

О.М. Матківський¹, В.Р. Балан¹, М.О. Галушак², І.Б. Дадяк¹, Г.Д. Матеїк²,
І.В. Горічок¹

Теплопровідність твердих розчинів GeVіTe

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна,
o.matkivsky@opora.org.ua

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна

В роботі проведено розрахунок електронної та граткової складової коефіцієнтів теплопровідності для твердих розчинів GeVіTe. Розрахунок проведено з використанням двох відмінних моделей зонної структури GeTe, які відрізняються взаємним розташуванням зон важких та легких дірок. Перша з моделей є загальноприйнятою для сполук A⁴B⁶ та передбачає розташування зони легких дірок над зоною важких у енергетичному спектрі. Інша модель, отримана на основі DFT розрахунку, передбачає розташування зони легких дірок нижче зони важких. Встановлена значна відмінність в числових значеннях електронної та граткової складової коефіцієнтів теплопровідності в залежності від прийнятої моделі. Проаналізовано вплив інших параметрів розрахунку на досліджувані величини.

Ключові слова: телурид германію, термоелектричні властивості, коефіцієнт теплопровідності.

Подано до редакції 31.10.2023; прийнято до друку 19.03.2024.

Вступ

Тверді розчини на основі телуриду германію є на сьогоднішній день найкращими середньо температурними термоелектричними матеріалом р-типу провідності [1-10]. Найбільш високі показники термоелектричної добротності досягнуто для твердих розчинів GePbVіTe. Їх значення становлять ≈ 2.3 при $T = 700$ K [2]. Дана величина може бути додатково покращена, зокрема оптимізацією процесу легування. Проте, більш детального вивчення при цьому потребує енергетичний спектр носіїв у розчинах та його зміни при введенні домішок.

Область гомогенності GeTe – одностороння та розміщена на боці халькогену. Максимальне відхилення від стехіометричного складу становить ≈ 1.5 at.% Te при температурі ≈ 700 K. Максимальна температура плавлення становить – 998 K при надлишку Te ≈ 0.6 at.% [11]. Кристалічна гратка телуриду германію є орторомбічною до температури близько 680 K [1]. При вищих температурах – кубічна, типу NaCl. Параметр елементарної комірки для ромбодричної модифікації становить 5,985 Å

($\alpha = 88,17^\circ$), а для кубічної 6,02 Å [10]. Температура фазового переходу залежить від наявності домішок. Зокрема в [12] показана можливість стабілізації кубічної модифікації при введенні 0.05 моль.% AgInTe₂.

Як і для інших напівпровідників групи A⁴B⁶, для GeTe характерна складна структура валентної зони. Комплекс експериментальних даних пояснюється, зазвичай, за умов врахування двох підзон, відстань між якими залежить від температури. Проте інформація, щодо числових значень характеристик зонного спектру є неповною. І не завжди дані різних авторів узгоджуються між собою [1, 2, 5, 10, 13-15].

Зокрема, згідно [15], валентна зона складається з підзони легких та важких дірок. При цьому екстремум першої з них при 300 K на 0.23 eV розташований вище ніж другої. Зі збільшенням температури відстань між підзонами зменшується з температурним коефіцієнтом – $3 \cdot 10^{-4}$ eV/K. Ефективна маса густини станів у верхній зоні становить $\approx 1.1 m_0$, і за висновком авторів, не залежить від концентрації носіїв. Таке розташування зон є загальноприйнятим (характерним) для багатьох сполук A⁴B⁶.

Натомість, згідно з розрахунком проведеним у [1-2], у ромбедричній фазі зона легких дірок розташована під зоною важких. При цьому ширина забороненої зони і відстані між екстремумами валентних підзон відрізняються від, наприклад, даних [14]. У кубічній фазі, згідно [1-2], зона легких дірок розташовується над зоною важких і ширина забороненої зони та відстані між підзонами вже не так суттєво відрізняються від [14]. Слід зазначити, що згідно розрахунку [1-2], деформація кубічної ґратки призводить до того, що 6 з 12 мінімумів у точці Σ зони Брілюєна опускаються на ≈ 0.5 еВ нижче інших шести, а 1 з 4 мінімумів у точці L зони Брілюєна – на ≈ 0.1 еВ нижче інших трьох.

