с. α (а), електропровідності σ (б), теплопровідності χ (в) термоелектричної потужності $\alpha^2 \sigma$ (г), добротності Z (д) для кристалів n-PbTe при 77 К з врахуванням розсіювання на: 1 (а-д) – короткодючому потенціалі вакансій, 2 (а-д) – деформаційному потенціалі акустичних фононів, 3 (а,б,г,д) – деформаційному потенціалі оптичних фононів, 4 (а,б,г,д) – поляризаційному потенціалі оптичних фононів, 4 (в), 5 (б, д), 6 (г), 7 (а) – сумарне розсіювання, 5 (г), 6 (а) – кулонівському потенціалі вакансій, 5 (а) – електрон-електронне розсіювання. Суцільні лінії – теорія, Δ , \circ , \diamond – експеримент [1,2,5,7-10].

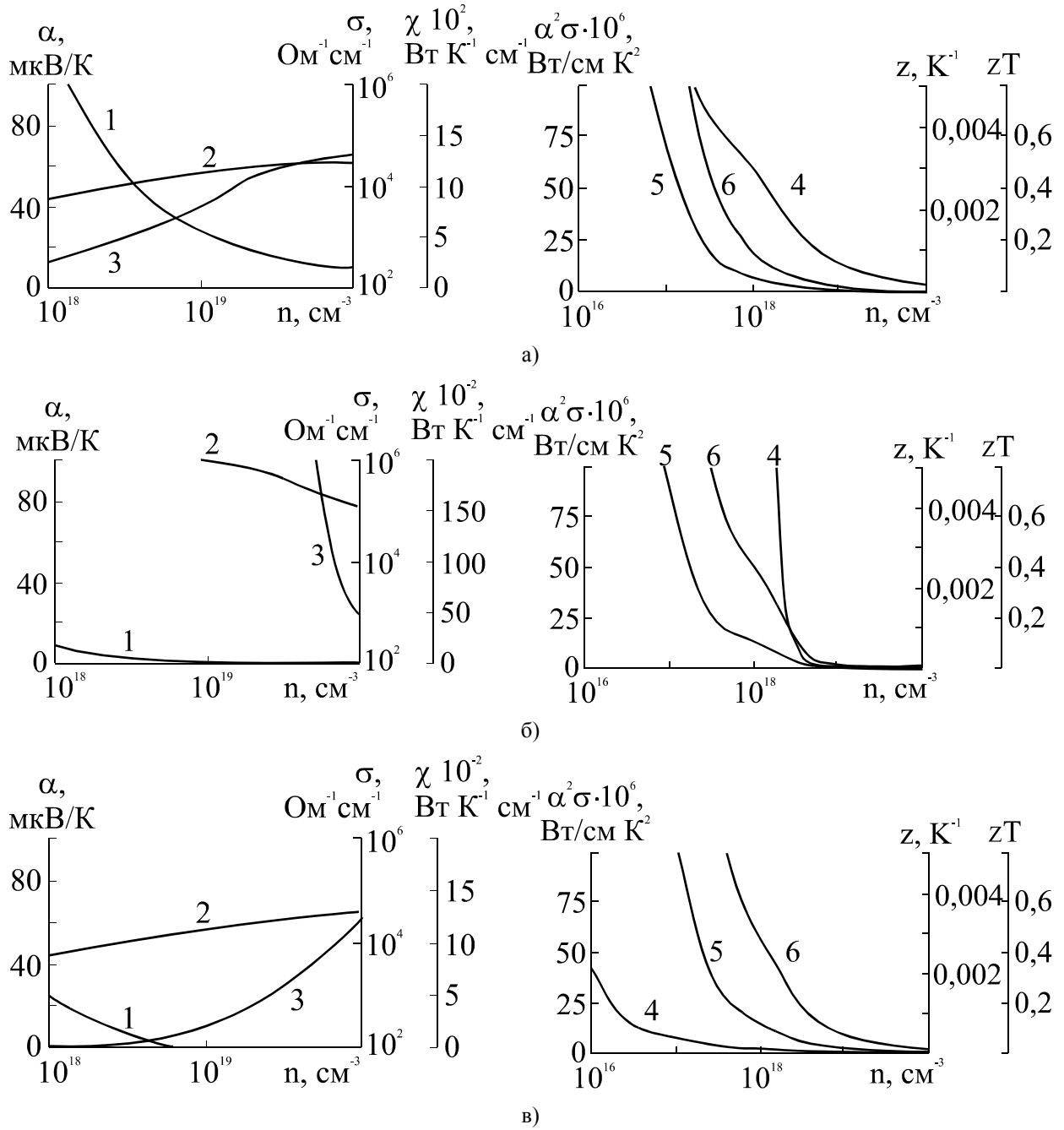


Рис. 2. Основні термоелектричні параметри кристалів n-PbTe при 77 К: а – враховано всі механізми розсіювання; б – розсіювання лише на вакансіях; в – розсіювання на фононах. 1 – термо-е.р.с., 2 – електропровідність, 3 – теплопровідність, 4 – термоелектрична потужність, 5 – добротність, 6 – безрозмірна добротність.

