

УДК 621.315.592



Горський П.В.

Горський П.В.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна

**ЗВ'ЯЗОК ГРАТКОВОЇ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА
ОСНОВІ $Zn-Cd-Sb$ З ФАЗОВОЮ
ДІАГРАМОЮ СИСТЕМИ**

На основі аналізу фазових діаграм систем $Zn-Sb$, $Cd-Sb$ і $Zn-Cd-Sb$ встановлений зв'язок особливостей цих діаграм з ґратковою теплопровідністю, існуючих у перерахованих системах кристалічних сполук. Для аналізу згаданого зв'язку використані міркування симетрії. Розглянуті тільки ті сполуки і їх модифікації, які існують у кристалічному стані в актуальній для термоелектричного застосування «генераторній» області температур 300-650 К. Формули для компонентів тензорів ґраткової теплопровідності всіх розглянутих фаз виведені з урахуванням елементів симетрії, що входять у просторові групи, до яких належать відповідні кристали. При розрахунках ґраткової теплопровідності використане рівняння Больцмана для фононів у наближенні часу релаксації. Визначення часу релаксації здійснюється з врахуванням як нормальних процесів розсіювання фононів один на другому, так і процесів перекидання. При цьому враховується анізотропія швидкості звуку, параметра Грюнайзена й коефіцієнта перекидання, що визначає частотну залежність інтенсивності розсіювання з перекиданням. Використовуваний підхід дозволяє визначити значення компонентів тензора коефіцієнта перекидання за значеннями компонентів тензора ґраткової теплопровідності в одній точці температурного інтервалу існування якої-небудь із розглянутих фаз і спрогнозувати температурну залежність ґраткової теплопровідності цієї фази.

Ключові слова: фазова діаграма, ґраткова теплопровідність, просторова симетрія, параметри перекидання, теплопровідність ґратки, розсіювання на атомах впровадження

Based on the analysis of phase diagrams of $Zn-Sb$, $Cd-Sb$ and $Zn-Cd-Sb$ systems, a correlation between the features of these diagrams and the lattice thermal conductivity of crystalline compounds existing in these systems was established. This correlation was analyzed with considerations of symmetry. Only those compounds and their modifications were considered which exist in crystalline state in the "generation" temperature range of 300-650 K which is relevant for thermoelectric application. Formulae for the components of lattice thermal conductivity tensors of all considered phases were derived with regard to symmetry elements which enter spatial groups to which the respective crystals belong. The lattice thermal conductivity was calculated with the use of the Boltzmann equation for phonons in relaxation time approximation. The relaxation time is determined with regard to normal processes of phonon-phonon scattering, as well as umklapp processes, taking into account different correlation between the frequency of interphonon collisions determined by these processes and phonon frequency. In this case, the symmetry elements determine the number of independent components of the velocity of longitudinal and

transverse sound waves, the Gruneisen tensor, and the umklapp coefficient tensor characterizing the dependence of the frequency of umklapp collisions on the phonon frequency. In this way, the number of independent components of the lattice thermal conductivity tensor is determined for each phase. In the Zn-Cd-Sb system, phases with rhombic (including orthorhombic), hexagonal and cubic symmetry are possible. This means that the lattice thermal conductivity tensor can have three, two or only one independent component, respectively. In each case, analytical expressions for these components were obtained. In addition, analysis of the influence of point structural defects on the lattice thermal conductivity of Cd-Sb system was made.

Key words: phase diagram, lattice thermal conductivity, spatial symmetry, umklapp parameters, scattering by interstitial atoms