Визначена авторами [1] ефективна маса густини станів для «верхньої» підзони практично співпадає з значенням $1.1 m_0$ вказаним у роботі [15]. Незалежність величини m^* від n , згідно [15], може вказувати на те, що дана зона параболічна, і це підтверджуватиме розрахунок [1-2].

У роботах [16, 17], при дослідженні твердих розчинів GePbTe і GeBiTe, для розрахунку електронної складової теплопровідності використано наближення, згідно з яким вище знаходиться непараболічна зона легких дірок. При цьому температурна залежність ширини забороненої зони вважалась такою, як представлена у [14]. У вказаних роботах [16, 17], було отримано важливі результати, щодо розташування рівня Фермі. На їх основі пояснено підвищення ZT при введенні в GeTe атомів Pb та Bi. З огляду на відмінні числові значення зонних параметрів представлених у роботі [1-2] та використаних у [16,17], в даній роботі, опираючись на експериментальні дані [16-17], проведено розрахунок рівня Фермі та електронної складової коефіцієнта теплопровідності на їх основі з метою встановлення можливих відмінностей в числових значеннях цих величин зумовлених вибором моделі зонної структури GeTe.

I. Розрахунок та аналіз результатів

Першим етапом при розрахунку електронної складової теплопровідності k_{el} є визначення хімічного потенціалу електронів (рівня Фермі). Стандартно, зокрема і у [1-2, 16-17], ці значення отримують з експериментальних залежностей $S(T)$. Даний розрахунок було проведено з використанням моделі параболічної і непараболічної валентної зони з врахуванням можливого виродження носіїв. Для непараболічної зони in the two-band approximation [18]:

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

де e_0 заряд електрона, $I_{n,k}^m(\eta, \beta)$ інтеграли Фермі, які згідно з [18] можна визначити так:

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

У представленому виразі $x = \frac{E}{k_0 T}$, $\eta = \frac{\mu}{k_0 T}$, $\beta = \frac{k_0 T}{E_g}$, $f_0 = \frac{1}{1 + e^{x-\eta}}$, $-\frac{df_0}{dx} = \frac{e^{x-\eta}}{(1 + e^{x-\eta})^2}$, μ це хімічний потенціал, r – параметр розсіювання носіїв струму ($r=0$ – розсіювання на потенціалі деформації акустичних (DA) оптичних (DO) фононів, а також короткодіючий потенціал дефектів (SP); $r=1$ – поляризаційне розсіювання на оптичних фононах (PO); $r=2$ – розсіювання на іонізованих дефектах (ID)) [18]. У випадку параболічної зони у формулі (1) параметр β слід поставити рівним нулю.

Результати розрахунків рівня Фермі представлено на рис.1. Видно, що параболічна модель передбачає глибше положення рівня Фермі ніж непараболічна. У випадку непараболічної зони для двох значень $E_g(T)$ (з роботи [2] та [14]) значення μ відрізняється приблизно на 0,02 еВ. При 500 К це близько 40 %! В області температур, що відповідають існуванню кубічної фази, значення μ відрізняються менше (оскільки E_g згідно [2] і [14] для цього діапазону T близькі).

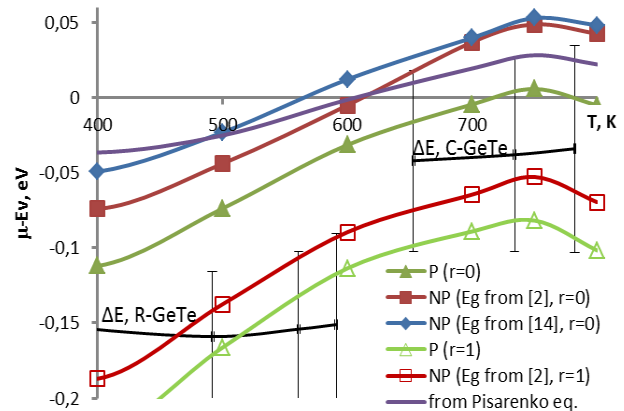


Рис.1. Температурна залежність енергії Фермі $\text{Ge}_{0.96}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}$ визначена з експериментальної залежності $S(T)$ з [17] для різних моделей ($\blacktriangle, \triangle$ – модель параболічної валентної зони; \blacksquare, \square – модель непараболічної валентної зони ($E_g(T) - [2]$); \blacklozenge – модель непараболічної валентної зони ($E_g(T) - [14]$); крива без маркерів - модель параболічної зони і без врахування виродження носіїв (ф-ла Писаренко)). За «0» прийнято положення максимуму верхньої валентної підзони. Також наведено відносно положення максимуму нижньої валентної зони згідно роботи [1-2]. У вигляді шкали похибок показано значення величини kT для різних температур.