теоретичних розрахунків вказав концентраційні та температурні межі домінування основних механізмів розсіювання носіїв заряду: на кулонівському потенціалі вакансій (4,2 К для $n \sim 1 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), на деформаційному потенціалі оптичних фононів (300 К, для $n \sim 8 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), на деформаційному потенціалі акустичних фононів (4,2 К – $1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, 77 К – $8 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), на поляризаційному потенціалі оптичних фононів (77 К – $1 \cdot 10^{16} - 8,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 300 К – $1 \cdot 10^{16} - 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), на короткодіючому потенціалі вакансій (при високих

значеннях концентрацій: 4,2 К – $1 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, 77 К – $8,5 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, 300 К – $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

Із аналізу значень термо-е.р.с. видно, що максимальні α і мінімальні значення χ отримуються при врахуванні сумарної дії всіх існуючих механізмів розсіювання. Максимальне значення термоелектричної добротності Z буде залежати від значення коефіцієнта електропровідності. У свою чергу величина σ визначається видом розсіювання носіїв заряду. У таблиці 1 наведено значення електропровідності кристалів n-PbTe для різних концентрацій і температур, які відповідають

Таблиця 1

Термоелектричні параметри телуриду свинцю n-типу провідності

	концентрація, см ⁻³	10 ¹⁷	10 ¹⁸	10 ¹⁹
	температура, К			
α , мкВ/К	4,2	196	44	11
	77	871	145	40
	300	5951	984	155
σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	4,2	5758	50044	186171
	77	426	3266	12685
	300	11,6	155	1213
χ , Вт·К ⁻¹ ·см	4,2	0,00141	0,01223	0,04551
	77	0,00191	0,01464	0,05685
	300	0,0002	0,0027	0,02124

Таблиця 2

Значення безрозмірної добротності ZT для n-PbTe з врахуванням домінуючих механізмів розсіювання

	4,2	77	300
$n = 10^{17}$ см ⁻³	0,015	0,84	1,2
$n = 10^{19}$ см ⁻³	0,002	0,03	0,41

оптимальним величинам теплопровідності та термо-е.р.с. Значення безрозмірної термоелектричної добротності ZT представлено у табл. 2. Як видно із таблиць 1 і 2, досліджуваний матеріал має максимальні значення Z, ZT в області високих температур і низьких концентрацій вільних носіїв.

IV. Висновки

1. Розраховано коефіцієнти переносу (термо-е.р.с., теплопровідності та електропровідності) для кристалів n-PbTe в інтервалі температур 4,2-300 К та концентраційному діапазоні 10¹⁶-10²⁰ см⁻³.
2. Встановлено температурні та концентраційні інтервали домінування розсіювання носіїв заряду на кулонівському потенціалі вакансій, короткодіючому потенціалі вакансій, деформаційних потенціалах акустичних та оптичних фононів, поляризаційному потенціалі

3. оптимальні значення термоелектричної добротності Z та безрозмірної термоелектричної добротності ZT спостерігаються в області високих температур і низьких концентрацій вільних носіїв.

Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, вчений секретар Фізико-хімічного інституту;
Кланічка В.М. – кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри теоретичної і експериментальної фізики, директор Інституту природничих наук;
Лисак А.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Шперун В.М. – кандидат фізико-математичних наук.

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, Н.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbS* // М.: Наука, 384 с. (1968).
- [2] Л.И. Анатъчук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник* // К.: Наукова думка, 676 с. (1979).
- [3] A.F. Joffe. *Heat transfer in semiconductors* // *Canad. J. Phys.*, **34**, p.1342-1350 (1956).

- [4] Д.М. Заячук. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца // *ФТП*, **31**(2), сс. 217-221 (1997).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] Л.І. Никируй. Закони дисперсії та явища переносу в електронних кристалах селенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(2), сс. 277-282 (2001).
- [9] 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).
- [10] Л.І. Никируй, В.М. Кланічка, В.В. Нижникевич. Механізми рассеяния и оптимизация термоэлектрических параметров электронных кристаллов халькогенидов свинца // *X Международный Форум по термоэлектричеству*. Черновцы (2002).
- [11] Л.І. Никируй. Теплопровідність електронних кристалів халькогенідів свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(3), сс. 466-469 (2002).

L.I. Nykyruy, V.M. Klanichka, A.V. Lysak, V.M. Shperun

Thermal-Electricity Properties of Lead Telluride of the n-Type of Conductivity

*Physical-Chemical Institute at the 'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University
Shevchenko str., 57, 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 telluride of the n-type of conductivity are research with account of the dominate carrier scattering at the wide concentration (10^{16} - 10^{20} cm⁻³) and temperature range (4,2-300 K).