УДК 537

Горський П.В.

Горський П.В.[1,2]

[1]Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;
[2]Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна

ГРАТКОВА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ *Zn-Cd-Sb*

Виведено формули для компонентів тензора граткової теплопровідності ромбічних термоелектричних матеріалів. У процесі розрахунків враховане розсіювання фононів одного на одному, обумовлене як нормальними процесами, так і процесами перекидання. Прийняті до уваги як анізотропія швидкості звуку, так і анізотропія тензора Грюнайзена. Для розрахунків часу релаксації фононів використовується наближення,в якому цей час хоча й анізотропний, але залежить від частоти фонона в цілому, а не від складових його квазіімпульсу окремо. Результати розрахунків залучаються до інтерпретації експериментальних даних по анізотропії теплопровідностей антимонідів кадмію й цинку. Порівняння отриманих результатів з експериментальними даними й іншими модельними теоретичними підходами показує, що при оцінці анізотропії теплопровідності ромбічних кристалів антимонідів кадмію й цинку слід враховувати анізотропію параметрів Грюнайзена й швидкостей звуку а також частотну залежність часу релаксації фононів. Однак у якості температур Дебая слід використовувати їх «скалярні» значення, визначені калориметричним методом, а не компоненти відповідних тензорів ,визначені на підставі рентгеноструктурних досліджень. Тоді виходить, що «коефіцієнт перекидання», який визначає частотну залежність інтенсивності міжфононних зіткнень, обумовлених відповідними процесами, також є анізотропним. Досить гарний збіг теоретичного відношення компонент тензора граткової теплопровідності антимоніду кадмію з експериментально спостережуваним відношенням компонент тензора повної теплопровідності свідчить про те, що анізотропія граткової складової теплопровідності антимоніду кадмію близька до анізотропії складової, обумовленої вільними носіями заряду.

Ключові слова: антимонід кадмію, антимонід цинку, симетрія, фононний спектр, анізотропія, фонони, нормальні процеси, процеси перекидання, тензор Грюнайзена, граткова теплопровідність.

Formulae for the components of the lattice thermal conductivity tensor of rhombic thermoelectric materials are derived. In the process of calculations, phonon-phonon scattering due to both normal processes and umklapp processes, is taken into account. Both the anisotropy of the sound velocity and the anisotropy of the Gruneisen tensor are taken into account. For the calculation of phonon relaxation time an approximation is used wherein this time, though anisotropic, depends on phonon frequency as a whole, rather than on the individual components of its quasi-momentum. The results of calculations are involved for the interpretation of experimental data on thermal conductivity anisotropy of cadmium and zinc antimonides. Comparison of the obtained results to the experimental data and other model theoretical approaches shows that when evaluating thermal conductivity anisotropy of rhombic crystals of cadmium and zinc antimonides one should take into account the anisotropy of the Gruneisen parameters and sound velocities, as well as frequency dependence of phonon relaxation time. However,

as the Debye temperatures, their "scalar" values, determined by the caloric method, should be used, and not the components of the corresponding tensors determined on the basis of X-ray diffraction studies. Then it turns out that the "umklapp coefficient" which determines the frequency dependence of the intensity of the interphonon collisions due to the corresponding processes is also anisotropic. A fairly good agreement of the theoretical ratio of the components of the lattice thermal conductivity tensor of cadmium antimonide with the experimentally observed ratio of the components of the total thermal conductivity tensor indicates that the anisotropy of the lattice component of the thermal conductivity of cadmium antimonide is close to the anisotropy of the component due to free charge carriers.
Key words: cadmium antimonide, zinc antimonide, symmetry, phonon spectrum, anisotropy, phonons, normal processes, umklapp processes, Gruneisen tensor, lattice thermal conductivity.