Для всіх варіантів розрахунку для R фази рівень Фермі знаходиться між двома зонами. А отже варто при аналізі властивостей враховувати їх обох одночасно. Згідно [2], у випадку одночасного врахування двох зон, $S = \frac{S_1 \sigma_1 + S_2 \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}$. Тобто для цього необхідні значення ефективних мас і рухливостей для кожної з підзон.

У роботі [15] встановлено, що при низьких концентраціях дірок їх ефективна маса густини станів становить $m^* \approx 1m_0$ а при певних значеннях p починає зростати внаслідок впливу зони важких дірок.

Причому, за припущенням авторів, самі ефективні маси від концентрації не залежать.

З розрахунку ж [2] слідує, що для ромбоєдричної фази GeTe зона важких дірок лежить вище зони легких дірок. (Для більшості 4-6, які кристалізуються в кубічних ґратках, – навпаки). Причому, згідно [2], ефективна маса густини станів у зоні важких дірок становить $m^* \approx 1.1m_0$, що є близьким до даних [15]. Варто зауважити, що автори [2] при розрахунку ефективної маси густини станів вважали коефіцієнт анізотропії для зони важких дірок $K = 6$ без введення аргументів. Кількість мінімумів в точці Σ вважалась рівною 6 (що відповідало їх розрахункам). Використовуючи отримані авторами дані, вирахована за аналогічною схемою (тобто, кількість мінімумів в точці L вважалась рівною 3 і $K = 6$.) ефективна маса густини станів легких дірок становить $m^* \approx 0.16m_0$.

Оскільки рівень Фермі розміщений між екстремумами двох валентних зон, то ймовірно концентрація дірок в основному визначатиметься густиною станів верхньої зони (тобто для R-фази – параболічної, а для С-фази – непараболічної, якщо приймати модель [2]). Проте відомо, що кінетичні ефекти визначаються електронами в інтервалі kT в околі енергії Фермі. А у випадку розрахунку рівня Фермі для R-фази, особливо за моделлю параболічної зони, μ виявляється ближчим саме до нижньої зони (L-зони непараболічної з легкими дірками).

Таким чином вочевидь без врахування двох зон одночасно коректних значень μ для R-фази отримати буде складно. Оскільки дані щодо положення максимумів Σ і L зон (як і самі значення m^* в них) вартувало б підтвердити додатково, то ми не проводили розрахунку рівня Фермі з врахуванням двох зон одночасно. Крім того, невідомими є механізми і відповідні параметри для розрахунку рухливостей у кожній з зон зокрема. Таким чином похибка визначення енергії Фермі за тією чи іншою моделлю даватиме певно крайні можливі значення з різницею в кілька десят відсотків.

Для С-фази, для моделі параболічної зони, рівень Фермі близький до нуля (тобто, практично співпадає з максимумом верхньої зони). А у випадку

непараболічної – розташований вище від нього на величину ≈ 0.05 еВ. При цьому, і відстані між підзонами, і відстань між зонами і розрахованими значеннями рівня Фермі є меншими за величину kT . Тобто як і для R-фази необхідно враховувати обидві зони.

Таким чином, на відміну від інших сполук A^4B^6 , для яких можна розділити вплив зон у різних температурних інтервалах, для GeTe вочевидь необхідно враховувати обидві зони у всьому температурному інтервалі.

Цікаво з методичної точки зору було проаналізувати значення $\mu(T)$, що отримуються при використанні для визначення рівня Фермі формули Писаренко, отриманої в наближенні параболічної зони без врахування виродження: $S = -\frac{k_0}{e_0} [r + 2 - \eta]$. Як видно з рис.1, у цьому випадку для R-фази отримується завищені (порівняно з іншими розглянутими моделями) значення μ , а для С-фази – занижені. Тобто функція $\mu(T)$ є більш плавною в досліджуваному температурному інтервалі.

