

Маргарита Крайнова, Остап Матківський, Ігор Горічок

Оптимізація концентрації носіїв заряду у PbTe для досягнення максимальної термоелектричної добротності

Карпатський національний університет імені Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ, Україна,
igor.horichok@cnu.edu.ua

Основним методом отримання ефективних термоелектричних матеріалів є створення мікро та макродефектів для зменшення коефіцієнта ґраткової теплопровідності, а також легування електроактивними домішками для досягнення оптимального значення хімічного потенціалу носіїв заряду η та, відповідно, оптимальної концентрації носіїв заряду n (чи p). Оскільки безрозмірна термоелектрична добротність ZT є немонотонною функцією від хімічного потенціалу носіїв то визначення оптимального рівня легування є відносно складною задачею, що у випадку її експериментального способу вирішення, потребує значних ресурсів. У даній роботі, використовуючи модель електропровідності, що враховує один домінуючий механізм розсіювання носіїв заряду та модель теплопровідності, що враховує розсіювання фононів на фононах, границях зерен та нанодфектах визначено оптимальні значення хімічного потенціалу носіїв та їх концентрації при яких функція $ZT(\eta)$ за заданої температури досягає максимуму. Розрахунок проведено для телуриду свинцю електронного та діркового типу провідності з врахуванням двох типів носіїв (основних та неосновних) та з врахуванням біполярної складової коефіцієнту теплопровідності. Розраховано середні значення термоелектричної добротності для функціонально ґradientних матеріалів n та p типів провідності в діапазоні температур (400-800) К.

Ключові слова: телурид свинцю, термоелектрична добротність, легування.

Подано до редакції 24.04.2026 р.; прийнято до друку 03.09.2026 р.; опубліковано 19.09.2026 р.

Вступ

Термоелектричні перетворювачі – пристрої, що здатні перетворювати теплову енергію в електричну (і навпаки) та характеризуються рядом суттєвих переваг у порівнянні з іншими джерелами електричної енергії. В першу чергу – це надійність та довговічність роботи їх [1-3], що визначає їх особливу перспективу для використання в автономних системах та пристроях, що можуть не обслуговуватись тривалий час. Одним з кращих матеріалів для створення термоелектричних генераторів, що працюють в діапазоні температур (500-800 К), є вузькозонний напівпровідник групи A^4B^6 телурид свинцю. Незважаючи на тривалі дослідження даного матеріалу [4, 5], дослідниками регулярно пропонуються нові способи модифікації його властивостей з метою підвищення експлуатаційних характеристик [6, 7, 8].

Ефективність роботи термоелектричного перетворювача, тобто його коефіцієнт корисної дії, функціонально визначається числовим значенням безрозмірної термоелектричної добротності матеріалу [1-4]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T$$

де S – коефіцієнт Зеебека, σ – питома електропровідність, k – коефіцієнт теплопровідності, який можна розділити на ґраткову k_{lat} та електронну k_{el} складові. Усі зазначені параметри S , σ , k для напівпровідникового матеріалу є функціями хімічного потенціалу носіїв μ (або, що більш зручно, приведенного хімічного потенціалу $\eta = \mu/k_0 T$), змінюючи який можна впливати на числові значення термоелектричної добротності. Для зазначеного класу

матеріалів контроль хімічного потенціалу відносно легко реалізовується шляхом легування електроактивними домішками – донорами чи акцепторами.

Відомо [9], що $ZT(\eta)$ є немонотонною функцією від η і характеризується максимумом (ZT_{max}) в околі $\eta \approx 0$. Визначення координати максимуму (тобто оптимального значення хімічного потенціалу η_{opt}) дозволяє встановити оптимальну концентрацію носіїв n_{opt} (p_{opt}) та легуючої домішки у матеріалі для досягнення максимальної термоелектричної добротності. Таким чином дана задача має важливе практичне значення для отримання ефективних термоелектричних матеріалів. Її вирішення є актуальним для об'єктів різної структури: моно- і полікристалів [4, 10], багатофазних матеріалів [11], надграток [12], низько розмірних кристалічних матеріалів [13]. При цьому дослідниками використовуються різні наближення (наприклад вироджена чи не вироджена статистика, параболічні чи непараболічні зони та ряд інших), що іноді суттєво впливає на результат розрахунку і можливість його апроксимації на інші матеріали. Детальний аналітичний огляд робіт в яких досліджувалась на екстремальність залежність $ZT(\eta)$ наведено в роботі [14].

Одним із зручних підходів, що часто використовується при аналізі $ZT(\eta)$, є представлення виразу для термоелектричної добротності у вигляді $ZT = f_1(\eta)/[1/B + f_2(\eta)]$, де $f_1(\eta)$ і $f_2(\eta)$ – функції, що залежать лише від хімічного потенціалу носіїв, а B – термоелектрична якість, що не залежить від хімічного потенціалу, а її числове значення визначається ефективною масою густини станів носіїв m_d^* , їх рухливістю u та гратковою складовою коефіцієнта теплопровідності k_{lat} : $B \sim (m_d^*)^{3/2} \cdot u/k_{lat}$. Далі, для визначення ZT_{max} , часто використовують емпірично визначені числові значення u/k_{lat} [15], що не завжди дозволяє встановити однозначний зв'язок між координатами екстремуму η_{opt} та механізмами розсіювання носіїв заряду чи фононів. А це ускладнює аналіз можливих способів впливу на формування термоелектричного матеріалу з заданими властивостями. Натомість, зокрема у роботі [14], рухливість носіїв, як і S , σ та k_{el} , при визначенні ZT_{max} розраховувалась аналітично як функція від η . При цьому вдалось проаналізувати вплив різних можливих механізмів розсіювання носіїв на формування числового значення ZT_{max} для матеріалу n та p типу провідності. Недоліком даної роботи є те, що при розрахунках не враховано вплив неосновних носіїв. Також в [14] граткова складова коефіцієнта теплопровідності вважалась рівною k_{lat} для монокристалічного PbTe, тоді як зазвичай матеріали для термоелектричних перетворювачів, в тому числі і PbTe, отримують методом пресування порошку. Відповідно, необхідно враховувати вплив границь зерен на процеси теплоперенесення.

В даній роботі поставлена мета: 1) використовуючи описаний в [14] підхід та додатково враховуючи неосновні носіїв заряду, провести розрахунок оптимальних значень хімічного потенціалу для PbTe та відповідної концентрації

вільних носіїв заряду, що відповідають максимумам залежності $ZT(\eta)$ для діапазону температур 400-800 K; 2) на основі аналітичного розрахунку граткової складової коефіцієнта теплопровідності з врахуванням різних механізмів розсіювання фононів оцінити ефективність зменшення теплопровідності матеріалу при створенні дефектів різних розмірів та розмірностей у PbTe; 3) провести оцінку ефективності використання функціонально градієнтних матеріалів на основі PbTe.

I. Методика розрахунку

Розділяючи коефіцієнт теплопровідності на граткову k_{lat} та електронну k_{el} складову, а також використовуючи закон Відемана-Франца для визначення k_{el} ($k_{el} = L_0 T \sigma$) термоелектрична добротність ZT може бути представлена як:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k_{lat} + L_0 T \cdot \sigma} T = \frac{S^2}{k_{lat} / \sigma + L_0 T} T \quad (1)$$

Тут L_0 – стала Лоренца. Забігаючи наперед, варто зазначити, що коефіцієнт Зеебека та стала Лоренца функціонально залежать лише від інтегралів Фермі, тоді як розрахунок k_{lat} та k_{el} є більш складним і вимагає знання багатьох параметрів матеріалу.

У двозонному наближенні Кейна [16]:

$$S = -\frac{k_0}{e_0} \left[\frac{I_{r+1,2}^1(\eta, \beta)}{I_{r+1,2}^0(\eta, \beta)} - \eta \right] \quad (2)$$

Тут r – параметр, що характеризує механізм розсіювання носіїв струму ($r = 0$ – розсіювання на деформаційному потенціалі акустичних (DA) та оптичних (DO) фононів, а також, на короткодійному потенціалі дефектів (SP); $r = 1$ – розсіювання на поляризаційному потенціалі оптичних фононів (PO); $r = 2$ – розсіювання на кулонівському потенціалі іонізованих дефектів (ID)), $I_{n,k}^m(\eta, \beta)$ – інтеграли Фермі, які згідно [16], визначаються як

$$I_{n,k}^m(\eta, \beta) = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) \frac{x^m (x + \beta x^2)^n dx}{(1 + 2\beta x)^k}$$

У представленому виразі $x = E/k_0 T$ – приведена енергія, $\eta = \mu/k_0 T$ – приведений хімічний потенціал носіїв (μ – хімічний потенціал носіїв), $\beta = k_0 T/E_g$ – параметр непараболічності зони, E_g – ширина забороненої зони, $f_0 = (1 + e^{x-\eta})^{-1}$ – функція розподілу Фермі-Дірака.