Вступ

Незважаючи на те, що на даний час телурид вісмуту й сплави на його основі є домінуючими термоелектричними матеріалами, має місце прагнення до заміни їх іншими матеріалами, що не містять телур. Потреба в поступовій відмові від телуру як складової термоелектричних матеріалів обумовлена цілим рядом факторів. Серед них слід згадати, зокрема, дорожнечу телуру, обмеженість його виробництва й запасів, токсичність його для живих організмів і навколишнього середовища, а також непрацездатність матеріалів на основі системи *Bi*(*Sb*)-*Te*(*Se*) при високих температурах. У той же час ці недоліки відсутні, наприклад, в антимонідів кадмію й цинку. При кімнатній і більш низьких температурах термоелектрична добротність цих матеріалів невисока, так що про використання їх для виготовлення термоелектричних холодильників не йдеться. Однак вони могли б скласти гідну конкуренцію телуровмісним матеріалам як «генераторні», тому що в інтервалі 400 – 600 К їхня термоелектрична добротність різко зростає, і, до того ж, може бути суттєво підвищена за допомогою оптимізації шляхом легування рядом домішок у належних концентраціях [1].

Слід також зазначити, що анізотропія термоЕРС антимонідів кадмію й цинку, а також можливість виникнення в них поперечної термоЕРС, у тому числі обумовленої анізотропією теплопровідності, дозволяє використовувати ці матеріали, особливо антимонід кадмію, для виготовлення анізотропних, у тому числі оптичних, термоелементів [2].

В силу вищесказаного метою даної статті є теоретичний аналіз механізму виникнення анізотропії граткової теплопровідності ромбічних кристалів і застосування отриманих результатів до оцінки анізотропії граткової теплопровідності антимонідів цинку й кадмію.

Аналітичний розрахунок граткової теплопровідності ромбічних кристалів і обговорення його результатів

Антимонід кадмію *CdSb*, так само, як і антимонід цинку *ZnSb,* є орторомбічними кристалами групи D_{2h}^{15}. Перша зона Бріллюена цих кристалів являє собою прямокутний паралелепіпед, в силу чого тензори кінетичних коефіцієнтів цих кристалів за відсутності магнітного поля діагональні, причому кожний з них має, загалом кажучи, три незалежні й різні компоненти. Таку ж властивість симетрії мають швидкість поширення звуку в цих кристалах, параметр Грюнайзена, що характеризує ступінь впливу деформацій, і, отже, ангармонізму коливань гратки на енергетичний спектр фононів, температура Дебая, визначена з рентгеноструктурних досліджень, а також параметр перекидання, що характеризує залежність імовірності міжфононних зіткнень із перекиданням від частоти фононів. У той же час температура Дебая, визначена калориметричним методом, так само, як і питома теплоємність кристала, є скаляром. Виходячи із цих міркувань, виведемо формули, що визначають компоненти тензора граткової теплопровідності орторомбічних кристалів.

Почнемо з розрахунків компоненти κ_{l11}. Будемо виходити із загальної формули для теплопровідності, наведеної в роботі [3], відповідно до якої ця компонента дорівнює:

$$\kappa_{l11} = \int_0^{\omega_D} \rho v_{1g}^2 \tau_{11}(\omega) dc_V(\omega). \tag{1}$$

У цій формулі: ρ – густина кристала, v_{1g} – групова швидкість звуку уздовж відповідної осі, $\tau_{11}(\omega)$ – залежна від частоти фонона в цілому компонента тензора часу релаксації, $dc_V(\omega)$ – диференціальний внесок у теплоємність кристала при постійному об'ємі.

Для обчислення граткової теплопровідності кристала за формулою (1) необхідно задатися також модельним фононним спектром орторомбічного кристала. Оскільки в наближенні Дебая фононний спектр ізотропного кристала лініний щодо модуля квазіімпульсу, то ясно, що в найпростішому наближенні для орторомбічного кристала він може мати, наприклад, вигляд:

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{v_1^2 k_1^2 + v_2^2 k_2^2 + v_3^2 k_3^2}, \tag{2}$$

У цій формулі v_1, v_2, v_3 – фазові швидкості звуку в напрямках головних кристалографічних осей, k_1, k_2, k_3 – компоненти квазіімпульсу в напрямку цих же осей. Тому формулу (1) можна перетворити до наступного вигляду:

$$\kappa_{l11} = \int_0^{\omega_D} \frac{M}{V} v_1^2 \tau_{11}(\omega) d\left(\frac{dE}{MdT}\right) = \frac{\hbar^2}{(kT)^2} \int_0^{\omega_D} \Gamma_{p11}(\omega) \tau_{11}(\omega) \frac{\omega^2 \exp(\hbar\omega/kT)}{\left[\exp(\hbar\omega/kT) - 1\right]^2} d\omega \tag{3}$$

