ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 4 (2011) С. 882-887

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 4 (2011) P. 882-887

УДК 621.315.592.

ISSN 1729-4428

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

Теплопровідність легованих кристалів PbTe:Bi(Sb). Теоретичні основи та розрахунок

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

Розраховано теплопровідність для PbTe:Sb та PbTe:Bi у температурному інтервалі 77-800 К. Встановлено характер поведінки теплопровідності 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 (2 ат. %) на теплопровідність кристалічного плюмбум телуриду.

Ключові слова: телурид свинцю, легування, теплопровідність, фононна дисперсія.

Стаття поступила до редакції 11.07.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

Халькогеніди свинцю (PbTe, PbSe, і PbS) – напівпровідникові сполуки IV-VI, які характеризуються вузькою забороненою зоною [1]. Активні дослідження цих матеріалів впродовж останніх десятиліть зумовлені їх важливістю для інфрачервоних датчиків (IR), лазерів, світло-випромінюючих пристроїв, фотоелектрики, високотемпературної термоелектрики [2-10].

Властивості халькогенідів свинцю можна модифікувати шляхом легування. Із літературних джерел [11] відомо, що домішки V групи Періодичної таблиці (Sb, Bi) по різному впливають на енергетичний спектр електронів у PbX (X=S, Se, Te), що пов'язують із амфотерними властивостями [12].

Невисока ефективність термоелектричних пристроїв є основною перепоною їх широкого використання. 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 [13].

Залежність кінетичних коефіцієнтів від концентрації вільних носіїв заряду дозволяє, провівши оптимізацію, досягнути максимуму коефіцієнта термоелектричної добротності. Як правило оптимізацію проводять для кожного матеріалу віток термоелемента окремо, що забезпечує максимум добротності термоелемента загалом [14]. Саме тому важливо вивчати вплив легування на кінетичні параметри матеріалу.

Введення домішки сурми і вісмуту робить можливим контроль концентрації електронів як у кристалах так і тонкоплівкових структурах PbTe [15] для оптимізації на їх основі, параметрів перетворювачів термоелектричної енергії n-p переходів для лазерних діодів, тощо [16]. Крім того, стибій надає кристалічному телурид свинцю надзвичайно низької граткової складової теплопровідності, що безперечно підвищує інтерес до вивчення його впливу у першу чергу в якості матеріалу для термоелектричних перетворювачів енергії [17].

У роботі проведено розрахунок теплопровідності зразків PbTe:Bi та PbTe:Sb для різного вмісту домішок для температур (77-800) К та виконано порівняння характеристик зразків PbTe, легованих Bi, Sb фіксованого вмісту домішки 2 ат. %.

I. Методика експерименту

Кристали телуриду свинцю отримували прямим сплавленням вихідних компонентів (свинець марки С-000, телур марки ТВ-4) у графітизованих кварцових ампулах, відкачаних до тиску ~10^{-2} Па.

Легування здійснювали під час синтезу сполук. Для цього в ампулу з точно розрахованими наважками вносили потрібну кількість домішки. Синтез зразків проводили протягом 6 годин при температурі ~1373 К із застосуванням вібраційного перемішування [18].

Зразки для вимірювань вирізали із литого матеріалу за допомогою електроіскрової установки. Для видалення пошкодженого шару, який утворювався на поверхні зразків при різці, їх

поверхню обробляли електрохімічним травленням в розчині $KOH+C_6H_6O+H_2O$ при температурі ~25^0C. Час травлення в розчині складав (20-25) с при густині струму 0,5 А/м^2. Електричні контакти наносили сплавом масового складу %: 57(Bi)+43(Sn) за допомогою флюсу $ZnCl_2+NH_4Cl+NiCl_2+H_2O$ [18].

Концентрація легуючої домішки стибію становила 1, 1.5 та 2 ат.% PbTe, вісмуту 0.25, 0.5, 1 та 2 ат.% PbTe. На одержаних таким чином зразках проводили вимірювання кінетичних параметрів у постійних електричних і магнітних полях.