Стала Лоренца L_0 для двозонної моделі Кейна виражається через двопараметричні інтеграли Фермі наступним чином [16]:

$$L_0(\eta, \beta) = \left(\frac{k_0}{e_0} \right)^2 \left[\frac{I_{r+1,2}^2(\eta, \beta)}{I_{r+1,2}^0(\eta, \beta)} - \left(\frac{I_{r+1,2}^1(\eta, \beta)}{I_{r+1,2}^0(\eta, \beta)} \right)^2 \right] \quad (3)$$

Питома електропровідність визначається як добуток рухливості носіїв на їх концентрацію та на елементарний заряд:

$$\sigma = une \quad (4)$$

Для непараболічної зони [16], концентрація носіїв у ній:

$$n = \frac{(2m_{d,0}^* kT)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2 \hbar^3} I_{3/2,0}^0(\eta, \beta) \quad (5)$$

Тут $m_{d,0}^*$ – ефективна маса густини станів на дні зони. Рухливість носіїв [16]:

$$u = e \frac{\tau_0(T)}{m_{n,0}^*} \cdot \frac{I_{r+1,2}^0(\eta, \beta)}{I_{3/2,0}^0(\eta, \beta)} \quad (6)$$

Тут $m_{n,0}^*$ – ефективна маса на дні зони. Таким чином питома електропровідність:

$$\sigma = e^2 \cdot \frac{(2m_{d,0}^* kT)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2 \hbar^3} \cdot \frac{\tau_0(T)}{m_{n,0}^*} \cdot I_{r+1,2}^0(\eta, \beta) \quad (7)$$

Вирази для $\tau_0(T)$ для різних можливих механізмів розсіювання приведено у додатку 1. У випадку одночасної дії кількох механізмів розсіювання рухливість може бути визначена за правилом Матіссена:

$$\frac{1}{u} = \sum \frac{1}{u_i}$$

Ефективна маси густини станів легких дірок і електронів вважалась функцією від температури і визначалась як:

$$m_{d,0}^* = m_0^* \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \quad (8)$$

де $T_0 = 120$ K, $\alpha = 0.4$, $m_0^* = 0.142m_0$ [17]. Для важких дірок, оскільки зона параболическа, ефективна маса густини станів є константою і становить $1 \cdot m_0$ [17]. Ефективна маса на дні зон визначалась з рівняння $m_{d,0}^* = N^{\frac{2}{3}} m_{n,0}^*$, де N – кількість екстремумів зони у зоні Брілюєна (для PbTe – $N = 4$ для електронів та легких дірок і $N = 12$ для важких дірок [18]).

Розрахунок граткової складової коефіцієнта теплопровідності здійснювали згідно виразу [19]:

$$k_{lat} = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} c_v(\omega) v_s(\omega)^2 \tau(\omega) d\omega \quad (9)$$

Тут C_V – теплоємність одиниці об'єму, v_s – швидкість звуку, $\tau(\omega)$ – час релаксації для процесів розсіювання фононів, ω_D – частота Дебая, яку розраховували з виразу $\omega_D = k\theta/(h/2\pi)$, де θ – температура Дебая (для PbTe $\theta = 125$ K [20]). У випадку високих температур ($T > \theta$), а також нехтуючи різницею між фазовою і груповою швидкостями [19]:

$$c_v(\omega) = \frac{3k\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \quad (10)$$

Швидкість звуку у (9) і (10) зазвичай вважають сталою величиною, рівною емпіричному значенню, а вирази для часів релаксації фононів $\tau(\omega)$ при різних механізмах розсіювання наведено у додатку 2. При одночасній кількох механізмів, як і у випадку

розсіювання носіїв заряду, сумарний час релаксації визначається за правилом Матіссена.

Наведені вище вирази дозволяють провести розрахунок термоелектричної добротності у випадку монополярної провідності. У випадку наявності двох типів носіїв (електронів і дірок) із співмірними концентраціями питома електропровідність матеріалу визначатиметься як [15]:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = |e|(u_n n + u_p p) \quad (11)$$

Коефіцієнт Зеебека:

$$S = \frac{S_n \sigma_n + S_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (12)$$

Електронна складова коефіцієнта теплопровідності:

$$k_{el} = k_{el,n} + k_{el,p} \quad (13)$$

При цьому, хімічні потенціали електронів та дірок пов'язані між собою співвідношенням:

$$\eta_p = -E_g - \eta_n \quad (14)$$

Також у випадку наявності носіїв двох типів крім граткової та електронної складової коефіцієнта теплопровідності необхідно врахувати внесок біполярної теплопровідності [15]:

$$k_{bip} = \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} (|S_n| - |S_p|)^2 T \quad (15)$$

II. Результати та їх аналіз

Рухливість. Основною складовою використаного алгоритму розрахунку $ZT(\eta)$ є модель, що описує процеси розсіювання вільних носіїв заряду у PbTe. Для даного напівпровідника така модель вважається відносно добре розробленою [21] і реалізована в наближенні часу релаксації. Основні обмеження даного наближення пов'язані із складністю врахування непружних взаємодій та складністю визначення енергетичних характеристик взаємодії носіїв з розсіюючими центрами. Щодо першого обмеження, то в температурній області практичного застосування PbTe як матеріалу для термоелектричних генераторів основні механізми розсіювання носіїв є пружними. Щодо другого, то для більшості механізмів розсіювання в процесі багаторічних досліджень вдалось визначити взаємоузгоджений комплекс модельних параметрів, що дозволяє адекватно описувати експериментальні дані. Щоправда, у більшості випадків ці значення отримували при температурах $T \leq 300$ K. Тому їх використання при високих T потребує уточнень. З іншого боку, в багатьох випадках навіть при високих T з даним набором параметрів вдається адекватно описувати експериментальні дані [22].

На рис. 1, 2 наведено результати розрахунку рухливостей носіїв в залежності від концентрації носіїв та температури. На їх основі можна робити

