



Горський П.В.

Горський П. В., докт. фіз.-мат. наук

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: anatysh@gmail.com

ОПТИМІЗАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ АНТИМОНІДУ ЦИНКУ ДЛЯ ТЕРМОПАРНИХ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ

У статті запропонований теоретичний підхід до оптимізації термоелектричних матеріалів, що ґрунтується не лише на експериментальних даних «у чистому вигляді», але й на певних модельних уявленнях про фізичні механізми формування кінетичних коефіцієнтів матеріалу. З числа характеристик, необхідних для визначення термоелектричної добротності матеріалу, аналізуються лише термоЕРС, електропровідність і частина теплопровідності, обумовлена вільними носіями заряду. Граткова частина теплопровідності матеріалу вважається відомою й обернено пропорційною до температури. При цьому розглядаються й порівнюються між собою кілька модельних підходів до опису розсіювання вільних носіїв заряду в матеріалі. Ефективність розробленого підходу ілюструється на прикладі оптимізації термоелектричного матеріалу для термопарних термоелементів на основі антимоніду цинку. Показано, що за умови забезпечення належної концентрації вільних носіїв заряду в цьому матеріалі його термоелектричну ефективність ZT може бути доведено до 0.39 замість 0.2-0.35 за 300 К та до 1.21 замість 0.95 при 600 К.

Ключові слова: оптимізація, термоелектрична добротність, термоелектрична ефективність, концентрація носіїв заряду, температурна й концентраційна залежність добротності, довжина вільного пробігу носіїв заряду, рухливість, домішки, екранування, непараболічність зонного спектру.

Вступ

На даний час попередніми авторами [1,2] розроблено підхід до оптимізації термоелектричних матеріалів для генераторів і охолоджувачів, заснований на використанні експериментально визначених залежностей кінетичних коефіцієнтів цих матеріалів від концентрації носіїв заряду й температури. Будучи математично апроксимовані, ці залежності є вихідними для комп'ютерної оптимізації матеріалів відповідно до режимів та умов їх застосування в конкретних термоелектричних пристроях, у тому числі й для створення так званих функціонально-градієнтних матеріалів, у яких розрахований та практично реалізований неоднорідний розподіл легуючих домішок за довжиною термоелектричних гілок дозволяє підвищити ефективність термоелектричного перетворення енергії, у тому числі за рахунок використання ефекту Томсона та об'ємних ефектів Зеєбека й Пельтьє. Досить плідним під час комп'ютерного проектування подібних матеріалів та пристроїв є використання математичної теорії оптимального керування. Однак на думку автора даної статті крім очевидних переваг цей підхід не позбавлений недоліків. Найбільш істотним з них є не заснований на яких-небудь фізичних уявленнях, і, отже, досить довільний вигляд самих апроксимаційних моделей. Маючи

досить складний вигляд відносно оцінюваних параметрів, ці моделі, хоча й описують із задовільною точністю експериментальні дані, вимагають досить значного часу на побудову й обробку. Крім того об'єм експериментальних даних повинен бути достатньо великим, що вимагає додаткових витрат часу на їхній збір або одержання й наступне зведення до вигляду, придатного для подальшої обробки. Окрім цього отримані моделі, будучи формально-статистичними, а не фізичними, не можуть бути поширені за межі експериментально дослідженої області концентрацій і температур. Тому розробка підходу, позбавленого згаданого недоліку і його апробація на прикладі матеріалу для термопарних термоелементів на основі антимоніду цинку є метою даної статті. Антимонід цинку обраний внаслідок зростаючого інтересу до нього, як екологічно чистого й такого, що не містить дефіцитних компонентів, а, отже, і внаслідок необхідності підвищення його термоелектричної ефективності [3].

Побудова модельних залежностей кінетичних коефіцієнтів термоелектричних матеріалів і їх застосування до оптимізації матеріалу для термопарних термоелементів на основі ZnSb.