II. Елементи теорії розрахунку теплопровідності

Теплопровідність напівпровідників визначається різними механізмами переносу тепла. У такому випадку коефіцієнт теплопровідності можна представити як суперпозицію складових:

$$c = c_{ел} + c_{гр} + c_{фт} + c_{б}, \qquad (1)$$

тут $c_{ел}$ – електронна, $c_{гр}$ – ґраткова, $c_{фт}$ – фотонна і $c_{б}$ – біполярна. Завдяки відносно малому значенню ширини забороненої зони PbTe, фотонною та біполярною складовими можна знехтувати. Відповідно, вираз (1) можна представити у вигляді

$$\chi = \chi_{ел} + \chi_{гр} \qquad (2)$$

Вимірювання теплопровідності у сильному магнітному полі є простим та надійним способом розділення теплопровідності на ґраткову (експериментально вимірюється ґраткова складова теплопровідності) та електронну ($\chi_{ел} = \chi_0 - \chi_{гр}$, де χ_0 – повна теплопровідність, виміряна при відсутності магнітного поля) складові [19].

Розрахунок електронної складової проводився згідно закону Відемана-Франца [3,20,21]

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

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

Точний розрахунок ґраткової складової теплопровідності загалом є можливим, але вимагає вивчення енергетичної структури та ангармонічних процесів у кристалах та доброго узгодження з рівнянням Больцмана, що вимагає громіздких математичних розрахунків [19,22,23]:

$$q_i = -k_{ij}\frac{\partial T}{\partial x_i}, \qquad (4)$$

де q_i – потік тепла, k_{ij} – тензор теплопровідності другого рангу, $\frac{\partial T}{\partial x_i}$ – градієнт температури. Для матеріалів, у яких тензор теплопровідності ізотропний, вираз (4) можна переписати:

$$q = -k\frac{\partial T}{\partial x}. \qquad (5)$$

Враховуючи рух тепла в ізотропному середовищі, отримаємо рівняння теплопровідності:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left(k\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)\delta_{ij} = \rho C_P\frac{\partial T}{\partial t} \qquad (6)$$

де ρ – густина, C_P – ізобарична теплоємність. Поділивши обидві частини на ρC_P отримаємо:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \qquad (7)$$

де $D = \frac{k}{\rho C_P}$ – коефіцієнт дифузії. Враховуючи, що k визначається виразом [22]:

$$k = \sum_q\sum_{s=1}^{3N} C_{q,s}\upsilon_{q,s}^2\tau_{q,s} \qquad (8)$$

де υ – швидкість звуку у кристалі, τ – час релаксації, сумування відбувається по всіх напрямках вектора q та поляризаційних індексах s. Враховуючи вищенаведене та той факт, що $C_{q,s} = C_{äð}$ вираз для ґраткової складової теплопровідності можна записати:

$$\chi_{гр} = \frac{1}{3}C_{гр}\upsilon^2\tau, \qquad (9)$$

де $C_{гр} = \frac{\hbar^2\omega^2}{k_0T^2}\frac{e^{\hbar\omega/k_0T}}{(e^{\hbar\omega/k_0T}-1)^2}$. Саме тому є потреба в створенні моделей, що спрощують теоретичні розрахунки, які в першу чергу пов'язані із фононною дисперсією.

Серед існуючих моделей слід відзначити

Таблиця

Значення коефіцієнта теплопровідності (χ, мВт·см$^{-1}$К$^{-1}$) легованого PbTe:Bi(Sb), залежно від вмісту домішки

ат. %	77 K	200 K	300 K	450 K	600 K	800 K
	Bi					
0,25	20	9	8,8	–	–	–
0,5	17,3	8,8	8,5	–	–	–
1	12,4	11,1	8,3	–	–	–
2	–	–	12,4	10,1	9	6,5
Sb						
1	–	–	19,7	12,1	4,7	4,1
1,5	–	–	21,3	9,6	4,6	5,6
2	–	–	19,1	7	5,3	4,6

наступні [23,24,25]:

Модель Дебая: з експериментальних даних відомо, що при низьких частотах, частота фонона пропорційна його хвильовому числу:

$$\omega = \upsilon_0 \kappa \qquad (10)$$

де υ_0 - нижня межа частоти.