Окремої уваги заслуговує аналіз ще одного параметру теорії розрахунку – механізму розсіювання носіїв. У більшості робіт, при інтерпретації властивостей GeTe і твердих розчинів на його основі, вважається що дірки розсіюються на акустичних фонах. При цьому параметр τ вважається рівним нулю. Для більшості сполук A^4B^6 такий підхід є обґрунтованим. Проте у роботі [1] показано, що для твердих розчинів GePbBiTe лише до ≈ 400 К залежність $\mu(T) \sim T^{-3/2}$, що характерно для механізму розсіювання носіїв на акустичних фонах. Для бездомішкового GeTe цей інтервал може бути умовно прийнятим до 500 К. Проте при вищих T- відмінність експериментальних даних від такої апроксимації суттєва.

Якщо для даних $\sigma(T)$ з [17] побудувати логарифмічну залежність провідності від температури, то до температури, що відповідає фазовому переходу ми отримаємо пряму лінію з нахилом близьким до $-3/2$ ($-1,35$) (рис.2, а). Тобто,

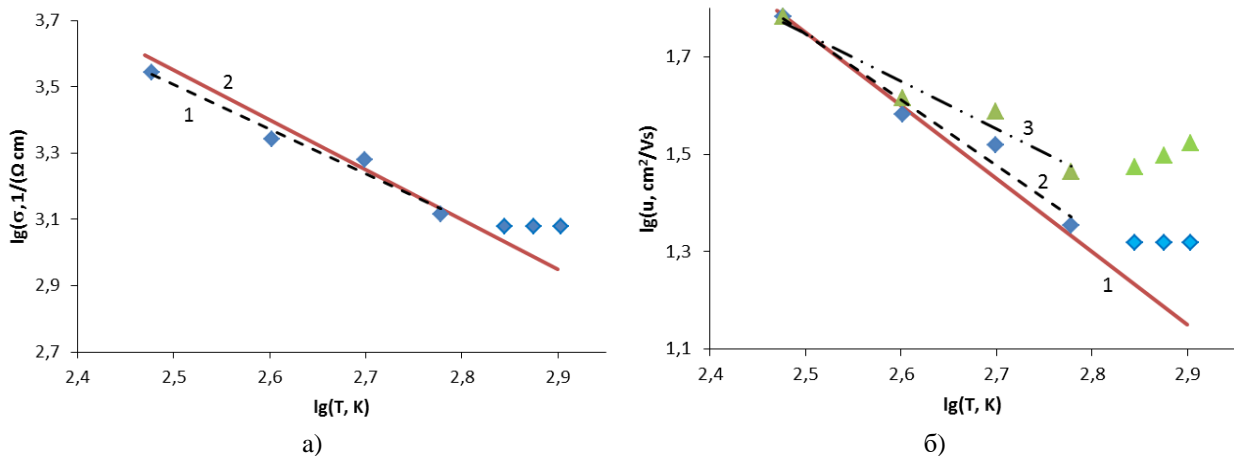


Рис. 2. Температурна залежність питомої електропровідності (а) та рухливості ($u = \sigma / e_0 p$) (б) зразка $Ge_{0.96}Bi_{0.4}Te$ (Експеримент – [17]). На рис.б: \blacklozenge – залежність $p(T)$ не врахована, \blacktriangle – залежність $p(T)$ врахована, згідно [16]). (1 – теоретична пряма $\sim (-3/2) \cdot \lg(T)$, 2 – апроксимаційна пряма $\sim -1,35 \lg(T)$, 3 – апроксимаційна пряма $\sim -0,98 \lg(T)$.)

якщо n з температурою не змінюється, то можна припустити, що акустичні фонони є домінуючим механізмом розсіювання носіїв. Проте, у [16] показано, що для GePbTe з ростом температури n слабо зменшується (варто зазначити, що при аналізі холлівських даних необхідно враховувати те, що фактор Холла для GeTe може суттєво відрізнятися від одиниці [2]). Тоді, якщо врахувати, що концентрація носіїв у зразках GeBiTe слабо спадає з ростом температури з аналогічним температурним коефіцієнтом $-2,73 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}\text{K}^{-1}$ [16], то розрахована залежність $\mu(T) \sim T^{-1}$ (рис.2, б).