де

$$\Gamma_{p11}(\omega) = \iiint v_1^2(\vec{k}) \delta(\omega - \omega(\vec{k})) d\tau_{\vec{k}} = \iiint \frac{v_1^4 k_1^2}{(2\pi)^3 \left(v_1^2 k_1^2 + v_2^2 k_2^2 + v_3^2 k_3^2\right)} \times$$
$$\times \delta\left(\omega - \sqrt{v_1^2 k_1^2 + v_2^2 k_2^2 + v_3^2 k_3^2}\right) dk_1 dk_2 dk_3 = \iint \frac{2 v_1 \sqrt{\omega^2 - \left(v_2^2 k_2^2 + v_3^2 k_3^2\right)}}{(2\pi)^3 \omega} dk_2 dk_3 = \tag{4}$$
$$= \frac{v_1}{4\pi^3} \int_0^{\omega} \frac{\sqrt{\omega^2 - \omega_1^2}\, 2\pi\omega_1 d\omega_1}{\omega v_2 v_3} = \frac{v_1 \omega^2}{6\pi^2 v_2 v_3}.$$

Час релаксації поздовжніх фононів при нормальному розсіюванні відповідно до методики, розробленої в роботі [4], для орторомбічного кристала подамо в наступному вигляді:

$$\tau_{pn11}(\omega) = \frac{3\pi v_c^5 \rho}{16 \gamma_{11}^2 k_B T \omega^4} = \frac{3\pi\rho \left(v_1 v_2 v_3\right)^{5/3}}{16 \gamma_{11}^2 k_B T \omega^4}. \tag{5}$$

У цій формулі $v_c = \sqrt[3]{v_1 v_2 v_3}$, γ_{11} – компонента тензора Грюнайзена.

Однак нормальні процеси відбуваються зі збереженням повного імпульсу фононної підсистеми й тому не дають скінченого значення граткової теплопровідності. У той же час в області температур, характерній для застосування «генераторних» термоелектричних матеріалів (ТЕМ) вирішальну роль відіграють процеси перекидання, для яких частота міжфононних зіткнень пропорційна частоті фононів. Враховуючи додатково ці процеси, а також внесок поперечних фононних віток, знайдемо наступні остаточні вирази для компонентів тензора граткової теплопровідності:

$$\kappa_{l11}=\frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{11}^2\theta^3k_BT_D^2}\int_0^1\frac{x^4\exp(x/\theta)dx}{\left(\exp(x/\theta)-1\right)^2}\left[\frac{(v_{1l})^{8/3}(v_{2l}v_{3l})^{2/3}}{x^4+\mu_{11}x}+\frac{2(v_{1t})^{8/3}(v_{2t}v_{3t})^{2/3}}{x\left(3.125\,\theta^3+\mu_{11}\right)}\right], \tag{6}$$

$$\kappa_{l22}=\frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{22}^2\theta^3k_BT_D^2}\int_0^1\frac{x^4\exp(x/\theta)dx}{\left(\exp(x/\theta)-1\right)^2}\left[\frac{(v_{2l})^{8/3}(v_{1l}v_{3l})^{2/3}}{x^4+\mu_{22}x}+\frac{2(v_{2t})^{8/3}(v_{1t}v_{3t})^{2/3}}{x\left(3.125\,\theta^3+\mu_{22}\right)}\right], \tag{7}$$

$$\kappa_{l33}=\frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{33}^2\theta^3k_BT_D^2}\int_0^1\frac{x^4\exp(x/\theta)dx}{\left(\exp(x/\theta)-1\right)^2}\left[\frac{(v_{3l})^{8/3}(v_{1l}v_{2l})^{2/3}}{x^4+\mu_{33}x}+\frac{2(v_{3t})^{8/3}(v_{1t}v_{2t})^{2/3}}{x\left(3.125\,\theta^3+\mu_{33}\right)}\right]. \tag{8}$$

У цих формулах через $\gamma_{11},\gamma_{22},\gamma_{33}$ позначені компоненти тензора Грюнайзена, а через $\mu_{11},\mu_{22},\mu_{33}$ – компоненти тензора коефіцієнтів перекидання. Індекси *l, t* стосуються до поздовжніх і поперечних віток, компоненти тензорів параметра Грюнайзена й коефіцієнтів перекидання вважаються незалежними від поляризації фононів. Крім того T_D – калорична температура Дебая, $\theta=T/T_D$.