Модель Дебая використовує формулу (10) для всього діапазону частот і не робить різниці між повздовжніми та поперечними фононами, що є суттєвим недоліком.

Голландська модель: дана модель враховує різницю між повздовжніми та поперечними фононами і враховує дисперсію, яка розділяє кожну вітку на два лінійні сегменти. Проте зміна нахилу кривих швидкостей в різних областях не врахована.

Модель синуса: у цій моделі фононні дисперсійні співвідношення для кожної поляризації апроксимуються як для одноатомного лінійного ланцюжка:

$$\omega_i = \omega_{mi} \sin\left(\frac{\pi k_i}{2}\right). \qquad (11)$$

Критичним недоліком для даної моделі є нереалістична поведінка швидкості звуку в кристалі при низьких частотах, що спричинює суттєві відмінності із експериментальними результатами.

Модель Тіварі: дана модель використовує наступні крайові умови для межі зони Брюллюена:

$$k_i(\omega_i = 0) = 0 \qquad \left.\frac{\partial k_i}{\partial \omega_i}\right|_{\omega_i = 0} = \frac{1}{\upsilon_{0i}}, \qquad (12)$$

$$\left.\frac{\partial \omega_T}{\partial k_T}\right|_{k \to 1} = 0. \qquad (13)$$

Незважаючи на це, модель Тіварі не пояснює експериментальну поведінку на краю зони Брюллюена.

Модель умов межі зони Брюллюена (УМЗБ): ця модель є модифікацією моделі Тіварі, оскільки граничні умови виражаються вище наведеними співвідношеннями (12)-(13). Використовується квадратична залежність хвильового числа для повздовжніх фононів і кубічна залежність хвильового числа для поперечних фононів та накладається умова $\omega_i(k_{mi}) = \omega_{mi}$.

Порівнюючи дані моделі з експериментальними даними [26], можна підкреслити найкраще співпадіння моделі Тіварі та моделі УМЗБ. Дані моделі добре узгоджуються майже по всій зоні Брюллюена. Найбільше відхилення спостерігається для поперечних фононів на межі зони [27].

Враховуючи вищесказане стає зрозумілою наявність багатьох емпіричних чи напівемпіричних виразів для розрахунку ґраткової складової теплопровідності. Так, зокрема, ще в роботах Аскерова та інших дослідників [18,28] були запропоновані вирази для розрахунку ґраткової складової теплопровідності:

$$\chi_{гр} = \frac{a}{\sqrt{T}}, \qquad (14)$$

де a – коефіцієнт, який вибирається таким чином, щоб температурні залежності були близькими до експериментальних даних.

$$\chi_{ел} = \chi_0 \left(1 - \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi_0}\right), \qquad (15)$$

де α – коефіцієнт термо-е.р.с.

$$\chi_{гр} = \frac{2k_0 \chi_{ел}}{\alpha e - 2k_0}. \qquad (16)$$

Вирази (14)-(16) згідно [13,19] дають добре узгодження із експериментом. В нашому розрахунку ми використовували вираз (16) для визначення ґраткової складової теплопровідності.

III. Результати дослідження та їх аналіз

Як видно із таблиці, підвищення температури обумовлює зменшення величини теплопровідності для усіх розглянутих зразків. Із збільшенням вмісту легуючої домішки при різних температурах не спостерігається чіткої закономірності у зміні теплопровідності. Концентраційна залежність теплопровідності (рис. 1, 2) також підтверджує зменшення величини теплопровідності із температурою як для зразків PbTe:Bi, так і для