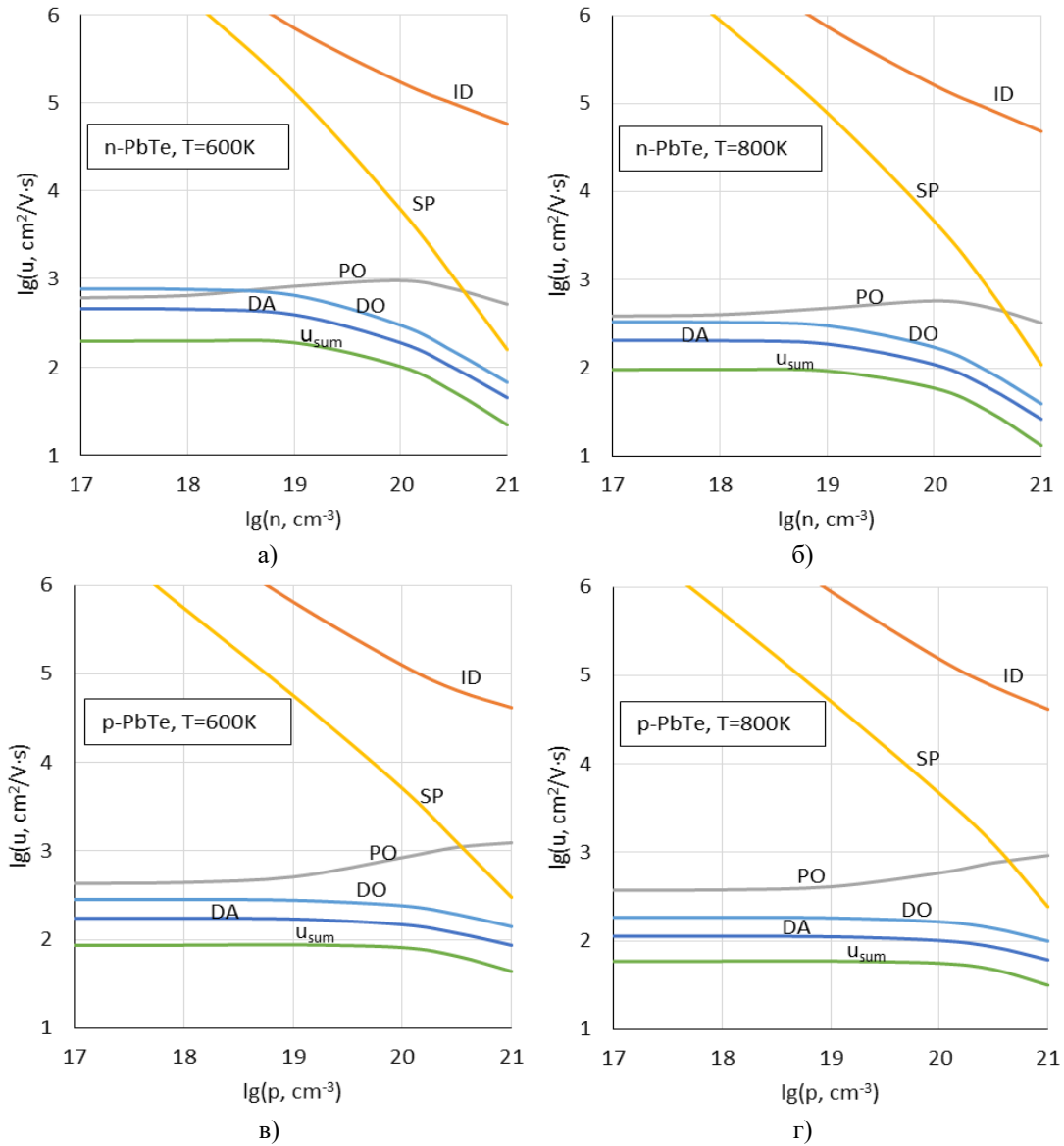


Рис.1. Залежність сумарної рухливості носіїв u_{sum} та її парціальних внесків зумовлених різними механізмами (DA, DO – деформаційний потенціал акустичних та оптичних фононів, відповідно; PO – поляризаційний потенціал оптичних фононів; SP – короткодіючий потенціал точкових дефектів, ID – кулонівський потенціал йонізованих точкових дефектів) у n -PbTe (a,b) та p -PbTe (c, d) за температур 600 K та 800 K.

висновки про домінування різних механізмів розсіювання носії за різних умов. При розрахунку концентрації йонів домішки вважали рівною $N_{\text{ID}} = n/2$. Такою ж вважали і концентрацію N_{SP} центрів з короткодіючим потенціалом. Також енергетичні параметри E_I та U_0 (додаток 1), що характеризують взаємодію носіїв з деформаційним потенціалом акустичних фононів та короткодіючим потенціалом, відповідно, вважали однаковими для електронів та дірок (в загальному випадку вони можуть відрізнятися [16]).

З аналізу наведених графіків можна зробити кілька важливих висновків. По перше, легування PbTe донорними чи акцепторними домішками до концентрації, що становить кілька атомних відсотків практично не впливає на сумарну рухливість ($100 \text{ ат.}\% \text{ відповідає } 1,48 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$: це концентрація вузлів аніонної чи катіонної підґратки у PbTe при параметрі елементарної комірки 6,461 [23] та 4

аніонах (чи катіонах) у ній). По друге, для p -PbTe основним механізмом розсіювання у досліджуваному температурному інтервалі (400-800) K є розсіювання носіїв на деформаційному потенціалі акустичних фононів. Варто зазначити, що для p -PbTe враховувались лише важкі дірки, оскільки при $T > 450 \text{ K}$ екстремум зони важких дірок розташований вище екстремуму легких дірок, а тому участь у кінетичних процесах саме важких дірок мала б бути домінуючою. Зокрема вищою мала б бути їх концентрація, а рухливість – меншою, а отже і визначальною. Згідно [24], роль важких дірок може бути визначальною навіть при температурах дещо нижче 450 K. Зважаючи на те, що нижня межа робочих температур для PbTe зазвичай більша за 400 K, то ми не розглядали моделі яка враховує два види дірок, хоча, ймовірно, для температури $\approx 400 \text{ K}$ це і привело б до незначних змін у отриманих залежностях $u(n, T)$. Для n -PbTe розсіювання носіїв деформаційному

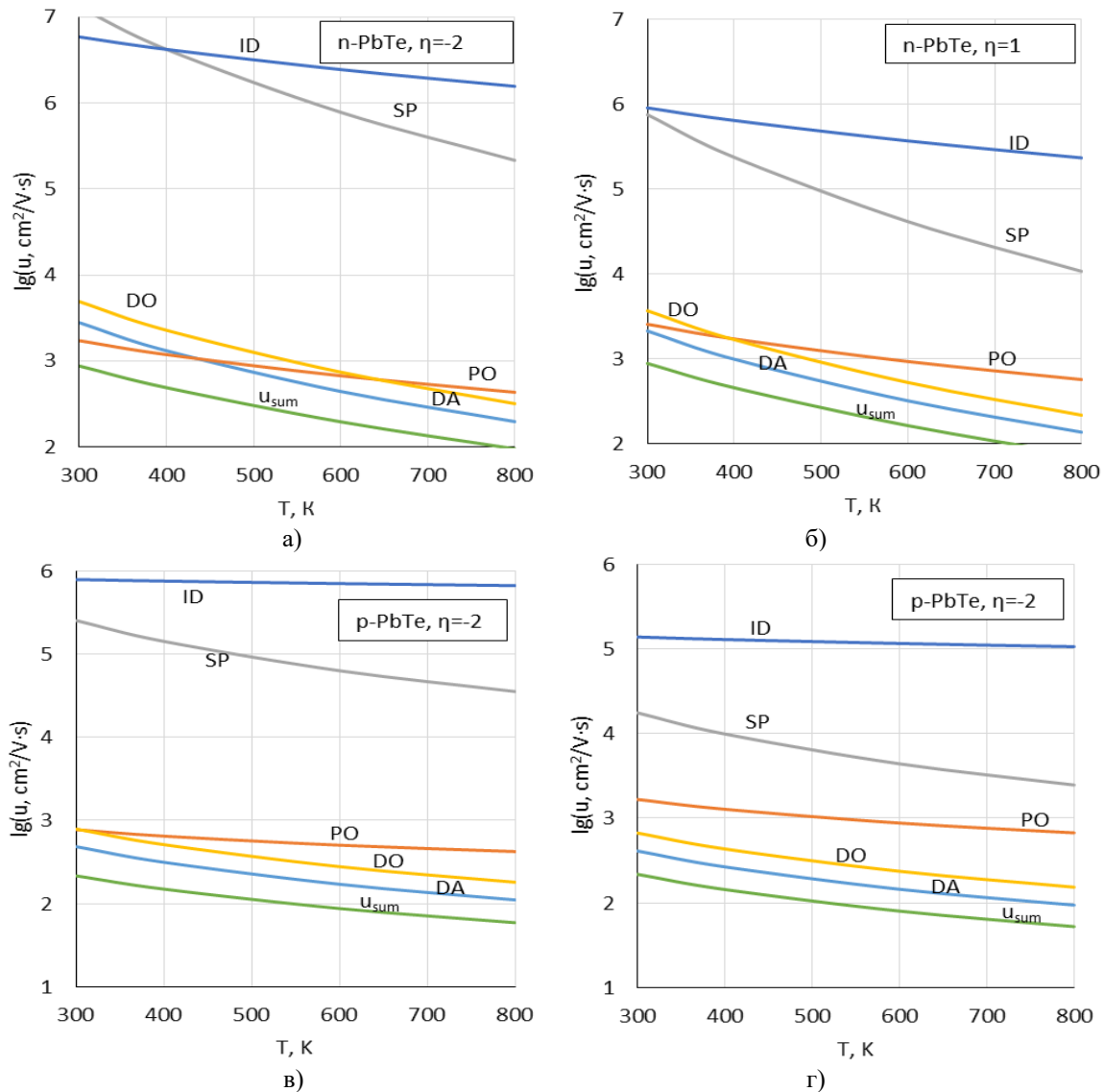


Рис.2. Залежність сумарної рухливості носіїв u_{sum} та її парціальних внесків зумовлених різними механізмами (DA, DO – деформаційний потенціал акустичних та оптичних фононів, відповідно; PO – поляризаційний потенціал оптичних фононів; SP – короткодіючий потенціал точкових дефектів, ID – кулонівський потенціал йонізованих точкових дефектів) у n-PbTe (a,b) та p-PbTe (c, d) за двох різних значень приведенного хімічного потенціалу: $\eta = -2$ та $\eta = 1$.

потенціалі акустичних фононів є визначальним при температурах вище 400K, а для нижчих температур домінує розсіювання на поляризаційному потенціалі оптичних фононів.