Отриманий результат свідчить або про деякий вплив додаткового механізму розсіювання (зокрема, при PO ($r = 1$) нахил мав би бути $-1/2$), або маса носіїв в домінуючій зоні залежить від положення рівня Фермі. Тобто зона є непараболічною і необхідно враховувати температурну залежність $m^*(\mu(T))$. У випадку непараболічності зони при домінуванні DA нахил мав би бути $-2,25$, а при PO: $-0,75$ (згідно [18]). Всі обговорювані залежності не відповідають таким величинам, а отже, незалежно від типу зон, варто взяти до уваги можливість реалізації одночасно кількох механізмів розсіювання. При цьому, окрім механізму розсіювання на поляризаційному потенціалі оптичних фононів, який має суттєвий вплив, зокрема, в PbTe, для твердих розчинів на основі GeTe значним може бути внесок розсіювання на короткодіючому потенціалі чи йонізованій домішці. Це зумовлено значним (до 10 ат.%) вмістом йонізованих домішкових дефектів. Крім того, діелектрична проникність GeTe [$\epsilon_\infty = 36$ [19], $\epsilon_0 = 30,4$ [20]] не є настільки ж великою, як наприклад у PbTe [$\epsilon_\infty = 33$ [21], $\epsilon_0 = 400$ [21]]. Тому екранування кулонівського поля йонів буде значно меншим.

Якщо все ж провести розрахунок енергії Фермі за умови $r = 1$ то розраховані значення $\mu(T)$ будуть розташовані значно глибше: 0,2 eV від стелі верхньої валентної зони при 300K (штрихові криві на рис.1), порівняно з 0,1 eV при $r = 0$.

Попри розташування μ в валентній зоні (для всіх моделей) значення сталої Лоренца виявляється не дуже близьким до значення характерного для виродженого напівпровідника (рис.3). Розрахунок L_0 проводили згідно виразу [18]

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

Насправді, при $\mu \approx E_v - 0,1 \text{ eV}$ за $T = 300 \text{ K}$, $\mu/kT \approx 4$. Тобто, згідно [18], це лише слабке виродження. Для різних розглянутих моделей максимальна різниця в розрахованих значеннях L_0 становить $\approx 30\%$. Аналогічна різниця спостерігається і для розрахованих на його основі k_{el} (рис. 4).

Таким чином, вибір моделі суттєво впливає на результат розрахунку k_{el} . k_{el} розраховували згідно закону Відемана-Франца: $k_{el} = L_0 \sigma T$. При цьому використовуючи експериментальні значення питомої електропровідності. Немонотонності (локальні максимуми), які спостерігаються на деяких теоретичних залежностях $k_{el}(T)$ (рис. 4) найімовірніше зумовлені накопиченням похибки при врахуванні

експериментальних залежностей $S(T)$ і $\sigma(T)$ і в дійсності не мали б проявлятися.

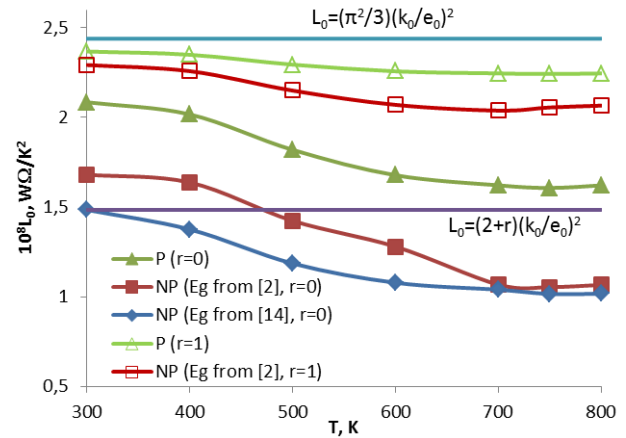


Рис. 3. Температурна залежність числа Лоренца L_0 для $\text{Ge}_{0.96}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}$ розрахована для різних моделей на основі значень енергії Фермі наведених на рис.1. Позначення такі ж: ($\blacktriangle, \triangle$ – модель параболической валентной зоны; \blacksquare, \square – модель непараболической валентной зоны ($E_g(T)$ – [2]); \blacklozenge – модель непараболической валентной зоны ($E_g(T)$ – [14])).