Побудову шуканих модельних залежностей почнемо з термоЕРС, оскільки це найбільш простий випадок. Для параболічного зонного спектру, ізотропного або анізотропного, в однодолинному наближенні, або навіть у наближенні декількох еквівалентних долин, вигляд цієї залежності в області домішкової провідності широко відомий [4]. Тому ми зробимо перше модельне припущення, а саме щодо значення показника розсіювання r . Вважаючи, що в актуальній для застосування антимоніду цинку області температур розсіювання вільних носіїв заряду відбувається з незалежною від енергії довжиною вільного пробігу й враховуючи параболічність зонного спектра, прийнемо, що $r = -0.5$. При цьому припущенні загальна формула для термоЕРС набуває вигляду:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right], \quad (1)$$

де k_B – постійна Больцмана, e – заряд електрона, η – зведений хімічний потенціал газу носіїв заряду, $F_r(\eta)$ – інтеграли Фермі, що визначаються в такий спосіб:

$$F_r(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{x^r dx}{\exp(x - \eta) + 1}. \quad (2)$$

Зведений хімічний потенціал η в області домішкової провідності визначається з рівняння:

$$\frac{8\pi N_v \sqrt{2m_1^* m_2^* m_3^*} (k_B T)^{3/2} F_{1/2}(\eta)}{h^3 n_0} - 1 = 0, \quad (3)$$

де N_v – число еквівалентних еліпсоїдів, m_1^* , m_2^* , m_3^* – ефективні маси в напрямках головних осей еліпсоїда, T – абсолютна температура, h – постійна Планка, n_0 – об'ємна концентрація носіїв заряду.

Таким чином, співвідношення (1) при врахуванні (2) і (3) повністю визначає модельну температурну й концентраційну залежність термоЕРС, якщо тільки ми будемо вважати слухним також друге модельне допущення, що полягає в незалежності компонентів тензора ефективної маси носіїв заряду від температури.

Запишемо також модельний вираз для числа Лоренца, оскільки він необхідний для визначення концентраційної й температурної залежностей частини теплопровідності термоелектричного матеріалу, обумовленої вільними носіями заряду:

$$L_0(\eta) = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left[\frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - \frac{4F_1^2(\eta)}{F_0^2(\eta)} \right]. \quad (4)$$

Він, так само, як і вираз для термоЕРС (1), являє собою окремий випадок більш загального виразу [4], що впливає зі зробленого вище модельного допущення щодо показника розсіювання.

Перейдемо тепер до побудови модельного виразу для електропровідності σ термоелектричного матеріалу. При цьому, як і у випадку з термоЕРС, будемо виходити з найбільш загальної формули:

$$\sigma = n_0 e b, \quad (5)$$

де b – рухливість носіїв заряду, інші позначення пояснено вище. При обумовленому модельному припущенні щодо показника розсіювання для рухливості носіїв заряду, наприклад, у напрямку «1» отримується такий вираз:

$$b_1 = \frac{e l_1 \sqrt{m_1 + m_2 + m_3} F_0(\eta)}{3 \sqrt{3 k_B T m_1} F_{1/2}(\eta)}. \quad (6)$$

Аналогічні вирази справедливі для рухливостей у напрямках «2» і «3»:

$$b_2 = \frac{e l_2 \sqrt{m_1 + m_2 + m_3} F_0(\eta)}{3 \sqrt{3 k_B T m_2} F_{1/2}(\eta)}. \quad (7)$$

$$b_3 = \frac{e l_3 \sqrt{m_1 + m_2 + m_3} F_0(\eta)}{3 \sqrt{3 k_B T m_3} F_{1/2}(\eta)}. \quad (8)$$

Із цих виразів ясно, що якщо ефективні маси носіїв заряду припускати відомими й не залежними ні від температури, ні від концентрації носіїв заряду, то моделювання температурної та концентраційної залежностей компонент тензора рухливості зводиться до моделювання відповідних залежностей для довжин вільного пробігу l_1, l_2, l_3 , носіїв заряду. До цього моделювання ми й переходимо.