Вступ

Фазові діаграми, як відомо, відображають рівновагу між різними фазами в тій або іншій багатокомпонентній системі й визначають температурні й концентраційні інтервали їх існування, оскільки, як правило, вони будуються експериментальним або розрахунковим шляхом у координатах «температура-склад». При цьому відповідні криві рівноваги на цих діаграмах відображають як рівновагу між рідким і твердим станами, наприклад, при тому самому складі, так і рівновагу між твердими фазами різного складу й кристалічної будови. Рівновага «рідина-кристал» є визначальною при виборі технології одержання напівпровідникових термоелектричних матеріалів, наприклад, шляхом вирощування монокристалів з розплавів. Рівновага «кристал-кристал» у свою чергу, визначає те, яку кристалічну будова може мати матеріал тієї або іншого складу, що існує у твердому стані в тому або іншому температурному інтервалі. А оскільки кристалічна будова визначає групу просторової симетрії, до якої належить матеріал (принаймні, у формі монокристала), то воно, тим самим, визначає й особливості тензорів кінетичних коефіцієнтів матеріалу, а саме теплопровідності, електропровідності й термоЕРС. А ці особливості визначають сферу застосування матеріалу для термоелектричного перетворення енергії.

У свою чергу, фазові переходи між різними твердими фазами в системі із двох або більше компонентів зв'язані не тільки зі зміною складу, але й зі зміною просторової симетрії матеріалу, навіть якщо склад не змінюється. Дослідження впливу просторової симетрії фаз, що існують у системі Zn-Cd-Sb у відповідних інтервалах складу й температури, на ґраткову теплопровідність цієї системи і є метою даної статті.

Взаємозв'язок між компонентами тензора ґраткової теплопровідності системи Zn-Cd-Sb і особливостями її фазової діаграми

До теперішнього часу фазова діаграма системи Zn-Cd-Sb найбільш ретельно вивчена по двох розрізах CdSb-ZnSb і Cd₄Sb₃-Zn₄Sb₃ [1]. Обидва ці розрізи не є квазібінарними, оскільки Cd₄Sb₃ – метастабільна фаза, а ZnSb плавиться з розкладанням. ZnSb і CdSb є орторомбічними кристалами групи D_{2h}^{15} й мають, поряд з потрійними сполуками Zn_xCd_{1-x}Sb щонайнижчу симетрію. Отже, тензори кінетичних коефіцієнтів цих кристалів під час відсутності магнітного поля діагональні, причому кожний з них має при такій симетрії три незалежні й різні компоненти. Такою ж властивістю симетрії володіють швидкість поширення звуку в цих кристалах, параметр Грюнаїзена, що характеризує ступінь впливу деформацій і ангармонізма коливань ґратки на енергетичний спектр фононів, а також коефіцієнт перекидання, що характеризує залежність інтенсивності міжфононних зіткнень із перекиданням від частоти

фононів [2]. У той же час температура Дебая, визначена по температурній залежності питомої теплоємності, рівно, як і сама питома теплоємність кристала, є скаляром.

Тому у випадку щонайнижчої симетрії справедливі наступні вирази для компонентів тензора ґраткової теплопровідності [3]:

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

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

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

де γ_{11} , γ_{22} , γ_{33} – компоненти тензора Грюнайзена, μ_{11} , μ_{22} , μ_{33} компоненти тензора коефіцієнтів перекидання. Індокси l , t відносяться до поздовжніх і поперечних віток, компоненти тензорів параметра Грюнайзена й коефіцієнтів перекидання вважаються незалежними від поляризації фононів. Крім того T_D – температура Дебая, визначена по питомій теплоємності, $\theta = T/T_D$.

При високих температурах, коли справедливий закон Пайерлса й формула Лейбфріда-Шлемана, формули (1) – (3) здобувають вигляд:

$$\kappa_{l11} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{11}^2\theta k_B T_D^2} \left[(v_{1l})^{8/3} (v_{2l}v_{3l})^{2/3} F(\mu_{11}) + \frac{(v_{1l})^{8/3} (v_{2l}v_{3l})^{2/3}}{3.125\theta^3 + \mu_{11}} \right], \quad (4)$$

$$\kappa_{l22} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{22}^2\theta k_B T_D^2} \left[(v_{2l})^{8/3} (v_{1l}v_{3l})^{2/3} F(\mu_{22}) + \frac{(v_{2l})^{8/3} (v_{1l}v_{3l})^{2/3}}{3.125\theta^3 + \mu_{22}} \right], \quad (5)$$

$$\kappa_{l33} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{33}^2\theta k_B T_D^2} \int_0^1 \left[(v_{3l})^{8/3} (v_{1l}v_{2l})^{2/3} F(\mu_{33}) + \frac{(v_{3l})^{8/3} (v_{1l}v_{2l})^{2/3}}{3.125\theta^3 + \mu_{33}} \right]. \quad (6)$$