Надалі, при розрахунках $ZT(\eta)$ і знаходженні ZT_{max} та η_{opt} використовувалась модель лише одного домінуючого механізму розсіювання – на деформаційному потенціалі акустичних фононів. Хоча, зважаючи на результати представлені на рис. 1, 2, для більш точного розрахунку можна було б додатково врахувати, як для n-PbTe так і p-PbTe, розсіювання носіїв на деформаційному потенціалі оптичних фононів. Внесок даного механізму хоч і є меншим порівняно з DA, але величиною того ж порядку.

Коефіцієнт теплопровідності. У роботі [14], алгоритм якої використано в даній роботі, при розрахунку ZT_{max} вважали, що числове значення граткової складової коефіцієнта теплопровідності

визначається лише розсіюванням фононів на фононах. Тут проаналізовано можливі значення даного параметра, тобто k_{lat} , при врахуванні і інших механізмів, що мають місце у матеріалах з різного роду структурними розупорядкуваннями: розсіювання фононів на точкових дефектах, границях зерен та нанорозмірних дефектах. На рис. 3 суцільною кривою позначена $k_{\text{lat}}(T)$ розрахована при врахуванні розсіювання лише фононів на фононах. Відмінний від [14] алгоритм розрахунку $k_{\text{lat}}(T)$, призводить до вищих значень граткової теплопровідності на $\approx 30\%$. Так при 300 K отримано $k_{\text{lat}} = 2.1$ Вт/м K, тоді як у роботі [14] – 1.6 Вт/м K. Вплив параметрів на результат розрахунку k_{lat} проаналізовано у роботі [25].

Використання матеріалів з значною кількістю міжзеренних меж, тобто полікристалічних, наприклад пресованих, призводить до зменшення граткової теплопровідності. Як видно з рис. 3, при розмірі зерен 200 мкм k_{lat} зменшується на $\approx 10\%$, а 25 мкм – на

≈ 30 %.

Введення у кристалічну ґратку 10 ат.% домішкових атомів, тобто створення твердого розчину, (для прикладу, при розрахунку даних наведених на рис.3, розглянуто атоми заміщення Sn_{Pb}) призводить до такого ж зменшення k_{lat} , як і при використанні пресованих матеріалів з $d = 200$ мкм. А збільшення кількості домішки до 40 ат.% - до такого ж зменшення k_{lat} , як і при використанні для пресування зерен бездомішкового PbTe розміром 25 мкм. Створення твердих розчинів є відомим ефективним методом зменшення ґраткової теплопровідності. Але його недоліком є те, що при значних змінах хімічного складу базового матеріалу спостерігається значна зміна і інших, окрім k_{lat} , характеристик матеріалу, наприклад ефективної маси носіїв, ширини забороненої зони та ін. Причому, зміна цих параметрів не завжди сприяє збільшенню ZT . Наприклад, при творенні твердого розчину PbSnTe збільшення вмісту Sn зменшує теплопровідність матеріалу [25, 23], проте, одночасно зменшується ширина забороненої зони, що призводить до суттєвого впливу власних носіїв на термоелектричні параметри і, відповідно, приріст ZT не настільки суттєвий як можна було б очікувати виходячи лише зі зменшення k_{lat} .

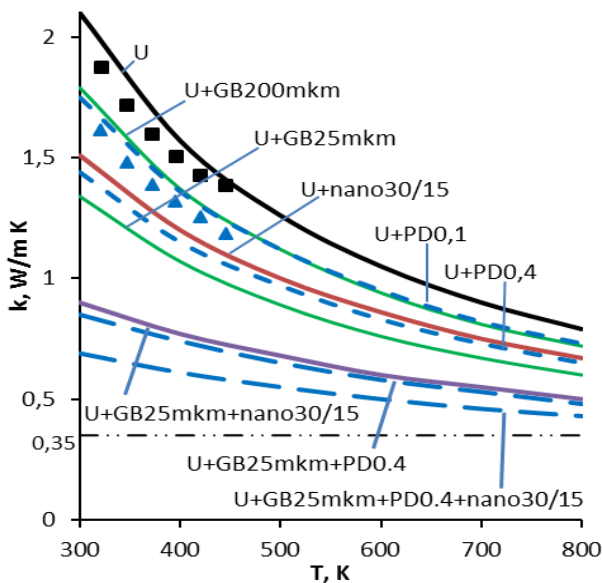


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності PbTe розрахована з врахуванням різних комбінацій можливих механізмів розсіювання фононів: U – розсіювання фононів на фононах; GB200mkm, GB25mkm – розсіювання фононів на границях зерен діаметром 200 мкм та 25 мкм, відповідно; PD0,1, U+PD0,4 – розсіювання фононів на атомах заміщення Sn_{Pb} атомна частка яких становить 0,1 та 0,4, відповідно; nano 30/15 – розсіювання фононів на нанодфектах радіусом 30 нм та поверхневою концентрацією 10^{15} см⁻².

Ефективним способом зменшення k_{lat} , що не суттєво впливає на інші базові властивості матеріалу, є введення нанорозмірних включень додаткових фаз (нанодфектів). Відомими прикладами таких матеріалів є PbTe-SrTe [6], та PbTe-CdTe [8]. При поверхневій концентрації нанодфектів 10^{15} см⁻² та їх

радіусі 30 нм коефіцієнт теплопровідності за кімнатної температури можна зменшити на третину (рис. 3). Контроль стабільності дефектної підсистеми в таких матеріалах є складною проте вирішуваною задачею [26].

Невпорядкованість кристалічної ґратки на мікро та макро рівнях одночасно дозволяє зменшувати k_{lat} більш ніж вдвоє (рис. 3). Так при використанні пресованого матеріалу з зернами 25 мкм та нанодфектами з вищенаведеними розмірами і концентрацією значення k_{lat} при 300 K становить 0,90 Вт/м K, а при 800 K – 0,50 Вт/м K. Надалі саме ці значення були використані при розрахунку $ZT(\eta)$.

На рис. 3 наведено також оцінку коефіцієнта теплопровідності PbTe за умови його гіпотетичного існування в аморфній структурі. Розрахунок даного значення k_{glass} проводився згідно залежності [27]:

$$k_{glass} = \frac{0.76}{3} k_0 V^{-2/3} (2v_T + v_L) \quad (16)$$

де v_L та v_T – поздовжня та поперечна компонента швидкості звуку. Це значення $k_{glass} = 0,35$ Вт/м K можна вважати асимптоту, реальне досягнення якого при збереженні кристалічної структури та інших фундаментальних параметрів, які визначають переваги PbTe над іншими матеріалами, є навряд чи можливим.

$ZT(\eta)$. Використовуючи вище описану модель для обчислення параметрів S , σ , k проведено розрахунок $ZT(\eta)$ для температур від 400 K до 800 K з кроком 100 K. На рис. 4 наведено залежності отримані для температур 600 K і 800 K. Дві криві (суцільна і штрихована) на кожному з рисунків відповідають моделі що враховує (суцільна) чи не враховує (штрихована) наявність неосновних носіїв. Також суцільна крива отримана з врахуванням внеску біполярної теплопровідності у коефіцієнт теплопровідності матеріалу. З наведених залежностей видно, що для 800 K вплив неосновних носіїв, який полягає у зменшенні максимуму $ZT(\eta)$, є досить суттєвим, особливо в матеріалі n-типу провідності. Такий ефект зумовлений зменшенням сумарного коефіцієнта Зеебека та збільшенням сумарного коефіцієнта теплопровідності. Так для n-PbTe за 800 K в точці максимуму $ZT(\eta)$ коефіцієнт теплопровідності становить 1,08 Вт/м K при $k_{lat} = 0,48$ Вт/м K, а для p-PbTe – 1,23 Вт/м K при тому ж значенні k_{lat} . Причому для n-PbTe внесок k_{bip} становить 0,15 Вт/м K, тоді як для p-PbTe – лише 0,05 Вт/м K. При зменшенні температури вплив неосновних носіїв на $ZT(\eta)$ слабшає. І за 600 K зменшення числового значення ZT_{max} внаслідок їх врахування становить ≈ 10 %, а при 400 K – менше 5 %.