Оскільки в актуальній для застосування області температур, як традиційно вважається, домінує розсіювання носіїв заряду на акустичних фонах, то на початковому етапі моделювання логічно припустити, що ця довжина визначається в основному температурою й залежить від неї за наступним законом:

$$l_{1,2,3}(T) = l_{1,2,3}(T_0) \frac{T_0}{T}. \quad (9)$$

Саме така залежність довжини вільного пробігу носіїв заряду від температури обумовлює відомий «закон трьох других» Блоха, який для антимоніду цинку в актуальній для застосування області температур вважається таким, що виконується досить добре. Тоді, використовуючи наведені в [5] значення компонентів тензора ефективної маси для антимоніду цинку, а саме: $m_1 = 0.63m_0$, $m_2 = 0.63m_0$, $m_3 = 0.63m_0$, а також значення концентрації носіїв заряду, рівне $n_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і значення рухливості в напрямку «1» за 300 К $b_1 = 50 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [6], одержимо, що довжина вільного пробігу носіїв заряду $l_1(300) = 31.73 \text{ нм}$. Однак якщо припустити, що зазначена довжина не залежить від концентрації носіїв заряду й при цьому припущенні визначити термоелектричну ефективність антимоніду цинку за 300 К в інтервалі концентрацій

$n_0 = 10^{16} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$, то виходить, що її максимальне значення в цьому інтервалі складе $ZT = 0.67$, про що буде сказано далі. Настільки великого значення в дійсності не спостерігається. Зазначимо також, що в процесі моделювання ми весь час вважаємо, що граткова теплопровідність антимоніду цинку в напрямку «1» при 300 К становить $\kappa_l = 0.841 \text{ Вт/(м·К)}$, вона обернено пропорційна температурі й не залежить від концентрації вільних носіїв заряду [7].

Припустимо тепер, що навіть за високих температур в антимоніді цинку діють два механізми розсіювання, а саме на фононах та іонізованих домішках і при цьому вони незалежні один від одного. Тоді при розсіюванні з незалежним від енергії перерізом довжина вільного пробігу, обумовлена розсіюванням на домішках з неекранованим потенціалом, із прийнятною точністю дорівнює середній відстані між ними, тобто $n_0^{-1/3}$, якщо домішки вважати однозарядними, і, отже, підсумкова залежність середньої довжини вільного пробігу носіїв від концентрації носіїв заряду й температури визначається виразом:

$$l_{1,2,3}(T, n_0) = \frac{l_{ph}(T_0)(T_0/T)n_0^{-1/3}}{l_{ph}(T_0)(T_0/T) + n_0^{-1/3}}, \quad (10)$$

У цій формулі $l_{ph}(T_0)$ довжина вільного пробігу, обумовлена «чистим» розсіюванням на фононах, припустимо, за $T_0 = 300 \text{ К}$. У наших умовах виходить, що якщо визначити $l_{ph}(T_0)$ з раніше знайденого значення довжини вільного пробігу носіїв за 300 К та $n_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і використовувати цю модель для визначення термоелектричної ефективності матеріалу за 300 К, то її максимальне значення в раніше обумовленому інтервалі концентрацій носіїв заряду складе $ZT = 0.12$. На відміну від значення, отриманого в рамках попередньої моделі, це значення є, навпаки, занадто малим у порівнянні зі спостережуваним на експерименті. Така ситуація змушує відмовитися від адитивної моделі розсіювання носіїв заряду й перейти до мультиплікативної моделі, яка уявляється цілком виправданою з фізичної точки зору, оскільки, наприклад, зростання концентрації носіїв заряду збільшує частину деформаційного потенціалу, обумовлену всебічним стиском. А це й означає, що механізми розсіювання не є незалежними.

У рамках мультиплікативної моделі довжина вільного пробігу може бути представлена у вигляді:

$$l_{1,2,3}(T, n_0) = l_{1,2,3}(T_0, n_{00})(T_0/T)(n_{00}/n_0)^\gamma, \quad (11)$$

де $l_{1,2,3}(T_0, n_{00})$ – довжини вільного пробігу, визначені з експериментальних даних щодо електропровідності або рухливості носіїв заряду за деяких фіксованих значень температури й концентрації вільних носіїв заряду, припустимо, $T_0 = 300 \text{ К}$ і $n_{00} = 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Аналіз експериментальних даних, наведених в [6], показує, що, наприклад, для антимоніду цинку, легovanого сріблом, можна з достатнім ступенем точності покласти $\gamma = 0.08552$.

