

## Theoretical investigation of the heat capacity of semiconductors PbSe by using the Einstein-Debye approximation

Tural Mehmetoğlu

Amasya University, Taşova Vocational School, Amasya, Turkiye

e-mail: turalmehmetoglu@yahoo.co.uk

**Abstract**-Semiconductor compounds form a chalcogenides series in which a regular change in many properties is observed when the atomic numbers of the components change. Within each group of analog compounds (phosphides, arsenides, and antimonides), a decrease in the melting temperature, hardness, and band gap is observed with an increase in the total atomic number and atomic masses of the elements included in the compound and an increase in the mobility of charge carriers, especially electrons. In this work, we apply the Einstein-Debye approximation based on the Debye model to calculate the specific heat capacity of chalcogenides PbSe lead selenide. The agreement between the calculations and the available literature data is observed to be satisfactory.

**Keywords:** Chalcogenides, Einstein-Debye Approximation, Semiconductors, Debye Temperature, Einstein Temperature

**Özet**-Yarı iletken bileşikler, bileşenlerin atom numaraları değiştiğinde birçok özellihte düzenli bir değişimin gözleendiği kalkojenid bir dizi oluşturur. Her bir analog bileşik grubu içinde (fosfitler, arsenitler ve antimonitler), bileşiğe dahil elementlerin toplam atom sayısı ve atom kütlelerinde bir artış olduğunda ve u artış ile erime sıcaklığı, sertlik ve bant aralığında bir azalma, yük taşıyıcıların ve özellikle elektronların hareketliliğinde değişiklik gözlenir. Bu çalışmada, kalkojenidlerden biri olan PbSe kurşun selenidin özgöl ısı kapasitesini hesaplamak için Debye modeline dayalı Einstein-Debye yaklaşımını uyguluyoruz. Hesaplamalar ile mevcut literatür verileri arasındaki uyumun tatmin edici olduğu görölmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Kalkojenidler, Einstein-Debye yaklaşımı, yarıiletkenler, Debye sıcaklığı, Einstein sıcaklığı

### I. GİRİŐ

Grupu VI olan elementler Te ve Se, Ge ve Si'den önce yarıiletken olarak biliniyordu ve Se, elektrik akımı doğrultucularda ve fotovoltik

hücrelerde yaygın olarak kullanılıyordu. V, grup elementleri As, Sb ve Bi, özelliklerde yarıiletkenlere benzer yarı metallerdir ve bunların en yakın analogları, ortalama 5 valans elektronu

olan AIV ve BVI tiplerinin (PbS, PbTe, SnTe, GeTe, vb.) bileşikleridir, atom başına değerlik elektronları, en önemli yarıiletken gruplarından birini oluşturur ve esas olarak PbS, PbSe ve PbTe'nin kızılötesi detektörler olarak kullanılmasıyla bilinir. Genel olarak, grup VI (O, S, Se, Te) gruplarının elementleri ile I-V gruplarının elementlerinin bileşikleri arasında çok fazla yarıiletken vardır. Bunların çoğu çok az çalışılmıştır. Cu<sub>2</sub>O (cuprox doğrultucular) ve Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (termoelementler), üzerinde daha çok çalışılan ve pratik olarak kullanılanlara örnek olarak verilebilir [1-5].

Kurşun kalkojenit kristalleri PbS, PbSe, PbTe esas olarak yarıiletken cihazlarında kullanılır. Bunlar dar band aralıklı yarıiletkenlerdir, PbS, PbSe, PbTe yarıiletkenlerin bant aralığı sırasıyla -0.39, 0.27 ve 0.32 eV'dir. Kurşun kalkojenitlerin elektriksel özellikleri büyük ölçüde stokiyometriden sapma derecesine bağlıdır: fazla kurşun atomu ile kristaller n-tipi iletkenliğe sahiptir, fazla kalkojen ile p-tipi iletkenliğe sahiptirler. Grup I (Na, Cu, Ag) elementlerinin atomları kurşunun yerini alır ve alıcılardır, kurşunun yerini alan üç değerlikli metallerin atomları vericidir, bu malzemelerdeki vericiler halojen atomlarıdır [3-7].

Kurşun kalkojenitlerin ince filmleri ve polikristalin katmanları, spektrumun uzak IR bölgesinde yüksek ışığa duyarlılığa sahiptir. İyi fotoelektrik özelliklerinden dolayı, kurşun kalkojenitler fotodirençler yapmak için kullanılır ve kızılötesi radyasyon detektörleri olarak kullanılır. Kurşun sülfite bazlı ince film detektörleri, uygulamalarının gereksinimlerine ve özelliklerine bağlı olarak 0,6–3 µm spektral aralıkta ve 77–350 K sıcaklık aralığında çalışır. Kurşun sülfite (PbS) dayalı IR fotodetektörlerinin en yaygın uygulama alanlarının listesi: yıldız, spektrografik sensörler, tıbbi, araştırma cihazları, sıralama, sayma, kontrol cihazları, alev kaydediciler, ısı kaynaklarının konumunu belirleme sistemleri, füze içerir. kontrol, takip sistemleri, lazer sistemlerinde güç ölçümü gibi bir çok uygulamaları vardır [7-9].

Bu çalışmada kurşun kalkojenitlerden olan PbSe yarıiletkenin öz ısı miktarı geniş sıcaklık aralığında Einstein-Debye yaklaşımı kullanılarak incelenmiştir. Hesaplama sonuçları kaynaklardaki deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Tüm sıcaklık aralığında doğru ve hassas sonuçlar vermesi başka

kalkojenitler grubundan olan yarıiletkenlerin termal özelliklerinin hesaplanabileceğinin bir göstergesidir.