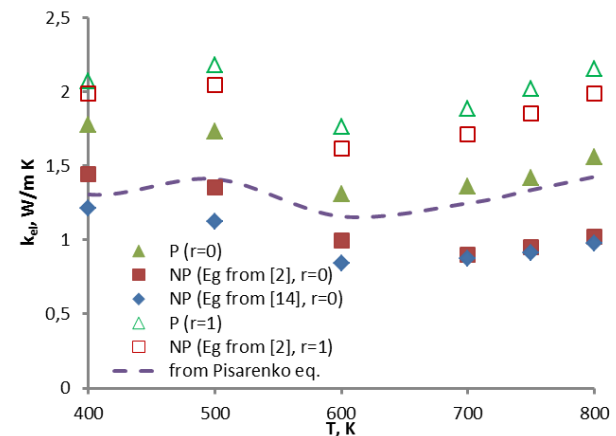


Рис. 4. Температурна залежність електронної складової коефіцієнта теплопровідності $\text{Ge}_{0.96}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}$ для різних моделей розрахована на основі значень енергії Фермі наведених на рис.1. Числові значення $\sigma(T)$ взято з роботи [17]. Позначення такі ж ($\blacktriangle, \triangle$ – модель параболической валентной зоны; \blacksquare, \square – модель непараболической валентной зоны ($E_g(T)$ – [2]); \blacklozenge – модель непараболической валентной зоны ($E_g(T)$ – [14]); крива без маркерів - модель параболической зони і без врахування виродження носіїв (ф-ла Писаренко).

Така можлива розбіжність значень k_{el} при використанні різних модельних припущень принципово впливає на інтерпретацію k_{lat} (як основного параметра, що зазвичай намагаються зменшити дослідники з метою покращення ZT), оскільки зазвичай ґраткову складову визначають як $k_{lat} = k_{tot} - k_{el}$. Вирахувані таким чином значення k_{lat} наведено на рис. 5. Відмінність, наприклад, для моделі параболической і непараболической зон при 400 K становить $\approx 0,3 \text{ Вт/м K}$, тобто $\approx 20\%$.

Також на рис.5 наведено дві теоретичні криві $k_{lat}(T)$. Кожна з них отримана за типовим алгоритмом

розрахунку [1, 2, 22], але з різним набором модельних параметрів (θ , γ , ν). При цьому обидві враховують розсіювання фононів на фононах і фононів на точкових дефектах. Видно, що криві розміщені ближче до «експериментальних» значень вирахованих на основі непараболічної моделі. А від значень отриманих на основі параболічної моделі – значно далі. Таким чином у другому випадку варто було б врахувати додаткові механізми розсіювання фононів для узгодження розрахунку з «експериментальними» значеннями (тобто вираховуваними як $k_{lat} = k_{tot} - k_{el}$).

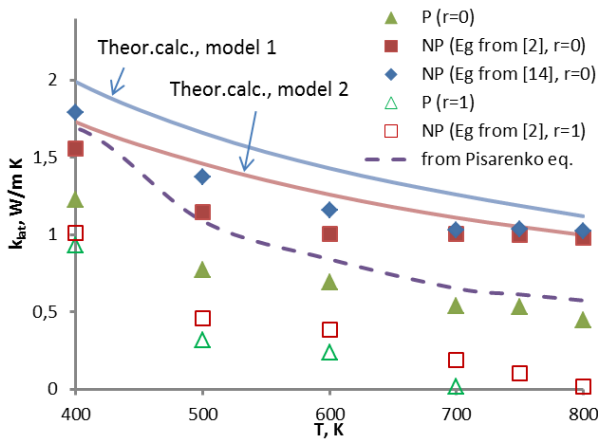


Рис. 5. Температурна залежність граткової складової коефіцієнта теплопровідності $\text{Ge}_{0.96}\text{Vі}_{0.4}\text{Te}$ для різних моделей. Позначення такі ж: ($\blacktriangle, \triangle$ – модель параболічної валентної зони; \blacksquare, \square – модель непараболічної валентної зони ($E_g(T) - [2]$); \blacklozenge – модель непараболічної валентної зони ($E_g(T) - [14]$); крива без маркерів - модель параболічної зони без врахування вродження носіїв (ф-ла Писаренко). Також на рисунку наведено криві, що відповідають теоретичному розрахунку k_{lat} (model 1 – параметри θ , γ , ν вибирались з окремих експериментів, model 2 – параметри θ , γ , ν розраховувались на основі даних про V_L , V_T [22]).