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

$$F(\mu) = \int_0^1 \frac{x dx}{x^3 + \mu}. \quad (7)$$

Відповідно до фазової діаграми потрійної системи Zn-Cd-Sb, побудованої в роботі [4], формули виду (1) – (6) з відповідними параметрами вірні для ZnSb, CdSb, орторомбічного твердого розчину або так званої потрійної ω -фази $Zn_xCd_{1-x}Sb$, моноклінної модифікації β -Zn₄Sb₃, у яку при 766 К переходить сполука γ -Zn₄Sb₃, а також для орторомбічної сурми й високотемпературної орторомбічної модифікації η -Zn₃Sb₂ при температурі нижче 720 К. Ці формули формально слухні також для β -Cd₄Sb₃, і η -Cd₃Sb₂ хоча згадані сполуки метастабільні.

Однак у системі Zn-Cd-Sb можливі й сполуки з більш високою симетрією, наприклад, гексагональною або кубічною. У випадку гексагональної симетрії дві осі, що лежать у площині,

перпендикулярній гексагональній осі, рівноправні. Тому для швидкостей поздовжніх і поперечних фононів, а також компонент тензорів, що входять у формули (1) – (6) справедливі наступні співвідношення:

$$\begin{aligned} v_{1l} = v_{2l} \equiv v_{l\perp}, v_{3l} \equiv v_{l\parallel}, v_{1t} = v_{2t} \equiv v_{t\perp}, v_{3t} \equiv v_{t\parallel}, \\ \gamma_{11} = \gamma_{22} \equiv \gamma_{\perp}, \gamma_{33} \equiv \gamma_{\parallel}, \mu_{11} = \mu_{22} \equiv \mu_{\perp}, \mu_{33} \equiv \mu_{\parallel} \end{aligned} \quad (8)$$

Враховуючи їх, одержимо наступні вирази для незалежних компонентів тензора ґраткової теплопровідності гексагональних фаз системи Zn-Cd-Sb:

$$\begin{aligned} \kappa_{l11} = \kappa_{l22} \equiv \kappa_{l\perp} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{\perp}^2\theta^3k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \times \\ \times \left[\frac{(v_{l\perp})^{10/3} (v_{l\parallel})^{2/3}}{x^4 + \mu_{\perp} x} + \frac{2(v_{l\perp})^{10/3} (v_{l\parallel})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{\perp})} \right], \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \kappa_{l33} \equiv \kappa_{l\parallel} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{\parallel}^2\theta^3k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \times \\ \times \left[\frac{(v_{l\parallel})^{10/3} (v_{l\perp})^{2/3}}{x^4 + \mu_{\parallel} x} + \frac{2(v_{l\parallel})^{10/3} (v_{l\perp})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{\parallel})} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

У температурній області справедливості закону Пайерлса й формули Лейбфріда-Шлемана формули (9) і (10) переходять у наступні:

$$\kappa_{l\perp} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{\perp}^2\theta k_B T_D^2} \left[(v_{l\perp})^{10/3} (v_{l\parallel})^{2/3} F(\mu_{\perp}) + \frac{(v_{l\perp})^{10/3} (v_{l\parallel})^{2/3}}{3.125\theta^3 + \mu_{\perp}} \right], \quad (11)$$

$$\kappa_{l\parallel} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{\parallel}^2\theta k_B T_D^2} \left[(v_{l\parallel})^{10/3} (v_{l\perp})^{2/3} F(\mu_{\parallel}) + \frac{(v_{l\parallel})^{10/3} (v_{l\perp})^{2/3}}{3.125\theta^3 + \mu_{\parallel}} \right]. \quad (12)$$

Для монокристалічних матеріалів, що мають гексагональну симетрію, і, отже, шаруватих, а виходить, надґраткових, як правило, справедлива нерівність $\kappa_l > \kappa_{\perp}$. Така нерівність має місце головним чином тому, що швидкість поширення звуку в напрямку, перпендикулярному гексагональній осі, тобто в площині шарів, більша, ніж у напрямку гексагональної осі, тобто перпендикулярно шарам.