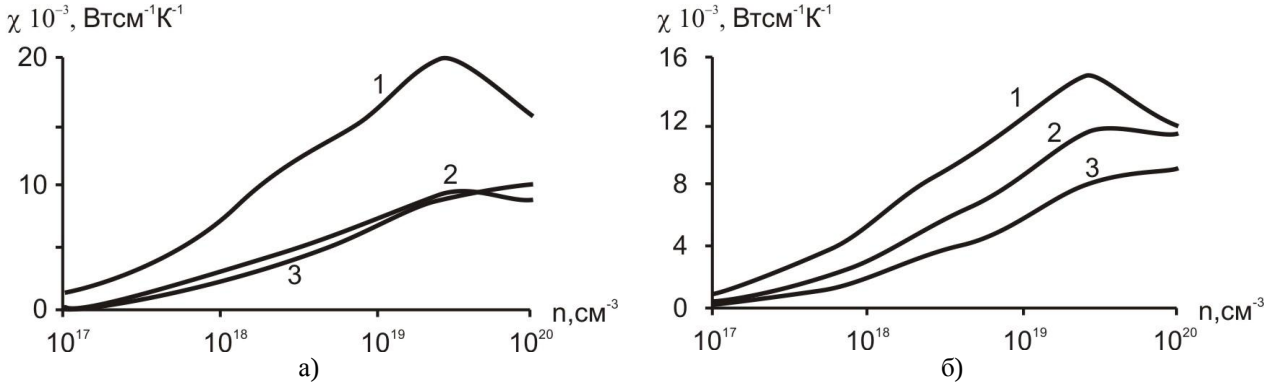

Рис. 1. Концентраційні залежності теплопровідності *c* для зразків PbTe:Bi вміст домішки 0,25 ат. % (а) та 1 ат. % (б): 1 – 77 К, 2 – 200 К та 3 – 300 К.

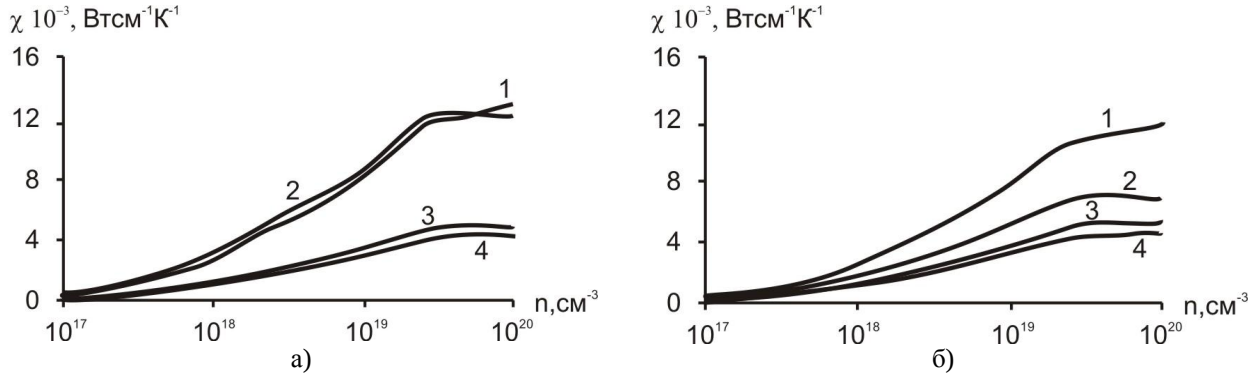

Рис. 2. Концентраційні залежності теплопровідності *c* для зразків PbTe:Sb вміст домішки 1 ат. % (а) та 2 ат. % (б): 1 – 300 К, 2 – 450 К, 3 – 600 К та 4 – 800 К.