Суттєвий вплив неосновних носіїв в матеріалі n-типу провідності призводить до немонотонної залежності $ZT_{max}(T)$ (рис.5) з максимумом ≈ 1,3 в околі 600 K. Для p-типу $ZT_{max}(T)$ є монотонно зростаючою функцією в діапазоні досліджуваних температур з максимумом ≈ 2,4 при 800 K. Розраховані за отриманими точками середні значення ZT_{ave} для діапазону температур (400-800) K наведені на рис. 5 і становлять 1,20 для n-PbTe і 2,07 для p-PbTe. Цікаво,

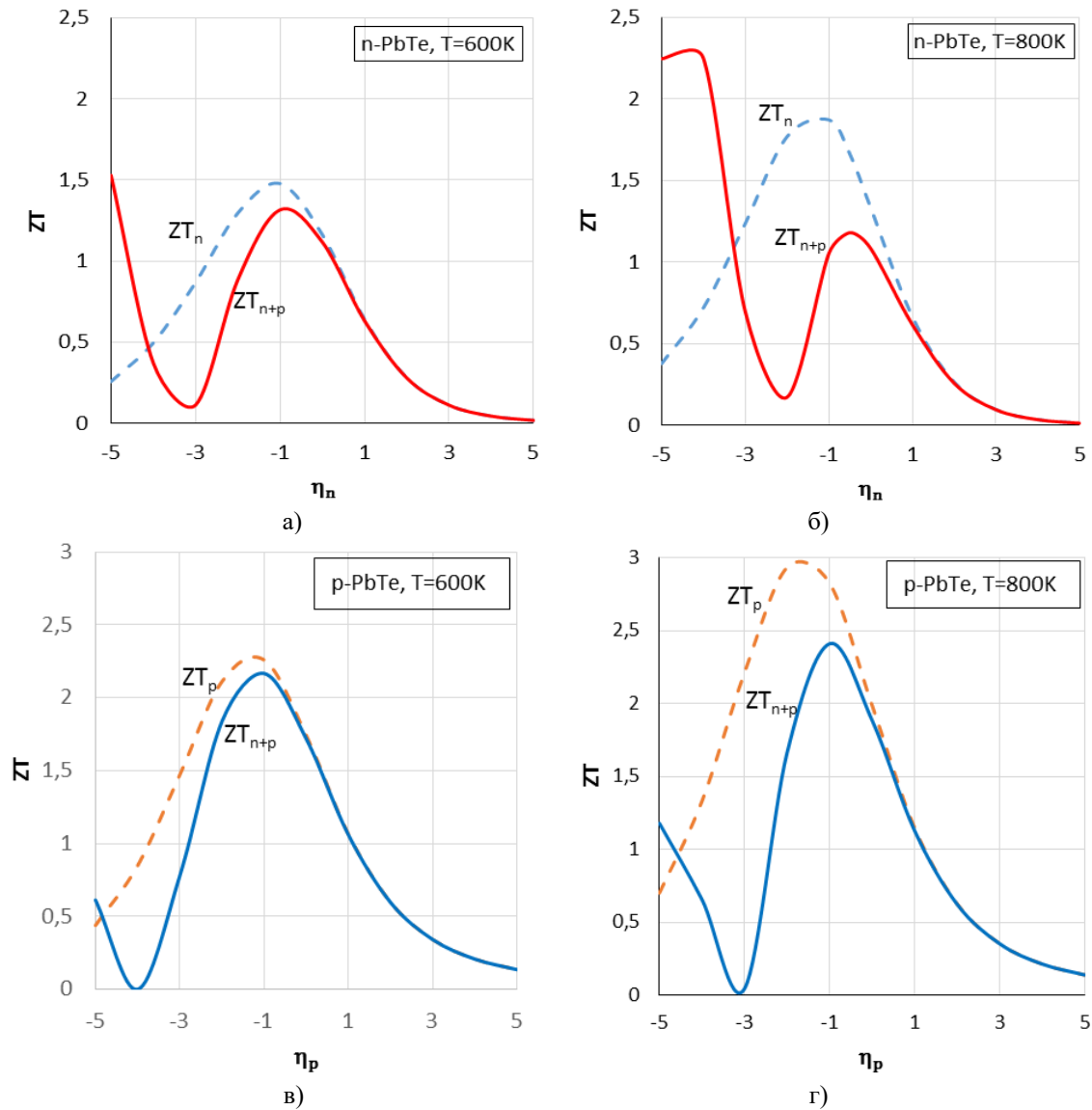


Рис. 4. Залежність безрозмірної термоелектричної добротності від приведенного хімічного потенціалу носіїв для *n*-PbTe (a, b) та *p*-PbTe (c, d) за температур 600 К та 800 К. Суцільна крива – модель що враховує неосновні носії і біполярну складову коефіцієнта теплопровідності, штрихована – без їх врахування.

що попри ряд суттєвих наведених відмінностей для матеріалів *n*- і *p*-типів провідності, а також різних температур, оптимальні значення приведенного хімічного потенціалу для всіх умов є дуже близькими: $\eta \approx -1$ (рис. 4).

$ZT(n)$. На рис. 6 наведено залежність $ZT(n)$ за різних температур. Для матеріалу *p*-типу провідності n_{opt} змінюється від $\approx 1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 400 К до $\approx 3,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 800 К, тобто, більш ніж вдвоє. Для *n*-типу числові значення n_{opt} змінюються від $\approx 0,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 400 К до $\approx 1,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 800 К. Тобто, оптимальна концентрація є меншою ніж для матеріалу *p*-типу провідності, а її зміна зі зміною T є дещо більшою.

Наявність залежності $n_{opt}(T)$ визначає перспективність використання функціонально градієнтних термоелементів, тобто *n*- і *p*-віток термоелементів у яких концентрація носіїв змінюється вздовж зразка, або конкретніше, вздовж градієнту температури. Проте, як впливає з результатів розрахунку, якщо для матеріалу *p*-типу

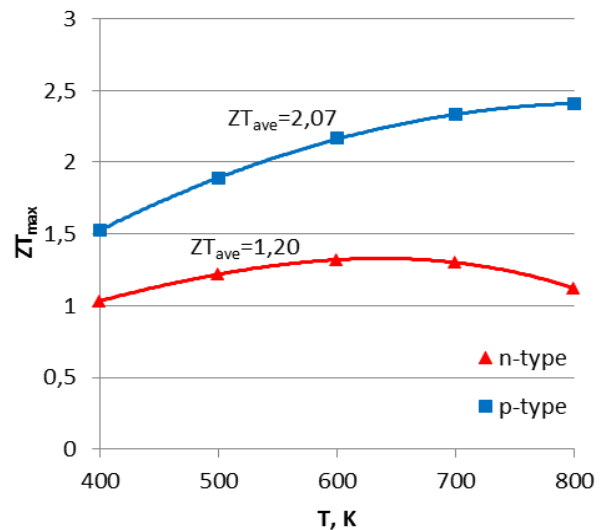


Рис. 5. Залежність максимальної термоелектричної добротності ZT_{max} від температури для *n*-PbTe та *p*-PbTe.

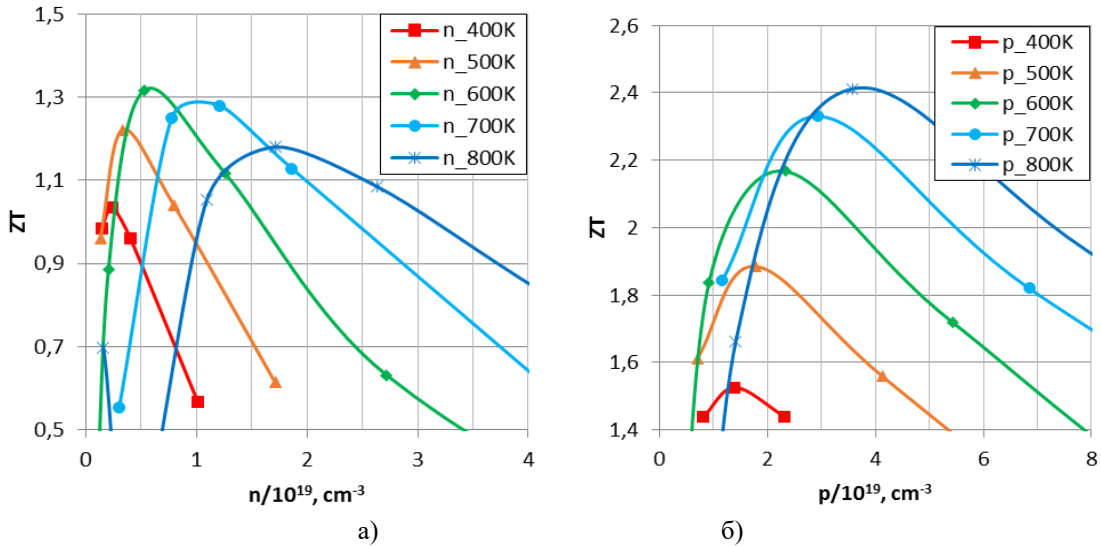


Рис. 6. Залежність безрозмірної термоелектричної добротності від концентрації носіїв для n -PbTe (a) та p -PbTe (b) за різних температур в діапазоні (400-800) K.