Дамо обґрунтування мультиплікативної моделі (11). Фізична модель, яку ми використовуємо із цією метою, така. Оскільки концентрація легуючих домішок значна, будемо вважати, що навіть за високих температур розсіювання носіїв заряду відбувається головним чином на цих домішках. Більше того, припускаючи, що домішки однозарядні, будемо вважати, що концентрація домішок дорівнює концентрації носіїв заряду. Якщо слушне припущення про те, що показник розсіювання $r = -0.5$, то це означає, що переріз розсіювання носіїв заряду на домішках не залежить від енергії. Однак вважати, що приціальна відстань дорівнює половині середньої відстані між домішками, як це робиться при виведенні формули Конвелл-Вайскопфа, було б некоректним, оскільки за значної концентрації носіїв заряду кулонівський потенціал

домішок екранований. Приймаючи це до уваги, переріз розсіювання приблизно можна визначити як:

$$\sigma_s = \pi r_D^2, \quad (11)$$

де r_D – радіус екранування за Дебаєм.

Розв'язання рівняння Пуассона для електростатичного потенціалу газу носіїв заряду в термоелектричному матеріалі веде до наступного остаточного виразу для довжини вільного пробігу носіїв заряду в ньому:

$$l_{1,2,3} = \frac{e^2 F_{-1/2}(\eta)}{2\pi \varepsilon_{1,2,3}^* \varepsilon_0 k T F_{1/2}(\eta)}, \quad (12)$$

де ε_0 – діелектрична постійна вакууму, $\varepsilon_{1,2,3}^*$ – компоненти тензора «ефективної» діелектричної проникності термоелектричного матеріалу.

З формальної точки зору вираз (12) відрізняється від того, який вийшов би з формули Брукса-Херінга за малих енергій, числовим коефіцієнтом. Однак це не має принципового значення, оскільки «ефективну» діелектричну проникність термоелектричного матеріалу ми оцінюємо з вимоги збігу рухливості носіїв заряду у відповідному напрямку з експериментально спостережуваним значенням, наприклад, за 300 К.

Аналіз виразу (12) з урахуванням (3) показує, що в інтервалі концентрацій носіїв заряду від 10^{16} до 10^{19} см^{-3} довжина їх вільного пробігу в актуальній для застосування антимоніду цинку області температур практично не залежить від концентрації носіїв заряду, а, отже, і домішок, якщо тільки ми вважаємо, що «ефективна» діелектрична проникність термоелектричного матеріалу не залежить від цієї концентрації. Таким чином, прийняття у якості виразу для довжини вільного пробігу носіїв заряду напівемпіричного співвідношення (11) означає, що ми вважаємо «ефективну діелектричну проникність» незалежною від температури, але слабо залежною від концентрації носіїв заряду за законом $\varepsilon_{1,2,3}^* \propto n_0^{0.08552}$. Така залежність відбиває, хоча й суто емпірично, вплив вільних носіїв заряду, і, отже, домішок, внесених шляхом легування, на вихідну «матрицю» термоелектричного матеріалу. Експериментальні дані по рухливості носіїв заряду в антимоніді цинку, легуваному сріблом, показують, що, наприклад, для напрямку «1» справедливе співвідношення:

$$\varepsilon_1^* = 7.01 \cdot (n_0 / 10^{16})^{0.08552}. \quad (13)$$

Результати розрахунків термоелектричної ефективності антимоніду цинку, легуваного сріблом, залежно від концентрації домішки при температурах 300, 400 і 600 К наведено на рис 1 і 2а, б.

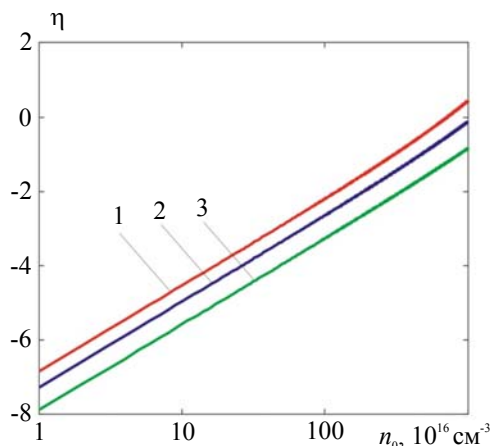


Рис. 1. Залежності хімічного потенціалу носіїв заряду від концентрації легуючих одновалентних домішок при температурах: 1) 300 К; 2) 400 К; 3) 600 К