При високих температурах, коли виконуються закон Пайєрлса й формула Лейбфріда-Шлемана, формули (6 – 8) переходять у наступні:

$$\kappa_{l11}=\frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{11}^2\theta k_BT_D^2}\left[(v_{1l})^{8/3}(v_{2l}v_{3l})^{2/3}F(\mu_{11})+\frac{(v_{1t})^{8/3}(v_{2t}v_{3t})^{2/3}}{3.125\,\theta^3+\mu_{11}}\right], \tag{9}$$

$$\kappa_{l22}=\frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{22}^2\theta k_BT_D^2}\left[(v_{2l})^{8/3}(v_{1l}v_{3l})^{2/3}F(\mu_{22})+\frac{(v_{2t})^{8/3}(v_{1t}v_{3t})^{2/3}}{3.125\theta^3+\mu_{22}}\right], \tag{10}$$

$$\kappa_{l33}=\frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{33}^2\theta k_BT_D^2}\int_0^1\left[(v_{3l})^{8/3}(v_{1l}v_{2l})^{2/3}F(\mu_{33})+\frac{(v_{3t})^{8/3}(v_{1t}v_{2t})^{2/3}}{3.125\,\theta^3+\mu_{33}}\right]. \tag{11}$$

Функція $F(\mu)$ визначається в такий спосіб:

$$F(\mu)=\int_0^1\frac{xdx}{x^3+\mu}. \tag{12}$$

Застосуємо ці результати для оцінки анізотропії граткової теплопровідності антимонідів цинку й кадмію. Однак, насамперед, зазначимо, що в роботі [5] для оцінки граткової теплопровідності ромбічних кристалів і її анізотропії використане наступне співвідношення:

$$\kappa_{lii}\propto T_{Di}^3/\gamma_{ii}^2. \tag{13}$$

У цій формулі T_{Di} – температури Дебая, визначені з даних рентгеноструктурного аналізу, γ_{ii} –

компоненти тензора Грюнайзена.

Для порівняння наших результатів з результатами, одержуваними в рамках моделі (13) для *ZnSb*, скористаємося даними, наведеними в таблиці [5].

<u>*Таблиця*</u>

Пружні постійні (у позначеннях Фойгта) і компоненти тензора Грюнайзена монокристала ZnSb

c_{11}	c_{22}	c_{33}	c_{44}	c_{55}	c_{66}	c_{12}	c_{23}	c_{13}	γ_{11}	γ_{22}	γ_{33}
9.22	10.38	9.38	2.13	4.65	3.46	3.31	3.10	3.80	1.30	1.08	0.86

Пружні постійні наведено в одиницях 10^{10} Па.

Крім того температури Дебая, визначені з даних рентгеноструктурного аналізу, дорівнюють: $T_{D1} = 223$ К, $T_{D2} = 271$ К, $T_{D3} = 283$ К.

Швидкості звуку для поздовжніх і поперечних хвиль в орторомбічному кристалі можуть бути визначені за формулами:

$$v_{1l} = \sqrt{c_{11}/\rho}; v_{1t} = \sqrt{2c_{55}c_{66}/\rho(c_{55}+c_{66})}; v_{2l} = \sqrt{c_{22}/\rho}; v_{2t} = \sqrt{2c_{44}c_{66}/\rho(c_{44}+c_{66})};$$
$$v_{3l} = \sqrt{c_{33}/\rho}; v_{3t} = \sqrt{2c_{44}c_{55}/\rho(c_{44}+c_{55})}. \quad (14)$$

Враховуючи, що густина антимоніду цинку згідно з даними [6] становить 6380 кг/м^3, одержимо наступні значення зазначених швидкостей (у м/с):

$$v_{1l} = 3.802\cdot 10^3; v_{1t} = 2.494\cdot 10^3; v_{2l} = 4.034\cdot 10^3; v_{3t} = 2.033\cdot 10^3;$$
$$v_{3l} = 3.834\cdot 10^3; v_{3t} = 2.140\cdot 10^3. \quad (15)$$

Застосовуючи для оцінки анізотропії теплопровідності формулу (13) одержимо, що компоненти тензора граткової теплопровідності антимоніду цинку співвідносяться між собою як 1.0:2.6:5.2.