провідності для різних температур використовувати матеріал з сталою концентрацією носіїв $\approx 2,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ то ZT_{ave} такого матеріалу становитиме $\approx 1,99$, що лише на 0,07 одиниць (або $\approx 3\%$) менше ніж відповідне значення для термоелемента з градієнтом концентрації, що відповідає n_{opt} .

Для матеріалу n -типу провідності ця відмінність більш суттєва. Наприклад, при $n \approx 0,75 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ $ZT_{ave} \approx 1,0$, що на 0,2 одиниці (або 20 %) менше ніж відповідне значення для термоелемента з градієнтом концентрації, що відповідає n_{opt} .

Такий ефект можна пов'язати з відмінною крутизною залежностей $ZT(n)$ для матеріалів різного типу провідності, що, в свою чергу, зумовлено відмінністю параметрів, що характеризують основні носії, зокрема ефективні маси густини станів, параболічність чи непараболічність зони основних носіїв.

Наведені на рис. 7 значення $n_{opt}(T)$ (та $p_{opt}(T)$) дозволяють оцінити концентрації легуючої домішки N_{opt} . Враховуючи, що легуюча домішка даватиме один додатковий носії, а також що повна концентрація, для прикладу електронів n_{opt} , визначається сумою концентрацій власних та домішкових носіїв, то $N_{opt} = n_{opt} - n_i$. Для p -типу провідності розрахунок оптимальної концентрації легуючої домішки проводиться аналогічно. Власна концентрація носіїв n_i для PbTe також наведена на рис. 7.

Такий алгоритм розрахунку буде справедливий якщо для всіх розглянутих температур домішка буде йонізована. Однією з умов такого стану є умова $\varepsilon_i < kT$, де ε_i – енергія йонізації домішки. Для більшості основних домішок у PbTe, зокрема Na чи I, ця умова виконується. У іншому випадку, для знаходження N_{opt} необхідно розв'язувати рівняння електронейтральності у вигляді (для донорної та акцепторної домішки, відповідно):

$$n_{opt} - n_i = N_{opt} \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\varepsilon_i^* - \eta n_{opt}}} \right) \quad \text{чи}$$

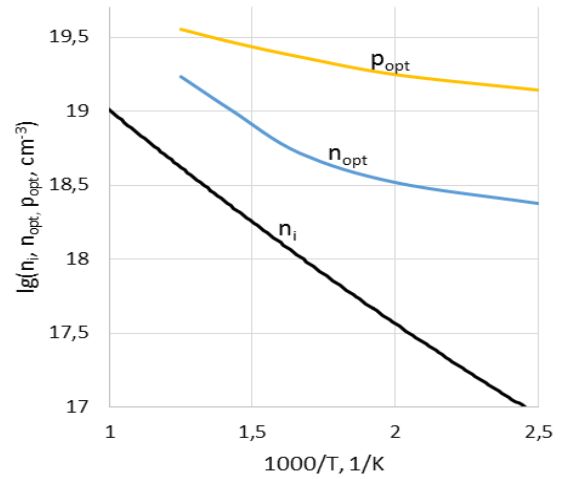


Рис. 7. Залежність концентрація власних носіїв n_i у PbTe, а також оптимальної концентрації електронів n_{opt} та дірок p_{opt} для n -PbTe та p -PbTe, відповідно, від оберненої температури.

$$p_{opt} - n_i = N_{opt} \left(\frac{1}{1 + e^{\varepsilon_i^* - \eta p_{opt}}} \right) \quad (17)$$

Тут $\varepsilon_i^* = \varepsilon_i / k_0 T$, а функція у дужках, що залежить від ε_i , η і T , визначає ймовірність перебування електрона (для p_{opt}) чи його відсутності (для n_{opt}) на локалізованому енергетичному рівні створеному домішковим атомом [16].

Рівняння (17) ускладниться, якщо домішка може віддавати більше одного носія в зону, чи концентрація N_{opt} буде співмірною з концентрацією власних дефектів. Телурид свинцю часто отримується з концентрацією власних дефектів в околі $\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [5], що є величиною того ж порядку, що й отримані значення n_{opt} для n -PbTe. Також певні ускладнення можуть виникати при використанні амфотерних домішок чи подвійному легуванні. Проте, при відомих значеннях енергії йонізації домішок та при заданому η_{opt} технічно дана задача може бути розв'язана.

Висновки

Оптимальне значення хімічного потенціалу носіїв у PbTe при якому досягається максимальне значення безрозмірної термоелектричної добротності для діапазону температур 400-800 К знаходиться в околі $\eta_{\text{opt}} \approx -1$ як для n -PbTe, так і p -PbTe. Оптимальна концентрація носіїв n_{opt} , що відповідає η_{opt} , зростає з підвищенням температури для матеріалів обох типів провідності: для p -PbTe від $\approx 1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 400 К до $\approx 3,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 800 К, а для n -PbTe від $\approx 0,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 400 К до $\approx 1,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 800 К.

Розраховане ZT_{ave} для функціонально градієнтного матеріалу з визначеними в роботі параметрами $n_{\text{opt}}(T)$ становить 2,07 для p -PbTe та 1,20 для n -PbTe. У випадку фіксованої у всьому температурному діапазоні концентрації носіїв $\approx 2,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ у матеріалі p -типу провідності ZT_{ave} становитиме 1,99, що лише на 3 % менше за відповідне значення для матеріалу з градієнтом концентрації. У випадку матеріалу n типу провідності використання функціонально градієнтних термоелементів підвищує середнє значення їх термоелектричної добротності на 20 %. Таким чином, для p -PbTe створення функціонально градієнтних термоелементів не призводить до значного приросту термоелектричної добротності матеріалів.

Додаток 1. Вирази для τ_0 при різних механізмах розсіювання носіїв заряду

При розсіюванні носіїв заряду на деформаційному потенціалі акустичних фононів [16]:

$$\tau_0(T) = \frac{2\pi\hbar^4\rho v_s^2}{(2m_{n,0}k_0T)^{\frac{3}{2}}E_1^2} \quad (1a)$$

де $\rho = 8,24 \text{ г/см}^3$ [21], $E_1 = 15 \text{ еВ}$ [21], $v_s = 1,92 \text{ км/с}$ [23].

При розсіюванні на деформаційному потенціалі оптичних фононів (для $k_0T \gg \hbar\omega_0$) [16]:

$$\tau_0(T) = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\hbar\omega_0}{E_0} \right)^2 \frac{\hbar^2 a^2 \rho}{(2m_{n,0}k_0T)^{\frac{3}{2}}} \quad (2a)$$

де $\hbar\omega_0 = 0,0136 \text{ еВ}$ [21], $a = 6,461 \text{ А}$ [23], $E_0 = 26 \text{ еВ}$ [21].

При розсіюванні на поляризаційному потенціалі оптичних фононів (для $k_0T \gg \hbar\omega_0$) [16]:

$$\tau_0(T) = \frac{\hbar^2}{e_0^2 \sqrt{2m_{n,0}k_0T} \left(\frac{1}{\chi_\infty} - \frac{1}{\chi_0} \right)} \quad (3a)$$

де $\chi_\infty = 32,6$ [21], $\chi_0 = 400$ [21].

При розсіюванні на короткодійному потенціалі дефектів [16]:

$$\tau_0(T) = \frac{\pi\hbar^4}{m_{n,0}(2m_{n,0}k_0T)^{\frac{1}{2}}U_0^2N_{SP}} \quad (4a)$$

N_{SP} – концентрація дефектів, $U_0 = 3 \cdot 10^{-34} \text{ ерг/см}^3$ [21].

При розсіюванні на кулонівському потенціалі

йонізованих атомів домішки [16]:

$$\tau_0(T) = \frac{\chi_0^2(2m_{n,0})^{\frac{1}{2}}(k_0T)^{\frac{3}{2}}}{\pi e^4 N_{ID}} \quad (5a)$$

N_{ID} – концентрація йонізованих дефектів.

При розрахунку ZT для всіх механізмів розсіювання враховувались, відповідно до [16], поправки на блохівський вигляд хвильових функцій (для носіїв, що перебувають у непараболічній зоні), а для полярних оптичних фононів та йонізованих домішок – додаткова поправка на екранування розсіюючих центрів вільними носіями заряду (незалежно від типу зон).