Таким чином, розрахунок k_{el} суттєво впливатиме на вибір моделі для розрахунку k_{lat} . Це зокрема, можна бачити і у роботах [1, 2]. Так, зокрема у [1] враховано два механізми розсіювання фононів (розсіювання фононів на фононах і фононів на точкових дефектах), а у [2] – ще три додаткові (на границях зерен, нановключеннях та розсіювання на дефектах упаковки). (Додатково автори і [1] і [2] також враховували N-процеси. Проте співвідношення між U та N використовували як варіаційний параметр).

Висновки

1. Тверді розчини на основі GeTe є слабо вродженими напівпровідниками і розрахунок їх електронних властивостей, зокрема енергії Фермі та електронної складової коефіцієнта теплопровідності, є чутливим до вибору, зокрема, моделі зон та числових значень ширини забороненої зони для випадку моделі непараболічної зони. Відмінність між оціночними значеннями k_{el} може становити $\approx 30\%$ при різних моделях розрахунку.

2. Деякі параметри зонної структури GeTe і твердих розчинів потребують додаткових експериментальних досліджень, зокрема, експериментальне підтвердження взаєморозташування зон легких та важких дірок, встановлення домінуючого механізму розсіювання легких і важких дірок та їх ефективних мас.

Матківський О.М. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Балан В.Р. – аспірант;
Галуцук М.О. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Дадяк І.Б. – магістр фізики та астрономії;
Матеїк Г.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Горічок І.В. – доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] J. Li, X. Zhang, Z. Chen, S. Lin, W. Li, J. Shen, I.T. Witting, A. Faghaninia, Y. Chen, A. Jain, L. Chen, G.J. Snyder, Y. Pei, *Low-Symmetry Rhombohedral GeTe Thermoelectrics*, *Joule*, 2, 976 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.02.016>.
- [2] Min Hong, Zhi-Gang Chen, Lei Yang, Yi-Chao Zou, Matthew S. Dargusch, Hao Wang, and Jin Zou, *Realizing ZT of 2.3 in $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{In}_y\text{Te}$ via Reducing the Phase-Transition Temperature and Introducing Resonant Energy Doping*, *Adv. Mater.*, 1705942 (2018); <https://doi.org/10.1002/adma.201705942>.
- [3] S. Perumal, M. Samanta, T. Ghosh, U.S. Shenoy, A.K. Bohra, S. Bhattacharya et al, *Realization of High Thermoelectric Figure of Merit in GeTe by Complementary Co-doping of Bi and In*, *Joule*, 3, 2565(2019); <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.08.017>.
- [4] S. Perumal, P. Bellare, U.S. Shenoy, U.V. Waghmare, and K. Biswas, *Low Thermal Conductivity and High Thermoelectric Performance in Sb and Bi Codoped GeTe: Complementary Effect of Band Convergence and Nanostructuring*, *Chem. Mater.*, 29, 10426 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04023>.
- [5] David J. Singh, *Optical properties of cubic and rhombohedral GeTe*, *J. Appl. Phys.*, 113, 203101 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4807638>.
- [6] Juan Li, Xinyue Zhang, Siqi Lin, Zhiwei Chen, and Yanzhong Pei, *Realizing the High Thermoelectric Performance of GeTe by Sb-Doping and Se-Alloying*, *Chem. Mater.*, 29, 605 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04066>.
- [7] A. Kumar, P. Bhumla, T. Parashchuk, S. Baran, S. Bhattacharya, and K.T. Wojciechowski, *Engineering Electronic Structure and Lattice Dynamics to Achieve Enhanced Thermoelectric Performance of Mn-Sb Co-Doped GeTe*, *Chem. Mater.* 33, 3611 (2021); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00331>.