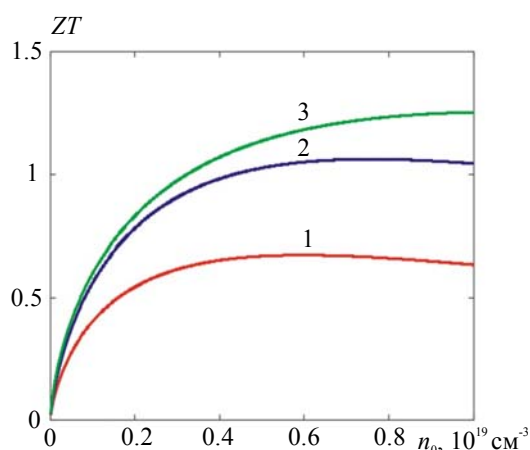


Рис. 2а. Залежності термоелектричної ефективності антимоніду цинку від концентрації легуючих однозарядних домішок без врахування впливу цієї концентрації на рухливість носіїв заряду при температурах: 1)300 К; 2)400 К; 3)600 К

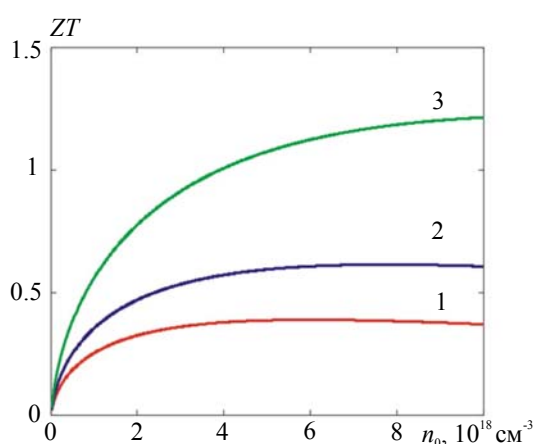


Рис. 2б. Залежності термоелектричної ефективності антимоніду цинку від концентрації легуючих однозарядних домішок з урахуванням впливу цієї концентрації на рухливість носіїв заряду при температурах: 1)300 К; 2)400 К; 3)600 К

З рис. 1 видно, що в усьому розглянутому інтервалі концентрацій носіїв заряду й температур газ носіїв заряду в антимоніді цинку, легованому сріблом, є неvirодженим або слабо virодженим, оскільки зведений хімічний потенціал є в основному від'ємним і лінійно або майже лінійно залежить від логарифму концентрації носіїв заряду.

З рис. 2а видно, що якщо не враховувати впливу концентрації легуючих домішок на рухливість носіїв заряду, то в розглянутому інтервалі концентрацій за температур 300 і 400 К існують максимуми термоелектричної ефективності, хоча вони слабо виражені, а за температури 600 К такого максимуму не існує. Внаслідок цього максимум термоелектричної ефективності ZT антимоніду цинку, легованого сріблом, за 300 К рівний 0.67 і досягається за концентрації домішки, рівної $5.5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$, за 400 К цей максимум рівний 1.06 і досягається за концентрації домішки, рівної $7.1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$. За 600 К наприкінці інтервалу, тобто за концентрації домішки, рівної 10^{19}см^{-3} досягається значення ZT , рівне 1.253. Зсув точки максимуму термоелектричної ефективності в бік більших концентрацій домішки при зростанні температури пояснюється тим, що при збільшенні концентрації домішок, а, отже, і носіїв заряду, швидкість зростання термоЕРС з температурою зменшується.

Однак з рис. 2б видно, що якщо враховувати зниження рухливості носіїв заряду при зростанні концентрації домішок, як це має місце в дійсності, і вважати причиною такого зниження збільшення діелектричної проникності термоелектричного матеріалу при легуванні, то максимуми термоелектричної ефективності при кожній з температур суттєво знижуються. А саме, максимум термоелектричної ефективності ZT антимоніду цинку, легованого сріблом, за 300 К стає рівним 0.39 і досягається при концентрації домішки, рівної $6 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$, за 400 К цей максимум стає рівним 0.61 і досягається при концентрації домішки, рівної $7.1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$. За 600 К

наприкінці інтервалу, тобто за концентрації домішки, рівної 10^{19} см^{-3} досягається значення ZT , рівне 1.21.