Однак методика, використана в роботі [5], не враховує ні внеску поперечних фононів, ні тієї обставини, що температура, при якій виконується зазначена оцінка, не є суттєво більш високою, ніж температура Дебая, ні анізотропії швидкості звуку в кристалі. Тому з'ясуємо вплив зазначених факторів на анізотропію граткової теплопровідності *ZnSb*. Зазначимо, що в силу обмеженості обсягу експериментальних даних із цього приводу ми змушені припускати, що «параметр перекидання» μ є ізотропним, і, отже, анізотропія теплопровідності визначається лише анізотропією швидкості звуку, тензора Грюнайзена й рентгенівських характеристичних температур, якщо такі використовуються у формулах (6 – 8) замість ізотропної калоричної температури Дебая.

При цьому значення «параметра перекидання» ми підбираємо з вимоги «збігу теорії з експериментом», тобто таким чином, щоб усереднене по напрямках значення теплопровідності, яке, як неважко показати, рівне $(\kappa_{l11}+\kappa_{l22}+\kappa_{l33})/3$, співпадало з «експериментальним», наведеним у довіднику [6], тобто 1.4 Вт/(м·К) при 293 К. Тоді, враховуючи наведені вище значення параметрів *ZnSb*, одержимо $\mu = 4.997$, і, отже, $\kappa_{l11} = 0.968$ Вт/(м·К), $\kappa_{l22} = 1.256$ Вт/(м·К), $\kappa_{l33} = 1.977$ Вт/(м·К). Ці значення співвідносяться між собою як 1:1.298:2.042, що суттєво менше, ніж у відповідності з формулою (13).

Якщо ж ми припустимо, як це робиться у праці [5], що «експериментальне» значення теплопровідності дорівнює 2 Вт/(м·К) при 293 К, то одержимо, що $\mu = 3.328$, і, отже, $\kappa_{l11} = 1.375$ Вт/(м·К), $\kappa_{l22} = 1.800$ Вт/(м·К), $\kappa_{l33} = 2.826$ Вт/(м·К). Ці значення співвідносяться між собою як 1:1.309:2.055, тобто таке виправлення не змінює істотно анізотропії теплопровідності.

Однак, якщо у формулах (6 – 8) замість рентгенівських характеристичних температур використовувати ізотропну калоричну температуру Дебая рівну 225 К і вважати «експериментальне» значення теплопровідності рівним 1.4 Вт/(м·К) при 293 К, то одержимо, що $\mu = 5.973$, і, отже, $\kappa_{l11} = 0.821$ Вт/(м·К), $\kappa_{l22} = 1.301$ Вт/(м·К), $\kappa_{l33} = 2.078$ Вт/(м·К). Ці значення співвідносяться між собою як 1:1.585:2.531. Як не дивно, у рамках викладеного підходу використання ізотропної температури Дебая трохи підвищує очікувану анізотропію граткової теплопровідності. Остання оцінка анізотропії теплопровідності представляється найбільш «близькою до істини», але відхилення від неї може свідчити, наприклад, про анізотропію коефіцієнта перекидання μ.

Перейдемо тепер до оцінки анізотропії теплопровідності антимоніду кадмію. Модулі пружності антимоніду кадмію при температурі 293 К в одиницях 10^{10} Па дорівнюють [7]:
$c_{11[100]} = 7.97$; $c_{22[010]} = 9.50$; $c_{33[001]} = 8.40$; $c_{44[001]} = 1.257$; $c_{44[010]} = 1.259$; $c_{55[001]} = 2.997$; $c_{66[010]} = 1.883$; $c_{66[001]} = 1.867$.