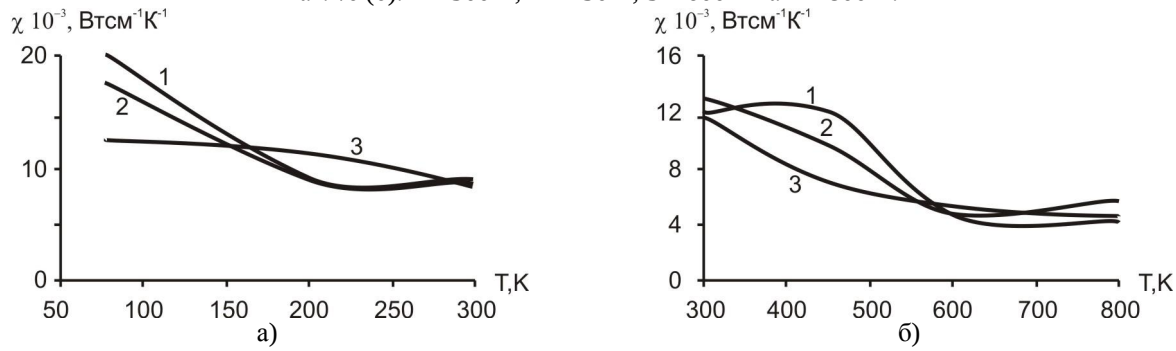

Рис. 3. Температурні залежності теплопровідності *c* для зразків PbTe:Bi (а): 1 – 0,25, 2 – 0,5 та 3 – 1 ат. % та PbTe:Sb (б): 1 – 1, 2 – 1,5 та 3 – 2 ат. %.

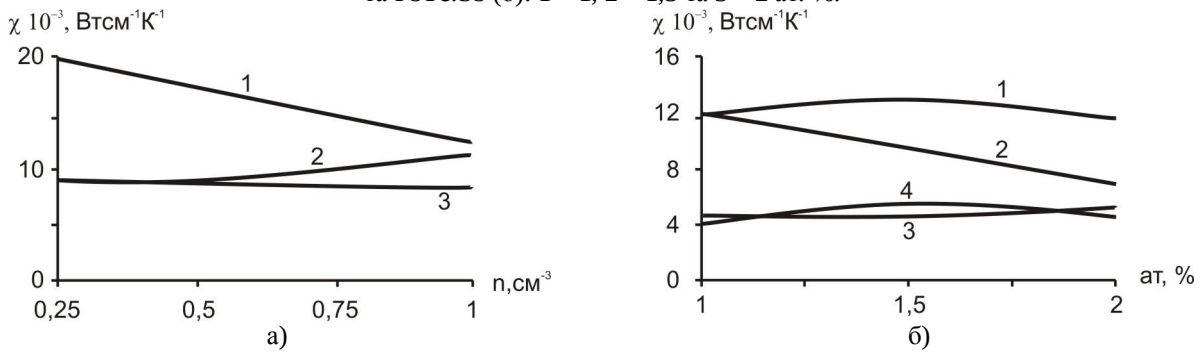

Рис. 4. Залежність теплопровідності *c* від вмісту домішки для зразків PbTe:Bi (а): 1 – 77, 2 – 200 та 3 – 300 К та PbTe:Sb (б): 1 – 300, 2 – 450, 3 – 600 та 4 – 800 К.

зразків PbTe:Sb. Привертає увагу той факт, що із збільшенням вмісту домішки, як вісмуту так і сурми, відбувається вирівнювання концентраційних залежностей при різних температурах. Таку поведінку можна пояснити характером зміни густини станів, яка прямо залежить від концентрації носіїв заряду [29]. Температурні залежності теплопровідності (рис. 3) демонструють підтвердження вище зроблених висновків, а також вказують на вирівнювання залежності із збільшенням вмісту домішки (криві 3, рис. 3,а,б).

Із залежностей теплопровідності від вмісту домішки (рис 4) помітно, що при різних температурах поведінка залежностей сильно відрізняється. Даний факт ще раз підтверджує зміну густини станів із зміною концентрації носіїв заряду. Також можна зробити висновок, що при зростанні температури від 600 К і вище зміни значення теплопровідності від вмісту домішки не спостерігається (криві 3,4, рис. 4,б). Така поведінка пояснюється повною іонізацією домішкових атомів при цій та вищих температурах.

На рис. 5 наведені концентраційна та температурна залежності теплопровідності для зразків легованих вісмутом та сурмою фіксованого складу 2 ат. %. Як видно характер поведінки концентраційних залежностей обох домішок при одній і тій ж температурі подібний (криві 1,2 та 3,4 рис. 5,а). Також очевидним фактом є те, що зразки леговані сурмою володіють меншою теплопровідністю аніж зразки леговані домішкою вісмуту, що добре узгоджується з літературними даними [17]. Температурна залежність (рис. 5,б) також вказує на менші значення теплопровідності у зразків легованих сурмою на всьому розглянутому температурному інтервалі (300-800 К).