Формули (9) – (12) вірні для гексагональних обмежених твердих розчинів кадмію й цинку, а також для гексагональних модифікацій β -Zn₄Sb₃ і β -Cd₄Sb₃, хоча остання зі згаданих сполук метастабільна. У той же час β -Zn₄Sb₃ у наш час розглядається як перспективний термоелектричний матеріал.

Для фаз із кубічною симетрією справедливі співвідношення:

$$\begin{aligned} v_{1l} = v_{2l} = v_{3l} \equiv v_l, v_{1t} = v_{2t} = v_{3t} \equiv v_t, \\ \gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{33} \equiv \gamma, \mu_{11} = \mu_{22} = \mu_{33} \equiv \mu \end{aligned} \quad (13)$$

Отже, для цих фаз компоненти тензора ґраткової теплопровідності рівні між собою, і він звертається в скаляр:

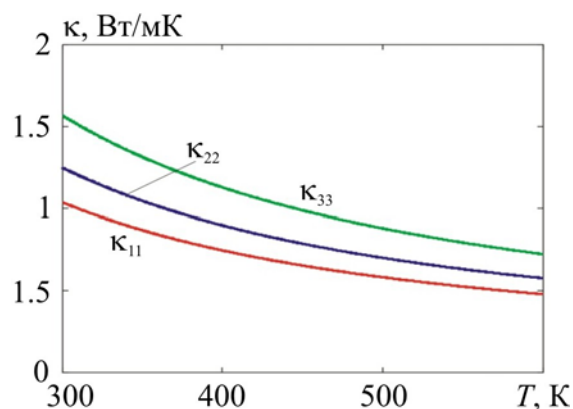
$$\kappa_{111} = \kappa_{122} = \kappa_{133} \equiv \kappa_l = \frac{\pi \rho \hbar}{32 \gamma^2 \theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \left[\frac{v_l^4}{x^4 + \mu x} + \frac{2v_l^4}{x(3.125\theta^3 + \mu)} \right]. \quad (14)$$

В області справедливості закону Пайєрлса й формули Лейбфріда-Шлемана формула (14) переходить у наступну:

$$\kappa_l = \frac{\pi \rho \hbar}{32 \gamma^2 \theta k_B T_D^2} \left[v_l^4 F(\mu) + \frac{v_l^4}{3.125\theta^3 + \mu} \right]. \quad (15)$$

Ця формула вірна для ζ -Zn₃Sb₂ і ζ -Cd₃Sb₂, хоча ζ -Cd₃Sb₂ метастабільна.

Температурні залежності компонентів ґраткової теплопровідності антимонідів кадмію й цинку, отримані із застосуванням виведених співвідношень, наведені на рис. 1а-б, а температурні залежності її анізотропії на рис. 2а-б.



а)

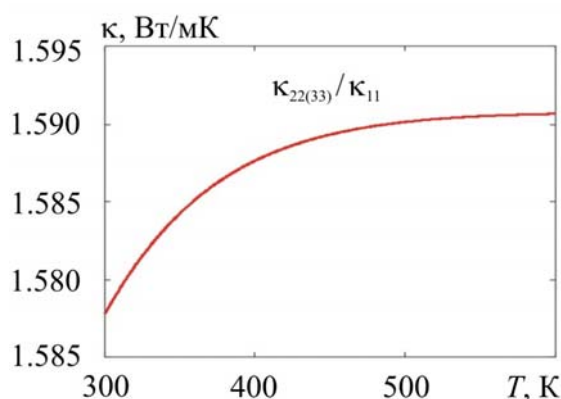


Рис. 1. Температурні залежності компонентів тензора ґраткової теплопровідності антимонідів цинку ZnSb (а) і кадмію CdSb б).