В силу цього з урахуванням густини антимоніду кадмію, дорівнюютьй 6900кг/м^3 [7], значення швидкостей звуку в цьому монокристалі уздовж головних напрямків дорівнюють відповідно: $v_{1l} = 3.399 \cdot 10^3$ м/с; $v_{1t} = 1.828 \cdot 10^3$ м/с; $v_{2l} = 3.711 \cdot 10^3$ м/с; $v_{2t} = 1.477 \cdot 10^3$ м/с; $v_{3l} = 3.489 \cdot 10^3$ м/с; $v_{3t} = 1.602 \cdot 10^3$ м/с.

Компоненти тензора Грюнайзена *CdSb* мають наступні значення [7]: $\gamma_{11} = 1.28$; $\gamma_{22} = 0.48$; $\gamma_{33} = 0.64$. При цьому характеристичні температури Дебая дорівнюють: $T_{D1} = 180$ К, $T_{D2} = 215$ К, $T_{D3} = 204$ К [7].

Орієнтуючись на значення теплопровідності *CdSb*, наведене в [6] і дорівнює 1 Вт/(м·К), у припущенні ізотропності параметра перекидання, але з урахуванням анізотропії рентгенівських характеристичних температур Дебая, одержимо $\mu = 7.256$, і, отже, $\kappa_{11l} = 0.696$ Вт/(м·К), $\kappa_{22l} = 0.894$ Вт/(м·К), $\kappa_{33l} = 1.41$ Вт/(м·К). Ці значення компонентів тензора граткової теплопровідності співвідносяться між собою як 1:1.284:2.026. При використанні калоричної ізотропної температури Дебая, рівної 180 К, одержуємо $\mu = 8.651$, і, отже, $\kappa_{11l} = 0.59$ Вт/(м·К), $\kappa_{22l} = 0.925$ Вт/(м·К), $\kappa_{33l} = 1.485$ Вт/(м·К). Ці значення співвідносяться між собою як 1:1.568:2.517. У той же час оцінка анізотропії граткової теплопровідності за формулою (13) дає відношення 1:12.118:5.823, тобто, як ми побачимо далі, явно перебільшене в порівнянні з дійсним.

З експериментальних даних по анізотропії теплопровідності антимоніду кадмію діркового типу, наведених в [8], випливає, що в даному матеріалі ця анізотропія має принципово інший характер, ніж анізотропія електропровідності. А саме, для компонентів електропровідності справедливе співвідношення $\sigma_{22} < \sigma_{11} < \sigma_{33}$, а для компонентів теплопровідності – співвідношення $\kappa_{11} < \kappa_{22} \approx \kappa_{33}$. Якщо розсіювання вільних носіїв заряду вважати ізотропним, то, беручи до уваги співвідношення Відемана-Франца, таку анізотропію можна пояснити істотним внеском граткової теплопровідності. Якщо ж розсіювання вільних носіїв заряду анізотропне, то воно також дає свій підвищувальний або знижувальний внесок в анізотропію теплопровідності. Крім того це може свідчити про анізотропію коефіцієнта перекидання в *CdSb*.