Ця поправка при розсіюванні на акустичних фононах визначається як:

$$F_{ak}(k) = 1 - \frac{10}{3}L + \left[\frac{191}{60} + \frac{11}{60} \left(\frac{v_L}{v_T} \right)^2 \right] L^2 \quad (6a)$$

де v_L та v_T – поздовжня та поперечна компонента швидкості звуку, які визначали як

$$v_L = [(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3\rho]^{\frac{1}{2}},$$

$$v_T = [(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3\rho]^{\frac{1}{2}},$$

де C_{ij} – коефіцієнти жорсткості [28].

При розсіюванні на короткодійному потенціалі та деформаційному потенціалі оптичних фононів:

$$F_{KP} = 1 - \frac{8}{3}L + \frac{13}{6}L^2 \quad (7a)$$

При розсіюванні на поляризаційному потенціалі оптичних фононів:

$$F_{PO} = 1 - \frac{2}{\xi} \ln(1 + \xi) + \frac{1}{1+\xi} - \frac{1}{2}(4L - L^2)B + L^2C \quad (8a)$$

де $\xi = (2kr_0)^2$, k – хвильове число, r_0 – радіус екранування.

При розсіюванні на йонізованій домішці:

$$F'_{ID} = \ln(1 + \xi) - \frac{\xi}{1+\xi} - (4L - L^2)A + \frac{3}{2}L^2B \quad (9a)$$

У наведених формулах: $L = \frac{E}{E_g + 2E}$,

$$A = 1 + \frac{1}{1+\xi} - \frac{2}{\xi} \ln(1 + \xi),$$

$$B = 1 - \frac{4}{\xi} - \frac{2}{\xi(1+\xi)} + \frac{6}{\xi^2} \ln(1 + \xi),$$

$$C = 1 - \frac{3}{\xi} + \frac{9}{\xi^2} + \frac{3}{\xi^2(1+\xi)} - \frac{12}{\xi^3} \ln(1 + \xi). \quad \text{Радіус екранування при розрахунку } \xi \text{ визначався як}$$

$$r_0^2 = \frac{\chi_0 k_0 T}{6\pi e_0^2 n} \cdot \frac{I_{3/2,0}^0(\eta, \beta)}{I_{3/2,-1}^0(\eta, \beta)}, \quad \text{а хвильове число}$$

$$k = \sqrt{\frac{2m_{n,0}}{\hbar^2} E \left(1 + \frac{E}{E_g} \right)}. \quad \text{Середнє значення енергії, що}$$

$$\text{входить у даний вираз, визначали як } \bar{E} = \frac{1}{n} \int_0^\infty E \cdot g(E) \cdot f_0(E, \mu) dE,$$

$$\text{а } \bar{n} = \int_0^\infty g(E) \cdot f_0(E, \mu) dE. \quad \text{Густина станів}$$

$$g(E) = \frac{(2m_{n,0})^2}{2\pi^2\hbar^3} E^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{E}{E_g}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{E}{E_g}\right).$$

Врахування поправки здійснювалось діленням відповідних величин τ_0 на поправку. Перевірка адекватності моделі розрахунку перевірялась співставленням результатів розрахунку $u(n)$ з результатами [21] (рис. 1a).

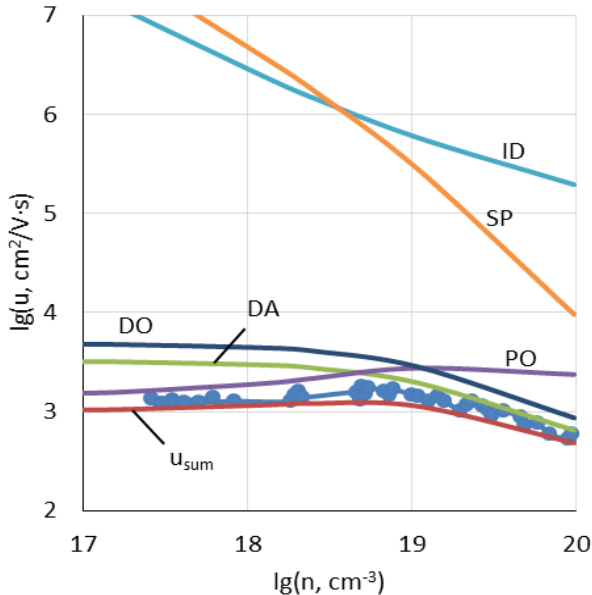


Рис. 1а. Залежність сумарної рухливості носіїв u_{sum} та її парціальних внесків зумовлених різними механізмами (DA, DO – деформаційний потенціал акустичних та оптичних фононів, відповідно; PO – поляризаційний потенціал оптичних фононів; SP – короткодіючий потенціал точкових дефектів, ID – кулонівський потенціал йонізованих точкових дефектів) у n -PbTe за температури 300 К. Експериментальні дані – [21].

Додаток 2. Вирази для $\tau(\omega)$ при різних механізмах розсіювання фононів

Основним механізмом розсіювання фононів, який визначає порядок величини ґраткової складової коефіцієнта теплопровідності монокристалічних матеріалів, є фонон-фононне розсіювання [29]. У взаємодії фононів між собою розрізняють U- (Umklapp) та N- (Normal) процеси. Коефіцієнт теплопровідності визначається, в основному, U-процесами, оскільки N-процеси не створюють теплового опору [29, 30]. Насправді роль N-процесів у створенні теплового опору для деяких матеріалів може бути суттєвою, проте у випадку PbTe модель теплопровідності, що враховує лише U-процеси добре описує відомі емпіричні дані для монокристалів, а тому твердження про переважання внеску U-процесів

над N-процесами є обґрунтованим. Час релаксації для U процесів [19]:

$$\tau_U(\omega) = \frac{(6\pi^2)^{1/3}}{2} \frac{Mv_s^3}{k_0V^{1/3}\gamma^2\omega^2T} \quad (1b)$$

де M is the average atomic mass, v_s – швидкість звуку, V is the atomic volume (визначали, як a^3/N , N – кількість атомів у елементарній комірни, a – параметр елементарної комірни; для PbTe $N = 8$, $a = 6.461$ (Å) [23]), and γ is the Gruneisen parameter (для PbTe $\gamma = 1.96$ [31]).

Для сильно легованих матеріалів та твердих розчинів значним також може бути розсіювання фононів на атомах заміщення. For this mechanism [19]:

$$\tau_{PD}(\omega) = \frac{4\pi v_s^3}{V\omega^4} \left(\sum_i f_i \left(1 - \frac{m_i}{m}\right)^2 + \sum_i f_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2 \right)^{-1} \quad (2b)$$

where f_i is the atomic fraction of impurity atoms, m_i/m is the ratio of atomic masses between impurity and matrix atoms, r_i/r is the ratio of atomic radii between impurity and matrix atoms. Розрахунок проводили для випадку заміщення атомів Pb атомами Sn. Тоді $m_i/m = 118,7/207,2$ і $r_i/r = 1,02/1,26$ (тут взято іонні радіуси з [32]).

При розсіюванні фононів на границях зерен [33]:

$$\tau_B(\omega) = \frac{L}{v_s} P_B \quad (3b)$$

Тут L – розмір зерен, P_B – коефіцієнт, що враховує особливості природи міжзеренних меж матеріалу. Наприклад, для InGaAs $P_B = 1,3 \cdot 10^{-3}$ [33]. У роботі [34] дане значення було використано при розрахунку k_{lat} для холодно пресованих зразків PbTe. При цьому розрахунок добре узгоджувався з експериментальними даними. Тому в даній роботі також використано таке числове значення $P_B = 1,3 \cdot 10^{-3}$.

При розсіюванні фононів на нановключеннях [33]:

$$\tau_D(\omega) = \frac{k^3}{\omega^4\hbar^3} \cdot \frac{4\theta^3}{3N_iR^2} \quad (4b)$$

Тут N_i – поверхнева концентрація нанорозмірних включень додаткової фази, R – їх радіус, θ – температура Дебая ($\theta = 125$ K [20]).

Крайнова Маргарита – студентка;

Матківський Остап – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Горічок Ігор – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики та астрономії.

- [1] M.A. Zoui, S. Bentouba, J.G. Stocholm, M. Bourouis, *A review on thermoelectric generators: Progress and applications*. Energies, 13, 3606 (2020); <https://doi.org/10.3390/EN13143606>.
[2] L. Chen, R. Liu, X. Shi, *Thermoelectric Materials and Devices*. Amsterdam. Elsevier, (2021); <https://doi.org/10.1016/c2018-0-02472-x>.