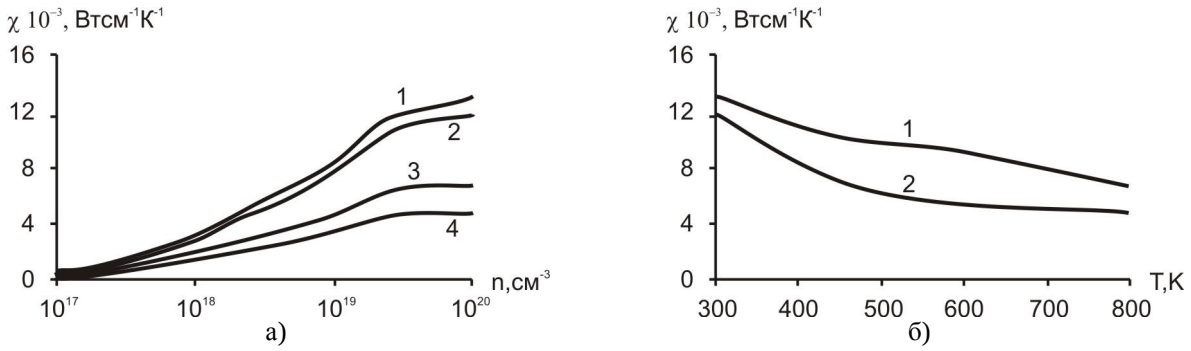

Рис. 5. Концентраційна (а): 1 – 300 К (Bi), 2 – 300 К (Sb), 3 – 800 К (Bi), 4 – 800 К (Sb) і температурна залежність теплопровідності *c* (б): 1 – Bi, 2 – Sb для зразків PbTe:Bi та PbTe:Sb фіксованого вмісту домішки 2 ат. %.

Висновки

1. Синтезовано зразки кристалічних PbTe:Bi та PbTe:Sb із різним вмістом домішки вісмуту (0.25, 0.5, 1 та 2) ат. % Bi та сурми (1, 1.5 та 2) ат. % Sb.
2. Виконано розрахунок теплопровідності PbTe:Bi та PbTe:Sb для різного вмісту домішок для температур (77-800) К.
3. Проведено порівняння характеристик зразків PbTe, легованих Bi, Sb, фіксованого вмісту домішки 2 ат. %.

Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задач та обговорення результатів.

Робота частково фінансується в межах наукових проектів Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України (державний реєстраційні номера 0110U007676 та 0111U005501).

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

[1] Л.И. Анатычук *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник*. Наукова думка, К., 676 с. (1979).
[2] Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *УФН*, **180**(8), сс. 821-838 (2010)
[3] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов, *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbSe, PbS*. Наука, Москва, 384 с (1968).
[4] Д.М. Заячук К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца // *ФТП.*, **31**(2), сс. 217–220 (1997).
[5] Lead Chalcogenides: Physics and Applications (Optoelectronic Properities of Semiconductors and Superlattices), ed. by D.Khokhlov. Taylor & Francis, New York, 720 p. (2002).
[6] Shimanska W., Dietl T. Electron scattering and transport phenomena in small-gap zinc-blend semiconductors // *J. Phys. and Chem. Solids*, **39**(10), pp. 1025-1040 (1978).
[7] D.M. Freik, L.I. Nykyruy, V.M. Shperun, Scattering Mechanisms of Electrons on Monocrystalline PbTe, PbSe and PbS // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics.*, **5**(4), pp. 362-367 (2002).
[8] G.P. Agrawal and N.K. Dutta, *Semiconductor Lasers.* Van Nostrand Reinhold, New York, 547 p. (1993).
[9] J.H. Dughaish, Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation // *Physica B.*, **322**, p. 205 (2002).
[10] C. Wood, Materials for thermoelectric energy conversion // *Rep. Prog. Phys.*, **51**, p. 459 (1988).
[11] Л.Н. Бытенський, В.И. Кайданов, В.П. Максенко, Р.Б. Мельник, С.А. Пемов. Самокомпенсация донорного действия висмута в теллуриде свинца // *Физика и техника полупроводников.* **18**(3), сс. 489-492 (1984).
[12] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа AIVBVI // *Физика и техника полупроводников.* **28**(3), сс. 369-392 (1994).
[13] О.И. Марков. Об оптимизации концентрации носителей заряда ветви охлаждающего термоэлемента // *Журнал технической физики* **75**(6) сс. 132-133 (2005).
[14] Н.М. Жукова, А.П. Кашин, М.З. Максимов, О.В. Марченко // *ФТП* **23**(10) СС. 1908-1910 (1989).
[15] J.R. Sootsman, Huijun Kong, Ctirad Uher, J.J. D'Angelo, Chun-I Wu, T.P. Hogan, Thierry Caillat, M.G. Kanatzidis Large enhancements in the thermoelectric power factor of bulk PbTe at high temperature via synergistic co-nanostructuring // *Angewandte Chemie* **12**, pp. 751-756 (2008).
[16] E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, O.S. Vodorez. Temperature dependences and isotherms or galoanomagnetic properties of Bi doped PbTe crystals and thin films // *Functional materials.* **13**(4), pp. 571-576 (2006).