Торкаючись співставлення цих результатів з експериментальними даними роботи [3] відзначимо, що максимальні досягнуті в ній значення ZT для антимоніду цинку, отримані в ході дослідження можливостей його оптимізації склали 0.35 за 300-350 К, 0.47 за 400 К та 0.95 за 600 К, із чого випливає, що можливості підвищення термоелектричної ефективності цього матеріалу ще не вичерпані.

У той же час, беручи до уваги непараболічність зонного спектру антимоніду цинку, має певний сенс також розгляд пов'язаного з цією непараболічністю механізму впливу концентрації домішок на рухливість носіїв заряду, а, отже, і термоелектричну ефективність матеріалу. Фізична причина такого впливу полягає в наступному. За наявності непараболічності ефективна маса носіїв заряду зростає зі збільшенням їх концентрації, а, отже, і концентрації домішок. А це повинно безпосередньо вести до зниження рухливості згідно із загальними співвідношеннями (6) – (8). Окрім того залежність ефективної маси від концентрації носіїв заряду внаслідок співвідношення (3) повинна впливати на концентраційну залежність хімічного потенціалу газу носіїв заряду, а, отже, термоЕРС.

Аналіз показує, що якщо вважати ефективну діелектричну проникність термоелектричного матеріалу незалежною від концентрації домішок та рівною 7.01, то для задовільного пояснення експериментальних даних щодо рухливості носіїв заряду в антимоніді цинку, легованому сріблом, необхідно, щоб їх ефективна маса зростала з концентрацією за законом $m^* \propto n_0^{0.166}$. Результати розрахунків термоелектричної ефективності цього матеріалу в раніше обумовленому інтервалі концентрацій та температур у припущенні справедливості зазначеного закону наведені на рис. 3а, б.

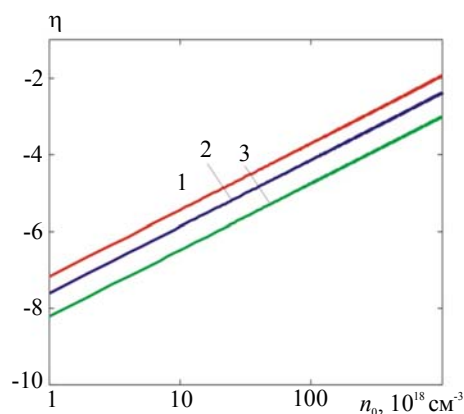


Рис. 3а. Залежності хімічного потенціалу носіїв заряду при наявності непараболічності зонного спектру від концентрації легуючих однозарядних домішок при температурах: 1)300 К; 2)400 К; 3)600 К.

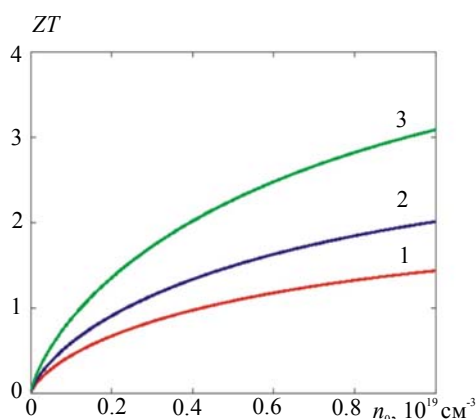


Рис. 3б. Залежності термоелектричної ефективності антимоніду цинку від концентрації легуючих однозарядних домішок з врахуванням непараболічності зонного спектру за температур: 1)300 К; 2)400 К; 3)600 К.

З рисунка 3а видно, що за наявності непараболічності ступінь виродження газу носіїв заряду знижується, оскільки за однакової концентрації носіїв заряду збільшення ефективної маси повинне знижувати їх хімічний потенціал. А це означає, що довжина вільного пробігу носіїв заряду в припущенні сталості діелектричної проникності матеріалу не залежить від концентрації носіїв заряду. Отже, залежність рухливості носіїв заряду від їх концентрації, а, отже, і концентрації домішок, майже повністю обумовлена залежністю ефективної маси від цієї концентрації. З іншого боку зняття виродження газу носіїв заряду призводить до різкого зростання термоЕРС, особливо за високих температур. Саме цими обставинами обумовлені концентраційні залежності термоелектричної ефективності антимоніду цинку, представлені на рис. 3б. У цьому випадку в розглянутому інтервалі концентрацій носіїв заряду, а, отже, і домішок, термоелектрична ефективність ZT антимоніду цинку увесь час зростає, досягаючи наприкінці інтервалу при температурах 300, 400 і 600 К відповідно значень, рівних 1.44, 2.01 і 3.09 відповідно. Таким чином, істотна непараболічність зонного спектру, якби вона була реалізована в антимоніді цинку в інтервалі концентрацій носіїв заряду, а, отже, і домішок, від 10^{16} до 10^{19} см⁻³, стала б потужним фактором підвищення його термоелектричної ефективності.