Оцінимо анізотропію теплопровідності *CdSb* з урахуванням вищенаведених фактів. З цією метою зробимо додаткове модельне припущення про те, що дві з трьох компонент тензора коефіцієнта перекидання збігаються. При такому припущенні можливі наступні варіанти: 1) припускаємо, що $\mu_{11} = \mu_{22} \neq \mu_{33}$, тоді, беручи до уваги калоричну (скалярну) температуру Дебая, одержуємо, що $\mu_{11} = \mu_{22} = 6.907$, $\mu_{33} = 11.533$, $\kappa_{11} = 0.722$ Вт/(м · К), $\kappa_{22} = \kappa_{33} = 1.139$ Вт/(м · К), і тоді відношення $\kappa_{22}/\kappa_{11} = 1.578$; 2) припускаємо, що $\mu_{11} = \mu_{33} \neq \mu_{22}$, тоді, беручи до уваги калоричну (скалярну) температуру Дебая, одержуємо, що $\mu_{11} = \mu_{33} = 10.423$, $\mu_{22} = 6.235$, $\kappa_{11} = 0.498$ Вт/(м · К), $\kappa_{22} = \kappa_{33} = 1.251$ Вт/(м · К), й тоді відношення $\kappa_{22}/\kappa_{11} = 2.512$; 3) припускаємо, що $\mu_{11} = \mu_{22} \neq \mu_{33}$, тоді, беручи до уваги анізотропну рентгенівську характеристичну температуру Дебая, одержимо $\mu_{11} = \mu_{22} = 5.895$, $\mu_{33} = 9.662$, $\kappa_{11} = 0.837$ Вт/(м · К), $\kappa_{22} = \kappa_{33} = 1.082$ Вт/(м · К), й тоді відношення $\kappa_{22}/\kappa_{11} = 1.293$; 4) припускаємо, що $\mu_{11} = \mu_{22} \neq \mu_{33}$, і тоді, беручи до уваги анізотропну рентгенівську характеристичну температуру Дебая, одержимо $\mu_{11} = \mu_{33} = 8.627$, $\mu_{22} = 5.246$, $\kappa_{11} = 0.596$ Вт/(м · К), $\kappa_{22} = \kappa_{33} = 1.202$ Вт/(м · К), й тоді відношення $\kappa_{22}/\kappa_{11} = 2.017$. Зазначимо, що оцінка анізотропії теплопровідності за варіантом «1», тобто 1.578, є найбільш близькою до спостережуваної на експерименті, оскільки згідно з даними [2] зазначене вище відношення становить 1.68, і, таким чином, похибка становить 6.2 % від більшого значення. Однак згідно з даними [2] усереднене за напрямками значення теплопровідності при 300 К дорівнює 1.6 Вт/(м·К), а наведене в довіднику [6] – 1 Вт/(м·К). Обидва ці значення можуть бути вірними одночасно лише в тому випадку, якщо більше з них характеризує повну теплопровідність монокристала *CdSb*, а менше – її граткову складову. Тому можна вважати, що анізотропія граткової теплопровідності антимоніду кадмію близька до анізотропії складової, обумовленої вільними носіями заряду.

Висновки

1. Анізотропія граткової теплопровідності антимонідів кадмію й цинку при високих температурах обумовлена анізотропією швидкості звуку, тензора Грюнайзена й параметра перекидання фононів.
2. Використання анізотропної рентгенівської характеристичної температури Дебая замість її ізотропного калориметричного значення знижує очікувану оцінку анізотропії граткової теплопровідності.
3. Оцінка анізотропії граткової теплопровідності антимонідів кадмію й цинку без врахування анізотропії швидкості звуку й частотної залежності часу релаксації фононів у зазначених матеріалах приводить до різкого завищення величини цієї анізотропії в порівнянні з експериментальними даними.

Автор вважає своїм приємним обов'язком висловити подяку головному науковому співробітникові Вихор Л.М. за корисне й конструктивне обговорення результатів роботи.

Література

1. Федоров М.И. Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Константинов П.П., Пшенай-Северин Д.А., Шабалдин А.А. Термоэлектрическая эффективность интерметаллида *ZnSb*. *ФТП*. 2014. Т. 48. Вып. 4. С. 448 – 453.

2. Ащеулов А.А., Романюк И.С. Анизотропные оптикотермоэлементы на основе антимонида кадмия и их применение – Киев. 2012. 228 с.
3. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1 – 98. New York. 1958, 526 p.
4. Горский П.В., Михальченко В.П. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента. *Термоэлектричество*. 2013. №1. С. 19 – 27.
5. Анатычук Л.И., Михальченко В.П. О корреляции между анизотропией термоупругости и некоторыми термоэлектрическими свойствами монокристаллов *ZnSb. Термоэлектричество*. 2002. №3. С. 33 – 41.
6. Бокий Г.Б., Воронина И.П., Дворянкина Г.Г. Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ. Москва. 1973. 208 с.
7. Михальченко В.П. Рентген-дифрактометрические и акустические исследования некоторых ангармонических эффектов в кристаллах. Дисс. д.ф.-м.н. Черновцы. 1976. 314с.
8. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения $A^{\mathrm{II}}B^{\mathrm{V}}$. Москва. 1978. 256 с.

Надійшла до редакції 12.10.2016