Із графіків видно, що використаний підхід, на відміну від традиційних підходів, дозволяє одержати узгоджені з дослідними даними оцінки компонентів тензорів ґраткової теплопровідності ZnSb і CdSb і ступені її анізотропії, про що (без приведення конкретних температурних залежностей) уже згадувалося в роботі [3]. Слід, однак, мати на увазі, що

дослідним шляхом завжди визначається повна теплопровідність монокристала, що складається з ґраткової і електронної або діркової складової. Ці складові в цілому ряді термоелектричних матеріалів, зокрема в антимонідах кадмію й цинку, можуть бути порівнянні між собою.

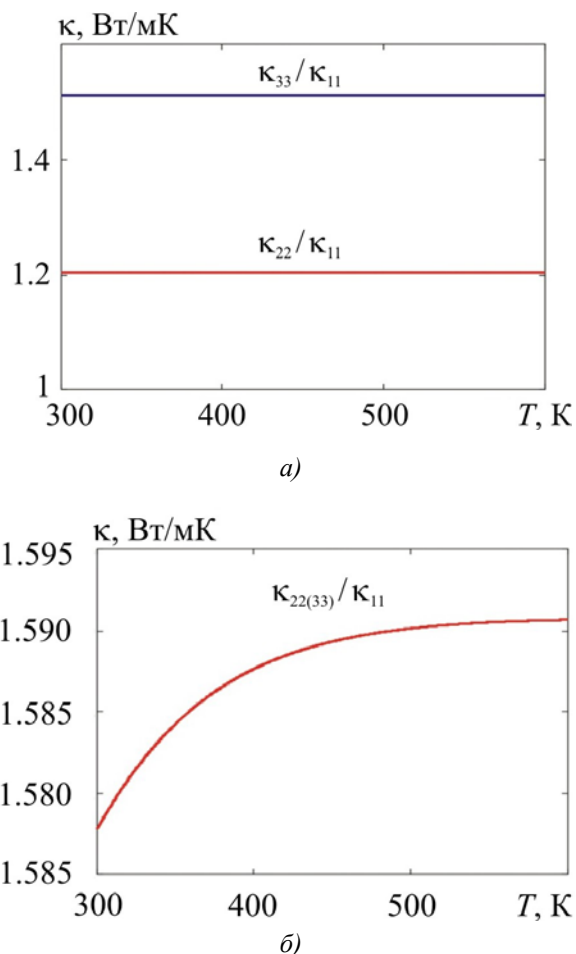


Рис. 2. Температурні залежності анізотронії теплопровідності антимонідів цинку ZnSb (а) і кадмію CdSb б).

Тому для оцінки мікроскопічних характеристик розсіювання фононів один на другому, зокрема коефіцієнта перекидання, потрібне попереднє відділення зазначених складових однієї від другої. Це відділення здійснюється винятково розрахунковим шляхом на підставі експериментальних даних про електропровідність, ефект Холла й термоЕРС із використанням співвідношення Відемана-Франца.

Вплив точкових дефектів на ґраткову теплопровідність системи Zn-Cd-Sb

У роботі [5] розглядалася можливість підвищення термоелектричної ефективності антимоніду цинку за рахунок введення до його складу певної атомної частки ізовалентної домішки кадмію. Тому становить відомий інтерес дослідження впливу таких домішок на ґраткову теплопровідність антимоніду цинку. Автори [5] відзначають, що ізовалентна домішка кадмію досить сильно знижує ґраткову теплопровідність антимоніду цинку. Приблизно це зниження може бути пов'язане з тим, що наявність такої домішки приводить до виникнення додаткового механізму розсіювання фононів, обумовленого відмінністю в масах атомів кадмію й цинку. Розглянемо даний ефект в ізотропному наближенні, припускаючи атоми домішки

хаотично розподіленими по об'єму монокристала. У цьому випадку відповідно до підходу, викладеного в [6], час релаксації, обумовлений розсіюванням на домішкових атомах, можна представити у вигляді:

$$\tau_i = \frac{4\pi\rho^2 v_1 v_2 v_3}{N_i (\Delta M)^2 \omega^4}. \quad (16)$$