Насамкінець розглянемо питання про те, який саме ступінь непараболічності зонного спектру потрібний для досягнення високих значень термоелектричної ефективності матеріалу, згаданих вище. Оскільки ми припускаємо, що ефективна маса носіїв заряду залежить від їх концентрації за степеневим законом, то ясно, що енергія носіїв заряду залежить від їх квазіімпульсу за аналогічним законом. Припустимо, що показник степеня в цьому законі дорівнює ν , тобто $\varepsilon(k) \propto k^\nu$. Тоді, за означенням, $m^* \propto k^{\nu-2}$. Але, з іншого боку, завжди $n_0 \propto k^3$. Тому $m^* \propto n_0^{(\nu-2)/3}$. Отже, для реалізації необхідної залежності ефективної маси від концентрації носіїв заряду необхідно, щоб показник ν дорівнював 2.498.

На рис. 4 у відносних одиницях зображено необхідний закон у порівнянні з параболічним законом з одного боку й законом, описуваним моделлю Фіваза, з іншого боку. Ширина дозволеної діркової зони умовно вважається рівною $2\Delta_0$.

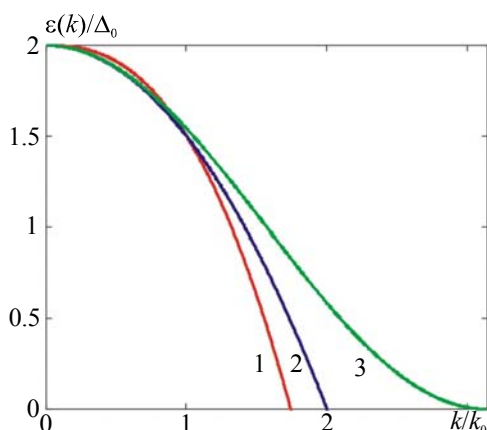


Рис. 4. Зонні спектри носіїв заряду в сплавах системи Zn-Cd-Sb: 1) необхідний для досягнення високої термоелектричної добротності й ефективності сплавів; 2) традиційний параболічний; 3) описуваний моделлю Фіваза

З рисунка видно, що за малих концентрацій носіїв заряду, тобто малих значень k/k_0 найбільшу термоелектричну ефективність забезпечує закон вигляду $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$, а за великих значень концентрації носіїв заряду – закон, описуваний моделлю Фіваза. Традиційний параболічний закон за малих концентрацій носіїв заряду з погляду підвищення термоелектричної ефективності майже не поступається закону, описуваному моделлю Фіваза, але гірший від закону вигляду $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$. Тут, однак, необхідно більш детально пояснити зміст понять «великої» та «малої» концентрацій носіїв заряду. У цьому випадку мається на увазі не

так абсолютне число носіїв заряду, що припадає на одиницю об'єму, як відповідний йому ступінь заповнення дозволеної зони за абсолютного нуля температури. Аналіз показує, що закон вигляду $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$ ефективний за таких концентрацій носіїв заряду, за яких дозволена зона заповнена не більше ніж на 18% своєї ширини. Саме такі концентрації є малими. Тому, враховуючи, що ширини дозволених валентних зон в антимонідах цинку й кадмію досягають 15 еВ [8], слід вважати, що в області домішкової провідності концентрації носіїв заряду, досяжні в цих сполуках, безумовно, малі. Отже, закон виду $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$, якби він був реалізований, для цих сполук був би найкращим. Навпаки, закон, описуваний моделлю Фіваза, стає ефективним за збільшення ступеня заповнення зони. Тому він виявляє себе у кристалах з вузькими дозволеними мінізонами, в яких поверхня Фермі є не замкненою, як в антимонідах кадмію та цинку, а перехідною або відкритою [9].