- [3] I. Petsagkourakis, K. Tybrandt, X. Crispin, I. Ohkubo, N. Satoh, T. Mori, *Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation*. Science and Technology of Advanced Materials, 19, 836 (2018); <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1530938>.
- [4] A. F. Joffe, L. S. Stil'bans, *Physical Problems of Thermoelectricity*. Reports Prog. Phys., 22(1), 167 (1959); <https://doi.org/10.1088/0034-4885/22/1/306>.
- [5] Y.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov, *Semiconducting Lead Chalcogenides*. (Plenum Press, New York, 1970); <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8607-0>.
- [6] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C. I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *High-Performance Bulk Thermoelectrics with All-Scale Hierarchical Architectures*. Nat., 489(7416), 414 (2012); <https://doi.org/10.1038/nature11439>.
- [7] M. Dutta, R. K. Biswas, S. K. Pati, K. Biswas, *Discordant Gd and Electronic Band Flattening Synergistically Induce High Thermoelectric Performance in n-type PbTe*. ACS Energy Lett, 6(4) 1625 (2021); <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c00450>.
- [8] M. Szot, P. Pfeffer, K. Dybko, A. Szerbakow, L. Kowalczyk, P. Dziawa, R. Minikayev, T. Zajarniuk, K. Piotrowski, M. U. Gutowska, A. Szewczyk, T. Story, W. Zawadzki, *Two-Valence Band Electron and Heat Transport in Monocrystalline PbTe-CdTe Solid Solutions with Cd Content up to 10 Atomic Percent*. Phys. Rev. Mater., 4(4), 044605 (2020); <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.044605>.
- [9] Y.S. Budzhak, *Do Pytannia pro Lehuvannia Napivprovidnykovykh Krystaliv z Maksymalnoiu Termoelektrychnoiu Efektyvnistiu*. J. Thermoelectr., 4, 41 (2007).
- [10] Z. H. Dughaish, *Lead Telluride as a Thermoelectric Material for Thermoelectric Power Generation*. Phys. B Condens. Matter., 322(1–2), 205 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01187-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01187-0).
- [11] A.A. Snarskii, M.I. Zhenirovskii, I.V. Bezsudnov, *Limiting Values of the Quality Factor of Thermoelectric Composites*. Semiconductors, 42(1) 80-85 (2008); <https://doi.org/10.1134/s1063782608010119>.
- [12] J. O. Sofo, G. D. Mahan, *Thermoelectric Figure of Merit of Superlattices*. Appl. Phys. Lett., 65(21) 2690-2692 (1994); <https://doi.org/10.1063/1.112607>.
- [13] V.S. Zakordonets, G. N. Logvinov, *Thermoelectric Figure of Merit of Monopolar Semiconductors with Finite Dimensions*. Semiconductors, 31(3) 265-267 (1997); <https://doi.org/10.1134/1.1187123>.
- [14] O. Khshanovska, T. Parashchuk, I. Horichok, *Estimating the upper limit of the thermoelectric figure of merit in n- and p-type PbTe*. Materials Science in Semiconductor Processing, 160, 107428 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107428>.
- [15] L. P. Bulat, V. S. Zakordonets. *A limited thermoelectric figure-of-merit of crystalline semiconductor materials*, PTS 29(10), 1743(1995).
- [16] B.M. Askerov, *Electron Transport Phenomena in Semiconductors* (World Scientific Publishing, Singapore, 394, (1994).
- [17] D.B. Chesnokova, M.I. Kamchatka, *Modeling of Defect Formation in Lead Chalcogenides and Their Properties*. Inorg. Mater., 37(2), 111 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1004189006526>.
- [18] Y. Matsushita, *Superconductivity and mixed valency in thallium-doped lead telluride*. Dissertation submitted to the department of materials science and engineering and the committee on graduate studies of Stanford university in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy, 164 (2007).
- [19] E. S. Toberer, A. Zevalkink, G. J. Snyder, *Phonon Engineering through Crystal Chemistry*, J. Mater. Chem., 21(40), 15843 (2011); <https://doi.org/10.1039/c1jm11754h>.
- [20] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк, *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках A^4B^6* . Івано-Франківськ: Плай, (1999).
- [21] D. M. Zayachuk, *The Dominant Mechanisms of Charge-Carrier Scattering in Lead Telluride*. Semiconductors, 31(2), 173 (1997); <https://doi.org/10.1134/1.1187322>.
- [22] Y. Pei, A. D. LaLonde, H. Wang, G. J. Snyder, *Low effective mass leading to high thermoelectric performance*. Energy & Environmental Science, 5, 7, 7963 (2012); <http://dx.doi.org/10.1039/c2ee21536e>.
- [23] R. Knura, T. Parashchuk, A. Yoshiasa, K. T. Wojciechowski, *Origins of Low Lattice Thermal Conductivity of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ Alloys for Thermoelectric Applications*. Dalt. Trans., 50 (12), 4323 (2021); <https://doi.org/10.1039/d0dt04206d>.
- [24] I.V. Horichok, V.V. Prokopiv, R.I. Zapukhlyak, O.M. Matkivskyj, T.O. Semko, I.O. Savelikhina, T.O. Parashchuk, *Effects of Oxygen Interaction with PbTe Surface and Their Influence on Thermoelectric Material Properties*. Journal of Nano- and Electronic Physics, 10(5), 05006(5pp) (2018); [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(5\).05006](https://doi.org/10.21272/jnep.10(5).05006).
- [25] O.Z. Khshanovska, M.O. Halushchak, O.M. Matkivskyi, I.V. Horichok, *Analysis of heat conductivity mechanisms in $PbSnTe$ solid solutions*. Physics and chemistry of solid state, 24(3), 564 (2023); <https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.564-577>.
- [26] I.V. Horichok, T.O. Parashchuk, *Point defects in $PbCdTe$ solid solutions*. Journal of Applied Physics, 127(5), 055704 (2020); <https://doi.org/10.1063/1.5130747>.
- [27] D. G. Cahill, S. K. Watson, R. O. Pohl, *Lower Limit to the Thermal Conductivity of Disordered Crystals*. Phys. Rev. B., 46(10), 6131 (1992); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6131>.
- [28] Harrison Walter A., *Electronic structure and the properties of solids* (Dover Public. Inc., New York, 384) 1989.
- [29] А.М. Косевич, *Основи механіки кристалічної ґратки*, М. Наука. (1972).

- [30] P.G. Klemens, *Thermal Resistance due to Point defects at high temperatures*, Phys.Rev., 119 (2), 507 (1960).
- [31] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P. R. C. Kent. *Thermodynamic properties of PbTe, PbSe, and PbS: First-principles study*, Phys. Rev., B 80, 024304 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.024304>
- [32] B.I. Boltaks, *Diffusion and point defects in semiconductors* (Nauka, L., 1972).
- [33] K. K. Choudhary, D. Prasad, K. Jayakumar, D. Varshney, *Effect of embedding nanoparticles on thermal conductivity of crystalline semiconductors: phonon scattering mechanism*. Internationale Journal of Nanoscience, 8(6), 551 (2009); <https://doi.org/10.1142/S0219581X09006389>.
- [34] I. Horichok, M. Maksymuk, O. Cherniushok, O. Matkivskyi, V. Balan, T. Parashchuk, K. T. Wojciechowski, *Revisiting Cold Pressing: A Viable Alternative to Conventional Thermoelectric Sintering Methods*. Ceramics International, 51(25), part C, 46958-46969 (2025); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.400>.

Marharyta Krainova, Ostap Matkivskyi, Ihor Horichok

Optimization of charge carrier concentration in PbTe to achieve maximum thermoelectric figure of merit

Vasyl Stefanyk Carpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, ihor.horichok@cnu.edu.ua

The main method for obtaining effective thermoelectric materials is the creation of micro- and macrodefects to reduce the lattice thermal conductivity coefficient, as well as doping with electroactive impurities to achieve the optimal value of the chemical potential of charge carriers η and, accordingly, the optimal concentration of charge carriers n (or p). Since the dimensionless thermoelectric figure of merit ZT is a non-monotonic function of the chemical potential of carriers, determining the optimal doping level is a relatively complex problem, which in the case of its experimental solution requires significant resources. In this work, using a model of electrical conductivity that takes into account one dominant mechanism of charge carrier scattering and a model of thermal conductivity that takes into account phonon scattering on phonons, grain boundaries and nanodefects, the optimal values of the chemical potential of carriers and their concentrations at which the $ZT(\eta)$ function reaches a maximum at a given temperature are determined. The calculation was performed for lead telluride of electron and hole conductivity types, taking into account two types of carriers (major and minor) and taking into account the bipolar component of the thermal conductivity coefficient. The average values of the thermoelectric figure of merit for functionally gradient materials of n and p conductivity types in the temperature range (400-800) K were calculated.

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