де N_i – об'ємна концентрація домішкових атомів, $\Delta M = M_{Cd} - M_{Zn}$ – різниця мас атомів кадмію й цинку, ρ – густина кристала при наявності ізовалентної домішки. У свою чергу для сполуки $Cd_x Zn_{1-x} Sb$ N_i можна визначити в такий спосіб:

$$N_i = \frac{\rho N_A x}{2(xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb})}. \quad (17)$$

де N_A – число Авогадро, A_{Cd} , A_{Zn} , A_{Sb} – табличні атомні маси кадмію, цинку й сурми відповідно, інші позначення пояснені вище. Тому (16) можна переписати у вигляді:

$$\tau_i = \frac{8\pi\rho v_1 v_2 v_3 (xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb})}{N_A x (M_{Cd} - M_{Zn})^2 \omega^4}. \quad (18)$$

Таким чином, з урахуванням розсіювання фононів як один на другому, так і на домішкових

$$\kappa_{l11} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{11}^2 \theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \times \left[\frac{(v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3}}{x^4 (1 + \mu_{il1}) + \mu_{11} x} + \frac{2(v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{11}) + \mu_{il1} x^4} \right], \quad (19)$$

$$\kappa_{l22} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{22}^2 \theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \times \left[\frac{(v_{2l})^{8/3} (v_{1l} v_{3l})^{2/3}}{x^4 (1 + \mu_{il22}) + \mu_{22} x} + \frac{2(v_{2l})^{8/3} (v_{1l} v_{3l})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{22}) + \mu_{il22} x^4} \right], \quad (20)$$

$$\kappa_{l33} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{33}^2 \theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \times \left[\frac{(v_{3l})^{8/3} (v_{1l} v_{2l})^{2/3}}{x^4 (1 + \mu_{il33}) + \mu_{33} x} + \frac{2(v_{3l})^{8/3} (v_{1l} v_{2l})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{33}) + \mu_{il33} x^4} \right]. \quad (21)$$

У цих формулах додаткові безрозмірні параметри, пов'язані з розсіюванням фононів на домішках, мають наступні значення:

$$\mu_{il1} = \frac{3x(A_{Cd} - A_{Zn})^2 (v_{1l} v_{2l} v_{3l})^{2/3}}{128\gamma_{11}^2 [xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb}] RT}, \quad (22)$$

$$\mu_{i122} = \frac{3x(A_{Cd} - A_{Zn})^2 (v_{1l}v_{2l}v_{3l})^{2/3}}{128\gamma_{22}^2 [xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb}]RT}, \quad (23)$$

$$\mu_{i133} = \frac{3x(A_{Cd} - A_{Zn})^2 (v_{1l}v_{2l}v_{3l})^{2/3}}{128\gamma_{33}^2 [xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb}]RT}, \quad (24)$$

$$\mu_{i111} = \frac{3x(A_{Cd} - A_{Zn})^2 (v_{1l}v_{2l}v_{3l})^{2/3}}{128\gamma_{11}^2 [xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb}]RT}, \quad (25)$$

$$\mu_{i122} = \frac{3x(A_{Cd} - A_{Zn})^2 (v_{1l}v_{2l}v_{3l})^{2/3}}{128\gamma_{22}^2 [xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb}]RT}, \quad (26)$$

$$\mu_{i133} = \frac{3x(A_{Cd} - A_{Zn})^2 (v_{1l}v_{2l}v_{3l})^{2/3}}{128\gamma_{33}^2 [xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb}]RT}. \quad (27)$$

У формулах (22) – (27) R – універсальна газова постійна, інші позначення пояснені вище.