## II. ÖZ ISI MİKTARI FORMÜLLERİ

Bu çalışmada öz ısı miktarının hesaplamasında aşağıdaki formüller kullanılmıştır [10, 11]:

$$C_p(T) = C_v(T) \left( 1 + \frac{A_0 T}{T_m} C_v(T) \right), \quad (1)$$

$$C_v(T) = 3N_A k_B M(T, \theta_D, \theta_E), \quad (2)$$

burada  $A_0 = 5.1 \times 10^{-3} J^{-1} K mol$ ,  $T$  mutlak sıcaklık,  $T_m$  erime sıcaklığı,  $N_A$  Avogadro sayısıdır,  $k_B$  the Boltzmann sabiti,  $\theta_D$  Debye sıcaklığı and  $\theta_E$  is the Einstein sıcaklığıdır. (2) formülünde  $M(T, \theta_D, \theta_E)$  fonksiyonu aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$M(T, \theta_D, \theta_E) = L_v(T, \theta_D) + (s-1)A(T, \theta_E), \quad (3)$$

burada  $s$  bir örgüdeki atom sayısıdır.  $L_v(T, \theta_D)$  fonksiyonu ise:

$$L_v(T, \theta_D) = (n+1)D_n \left( 1, \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{\theta_D}{T} \frac{n}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1}. \quad (4)$$

tanımlanır. Burada  $D_n(\beta, x)$  Debye fonksiyonudur:

$$D_n(\beta, x) = \frac{n}{x^n} \int_0^x \frac{t^n}{(e^t - 1)^\beta} dt. \quad (5)$$

$A(T, \theta_E)$  fonksiyonu ise aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$A(T, \theta_E) = \left[ \frac{\theta_E}{2T} \frac{1}{\sinh\left(\frac{\theta_E}{2T}\right)} \right]^2. \quad (6)$$

Burada Debye fonksiyonu  $D_n(\beta, x)$  yakın zamanda yapılan çalışmadaki formüle göre hesaplanır [12]. Analitik yaklaşımdan alınan sonuçlar aşağıdaki yarıempirik formülün sonuçları ile karşılaştırılmıştır ( $298.15K \leq T \leq 1351K$ ) [13]:

$$C_p(T) = 43.46 + 27.86 \times 10^{-3} T - 21.73 \times 10^{-6} T^2 + 92.57 \times 10^{-10} T^3 (JK^{-1} mol^{-1}) \quad (7)$$

## III. HESAPLAMA SONUÇLARI

Elektronik endüstride önemli kullanım alanları bulunan PbSe yarıiletkenin  $C_p$  ısı miktarı sıcaklığın farklı değerlerinde (1) ve (7) formülleri kullanılarak hesaplama sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. (1)

formülünün Mathematica 11.00 yazılım dilinde programı yapılarak sonuçlar alınmıştır. Tablo (1)'den görüldüğü gibi hesaplama sonuçları yarıempirik sonuçlarla uyumludur.

Tablo 1. PbSe yarıiletkenin  $C_p$  ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişiminin hesaplama sonuçları ( $\theta_D = 170K, \theta_E = 280K, T_m = 1351K, [14]$ )

$T$ °K	Formül (1)	Formül (7)
400	52.2447	51,72
500	53.6501	53.11
700	55.9477	55.49
800	56.9907	56.58
900	58.0004	57.68
1000	58.9885	58.85
1100	59.9615	60.13
1200	60.9234	61.60
1300	61.8766	63.29

## Kaynaklar

- Ravich YI, Efimova BA, Smirnov IA (1970) *Semiconducting Lead Chalcogenides* (Plenum Press, New York),
- Wang, H., Pei, Y., LaLonde, A. D., & Snyder, G. J. (2012). Weak electron–phonon coupling contributing to high thermoelectric performance in n-type PbSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(25), 9705-9709.
- Mahan GD (1998) *Solid State Physics Vol 51: Solid State Physics—Advances in Research and Applications* (Academic, New York), pp 81–157.
- Kajikawa T (2006) *CRC Thermoelectric Handbook*, ed DM Rowe (CRC Press, Boca Raton, FL), pp 50-1–50-26.
- Snyder GJ, Toberer ES (2008) Complex thermoelectric materials. *Nat Mater* 7:105–114.
- Minnich AJ, Dresselhaus MS, Ren ZF, Chen G (2009) Bulk nanostructured thermoelectric materials: Current research and future prospects. *Energy Environ Sci* 2:466–479.
- Androulakis J, et al. (2011) High-temperature charge and thermal transport properties of the n-type thermoelectric material PbSe. *Phys Rev B* 84:155207.
- Lach-hab M, Papaconstantopoulos DA, Mehl MJ (2002) Electronic structure calculations of lead chalcogenides PbS, PbSe, PbTe. *J Phys Chem Solids* 63:833–841.
- Lippmann G, Kastner P, Wanninger W (1971) Elastic constants of PbSe. *Phys Status Solidi A Appl Res* 6:K159–K161.
- Cankurtaran, M. Askerov, B. M., *Phys. Stat. Sol. B*, 194 (1996) 499.
- Askerov, B. M. Cankurtaran, M., *Phys. Stat. Sol. B*, 185 (1994) 341.
- Gonzalez, I., Kondrashuk, I., Moll, V. H., & Vega, A. (2022). Analytic expressions for Debye functions and the heat capacity of a solid. *Mathematics*, 10(10), 1745.
- Pashinkin, A. S., Mikhailova, M. S., Malkova, A. S., & Fedorov, V. A. (2009). Heat capacity and thermodynamic properties of lead selenide and lead telluride. *Inorganic Materials*, 45, 1226-1229.
- Baleva, M., Georgiev, T., & Lashkarev, G. (1990). On the temperature dependence of the energy gap in PbSe and PbTe. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(13), 2935.