- [8] Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M.P. Dariel, *Highly efficient bismuth telluride doped p-type $Pb_{0.13}Ge_{0.87}Te$ for thermoelectric applications*, Phys. Status Solidi RRL – Rapid Research Letters, 1, 232 (2007); <https://doi.org/10.1002/pssr.200701160>.
- [9] Y. Gelbstein, J. Davidow, *Highly efficient functional $Ge_xPb_{1-x}Te$ based thermoelectric alloys*, Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 20120 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4CP02399D>.
- [10] Y. Gelbstein, J. Davidow, E. Leshem, O. Pinshow, and S. Moisa, *Significant lattice thermal conductivity reduction following phase separation of the highly efficient $Ge_xPb_{1-x}Te$ thermoelectric alloys*, Phys. Status Solidi B, 251(7), 1431 (2014); <https://doi.org/10.1002/pssb.201451088>.
- [11] Л.Е. Шелимова, Н.Х. Абрикосов, В. В. Жданов, *Система Ge-Te в області сполуки GeTe*, ЖНХ, 10 (5), 1200 (1965).
- [12] Z. Liu, N. Sato, Q. Guo, W. Gao, T. Mori, *Shaping the role of germanium vacancies in germanium telluride: metastable cubic structure stabilization, band structure modification, and stable N-type conduction*, NPG Asia Mater., 12, 1 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41427-020-00247-y>.
- [13] A. Edwards, *Theory of Intrinsic Defects in Crystalline GeTe and of Their Role in Free Carrier Transport*. Final Report, Kirtland: Air force research laboratory (2008).
- [14] P.I. Konsyn, *Temperature dependences of the band gap and electronic spectra of ferroelectric semiconductors of the A^4B^6 type*, Solid State Physics, 24(5), 1321 (1982).
- [15] L.M. Sysoeva, E.Ya. Lev, N.V. Kolomoets, *Changing the energy spectrum of germanium telluride current carriers by creating solid solutions based on it*, Physics of Thin Films, 3(4), 604 (1969).
- [16] T. Parashchuk, A. Shabaldin, O. Cherniushok, P. Konstantinov, I. Horichok, *Origins of the enhanced thermoelectric performance for p-type $Ge_{1-x}Pb_xTe$ alloys*, Physica B: Condensed Matter, 596(46), 412397 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412397>.
- [17] Z. Dashevsky, I. Horichok, M. Maksymuk, A. R. Mughtar, B. Srinivasan, T. Mori, *Feasibility of high performance in p-type $Ge_{1-x}Bi_xTe$ materials for thermoelectric modules*, J. Am. Ceram. Soc., 1 (2022); <https://doi.org/10.1111/jace.18371>.
- [18] B.M. Askerov, *Electron Transport Phenomena in Semiconductors*, (1994); <https://doi.org/10.1142/1926>.
- [19] P.B. Littlewood, *Phase transitions and optical properties of IV-VI compounds*, Cond-Mat. Mtrl.-Sci, 48, 238 (2007).
- [20] P.M. Nolic, *Some optical properties of lead-tin-chalcogenide alloys*, Matematika i fizika, 354 (1971).
- [21] Y.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov, *Semiconducting Lead Chalcogenides*. Ed. By L. S. Stil'bens, Springer Science+Business Media New York (1970). <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8607-0>.
- [22] O.Z. Khshanovska, M.O. Halushchak, O.M. Matkivskiyi, 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>.

О.М. Matkivskiyi¹, V.R. Balan¹, M.O. Halushchak², I.B. Dadiak¹, G.D. Mateik²,
I.V. Horichok¹

Thermal conductivity of GeBiTe solid solutions

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, o.matkivsky@opora.org.ua

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas Ivano-Frankivsk, Ukraine

The paper calculates the electronic and lattice components of thermal conductivity coefficients for GeBiTe solid solutions. The calculation was carried out using two different models of the band structure of GeTe, which differ in the relative location of the zones of heavy and light holes. The first of the models is generally accepted for A^4B^6 compounds and assumes the location of the zone of light holes above the zone of heavy ones in the energy spectrum. Another model, obtained on the basis of DFT calculation, predicts the location of the zone of light holes below the zone of heavy ones. A significant difference was established in the numerical values of the electronic and lattice components of the thermal conductivity coefficients, depending on the adopted model. The influence of other calculation parameters on the investigated values was analyzed.

Keywords: germanium telluride, thermoelectric properties, coefficient of thermal conductivity.