[17] Jiaqing He, Joseph R. Sootsman, Steven N. Girard, Jin-Cheng Zheng, Jianguo Wen, Yimei Zhu, Mercouri G. Kanatzidis, and Vinayak P. Dravid. On the Origin of Increased Phonon Scattering in Nanostructured PbTe Based Thermoelectric Materials // *J. AM. CHEM. SOC.* **132** pp. 8669–8675 (2010).
[18] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей. Механізми розсіювання та ефективна маса носіїв заряду у легованому талієм плюмбум телуриді PbTe:Tl // *Фізика і хімія твердого тіла* **11**(1) сс. 582-586 (2010).
[19] Pallab Bhattacharya, Roberto Fornari, Hiroshi Kamimura. *Comprehensive semiconductor science and technology*. Elsevier, Oxford p. 426 (2011).
[20] В.И. Фистуль. *Введение в физику полупроводников*. Высш. шк., Москва с. 352 (1984).
[21] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников*. Энергоатомиздат, Москва с. 392 (1985).
[22] Stephen Stackhouse, Lars Stixrude. Theoretical Methods for Calculating the Lattice Thermal Conductivity of Minerals // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. **71** pp. 253-269 (2010).
[23] Joseph Callaway. Model for Lattice Termal Conductivity at Low Temperatures // Phys.Rev. **113**(4) pp. 1045-1051 (1959).
[24] M.G. Holland. Analysis of Lattice Thermal Conductivity // *Phys.Rev*. **132** pp. 2461–2471 (1963).
[25] M.D. Tiwari, B.K. Agrawal. Analysis of the Lattice Thermal Conductivity of Germanium // *Phys.Rev.B.* **4** pp. 3527–3532 (1971).
[26] G. Nilsson, G. Nelin. Phonon Dispersion Relations in Ge at 80 K // *Phys.Rev.B.* **3** pp. 364–369 (1971).
[27] J.D. Chung, A.J.H. McGaughey, M. Kaviany Role of Phonon Dispersion in Lattice Thermal Conductivity Modeling // *Journal of Heat Transfer*. **126** pp. 376-380 (2004).
[28] Б.М. Аскеров. *Электронные явления переноса в полупроводниках*. Наука, Москва с. 320 (1985).
[29] K. Hoang and S.D. Mahanti Electronic structure of Ga-, In-, and Tl-doped PbTe: A supercell study of the impurity bands // *Phys.Rev.B.* **78** pp. 085111-1–085111-8 (2008).

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

Thermal Conductivity in Doped Crystals PbTe:Bi(Sb). Theoretical Basis and Calculation

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

Determined the termal conductivity for PbTe:Sb and PbTe:Bi in the temperature range 77-800 K. The conduct type termal conductivity 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 impact of doping impurities (Sb, Bi) fixed content (2 at.%) on the termal conductivity crystalline lead telluride.

Key words: Lead telluride, doping, termal conductivity, phonon dispersion.