Оцінивши μ_{i111} при $v_{1l} = 3.803 \cdot 10^3$ м/с, $v_{2l} = 4.034 \cdot 10^3$ м/с, $v_{3l} = 3.834 \cdot 10^3$ м/с, $A_{Cd} = 112.41$, $A_{Zn} = 65.39$, $A_{Sb} = 121.75$, $\gamma_{11} = 1.5$, $x = 10^{-3}$, $T = 300$ К одержимо $\mu_{i111} = 7.463 \cdot 10^{-4}$, що майже на чотири порядки менше параметра перекидання [3]. Навіть якщо ми покладемо $x = 0.5$, тобто розглянемо сполуку $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$, то однаково буде $\mu_{i111} = 0.332$, що більш ніж на порядок менше параметра перекидання. Більше того, тільки розсіювання на точкових дефектах без дії інших механізмів розсіювання, зокрема розсіювання з перекиданням, не забезпечує кінцевого значення ґраткової теплопровідності, оскільки частотна залежність інтенсивності розсіювання фононів на цих дефектах така ж, як при нормальнім розсіюванні фононів один на другому. Таким чином зниження ґраткової теплопровідності, що має місце при переході від $ZnSb$ до потрібної системи $Cd_xZn_{1-x}Sb$ [5] не може бути пояснене тільки відмінністю в масах атомів кадмію й цинку. Воно повинно бути зв'язане, з одного боку, з перебудовою вихідної ґратки антимоніду цинку, що приводить до зростання параметра перекидання, а з іншого – до появи або збільшення концентрації таких структурних дефектів, частота зіткнень фононів з якими змінюється із частотою самих фононів повільніше, ніж ω^4 . До таких можуть бути віднесені, наприклад, фазові включення (неоднорідності), границі зерен (для полікристалічного матеріалу), дислокації й дефекти упакування. Формули для часу релаксації фононів при розсіюванні на цих дефектах наведені в роботі [6] для випадку кристала із простою кубічною ґраткою з одним атомом в елементарній комірі. Узагальнення цих формул на випадок ґраток антимонідів кадмію й цинку далеко не тривіальне й не є метою даної статті.

Висновки

1. Виведені формули для ґраткової теплопровідності фаз системи $Zn-Cd-Sb$, що існують у кристалічному стані у відповідних інтервалах складу й температури. При цьому враховані як просторова симетрія цих фаз, так і частотна залежність часу релаксації фононів при їхньому розсіюванні один на другому. Ці формули дозволяють спрогнозувати температурні залежності компонентів тензора теплопровідності по їхніх значеннях в одній точці відповідного температурного інтервалу й визначити коефіцієнт перекидання.

2. Отримані на основі обробки експериментальних даних значення коефіцієнта перекидання пропонується використовувати для прогнозування ґраткової теплопровідності термоелектричних матеріалів на основі порошків, отриманих з відповідних монокристалів.
3. Відмінність мас кадмію й цинку в потрійній сполуці $Cd_xZn_{1-x}Sb$ при малих x не може пояснити спостережуваного зниження ґраткової теплопровідності цієї сполуки в порівнянні з ґратковою теплопровідністю вихідного $ZnSb$. Таке зниження можливе тільки в тому випадку, якщо додавання ізовалентної домішки кадмію приводить до перебудови ґратки і, отже, до зростання параметра перекидання, а також до зростання концентрації структурних дефектів, інтенсивність розсіювання фононів на яких зростає із частотою повільніше, ніж ω^4 , а саме фазових включень (неоднорідностей), дислокацій і дефектів упакування.

Автор вважає своїм приємним обов'язком висловити подяку акад. Л.І. Анатичуку за постановку задачі.

Література

1. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения A^IVB^V . Москва. 1978. 256 с.
2. Горський П.В., Михальченко В.П. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента *Термоелектричество*. 2013. №1. С. 19 – 27.
3. Горський П.В. Решеточная теплопроводность термоэлектрических материалов на основе $Zn-Cd-Sb$. *Термоелектричество*. 2016. №5. С. 24 – 31.
4. Zabdur L.A. Phase equilibria in ternary $Cd-Sb-Zn$ system. *Calhad*. 1997. Vol.21. No3. P. 349 – 358.
5. 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.
6. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1-98. Academic Press. Inc. Publishers, New York. 1958. 526 p.

Надійшла до редакції 28.11.2016