Висновки

1. Шляхом теоретичних розрахунків, які ґрунтуються на моделюванні температурної й концентраційної залежностей довжини вільного пробігу носіїв заряду, проведено оптимізацію термоелектричного матеріалу на основі антимоніду цинку за концентрацією носіїв заряду.
2. Встановлено, що за умови параболічності зонного спектру антимоніду цинку за температур 300, 400 і 600 К його термоелектрична ефективність ZT може бути доведена до значень, які дорівнюють 0.39, 0.61 і 1.21 відповідно за концентрацій носіїв заряду, що становлять $6 \cdot 10^{18}$, $7.1 \cdot 10^{18}$ і 10^{19}см^{-3} відповідно.
3. Шляхом моделювання концентраційної залежності ефективної маси носіїв заряду за умови незалежності довжини вільного пробігу від їх концентрації встановлено, що експериментальні дані щодо рухливості носіїв заряду в антимоніді цинку можуть бути задовільно пояснені не лише слабкою залежністю «ефективної» діелектричної проникності матеріалу від концентрації носіїв заряду, але й непараболічністю зонного спектру останнього, що має вигляд $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$. Однак якби таку непараболічність було реалізовано в антимоніді цинку, то за концентрації носіїв заряду, рівної 10^{19}см^{-3} його термоелектрична ефективність ZT могла б бути доведена до значень, які становлять 1.44, 2.01 та 3.09 за температур 300, 400 та 600 К відповідно.

Література

1. Анатычук Л. И. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов / Л. И. Анатычук, В. А. Семенюк., 1992. – (Черновцы: Прут).
2. Анатычук Л. И. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. / Л. И. Анатычук, Л. Н. Вихор., 2012. – 180 с. – (Черновцы-Киев: Институт термоэлектричества).
3. Термоэлектрическая эффективность интерметаллида $ZnSb$ / [М. И. Федоров, Л. В. Прокофьева, Ю. И. Равич та ін.]. // ФТП. – 2014. – С. 448–453.
4. Гольцман Б. М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов – М.: Наука, 1972. – С. 320.
5. Mlnarikova L. The transport phenomena of pure and doped p-type $ZnSb$ / L. Mlnarikova, A. Triska, L. Storar. // Czech. J. Phys. – 1970. – Р. 63–72.
6. Костур Н.Л., Псарев В.И. Электрические свойства легированных монокристаллов соединения $ZnSb$ // Известия высших учебных заведений. Физика. – 1967. – №2. –С.39-43.

7. Горский П.В. Решеточная теплопроводность термоэлектрических материалов на основе Zn-Cd-Sb // Термоэлектричество. – 2016. – №5. – С.24-31.
8. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения A^IVB^V . – М.: Наука, 1978. – 256с.
9. Горский П.В. Об условиях высокой добротности и методиках поиска перспективных сверхрешеточных термоэлектрических материалов // Термоэлектричество. – 2015. – №3. – С.5-14.

Надійшла до редакції 28.08.2017

Горский П. В., докт. физ.-мат. наук

Институт термоэлектричества, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина, e-mail: anatysh@gmail.com

ОПТИМИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА ЦИНКА ДЛЯ ТЕРМОПАРНЫХ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ

В статье предложен теоретический подход к оптимизации термоэлектрических материалов, основывающийся не только на экспериментальных данных «в чистом виде», но и на определенных модельных представлениях о физических механизмах формирования кинетических коэффициентов материала. Из числа характеристик, необходимых для определения термоэлектрической добротности материала, анализируются только термоЭДС, электропроводность и часть теплопроводности, обусловленная свободными носителями заряда. Решеточная часть теплопроводности материала считается известной и обратно пропорциональной температуре. При этом рассматриваются и сравниваются между собой несколько модельных подходов к описанию рассеяния свободных носителей заряда в материале. Эффективность разработанного подхода иллюстрируется на примере оптимизации термоэлектрического материала для термопарных термоэлементов на основе антимониды цинка. Показано, что при обеспечении надлежащей концентрации свободных носителей заряда в этом материале его термоэлектрическая эффективность ZT может быть доведена до 0.39 вместо 0.2-0.35 при 300K и до 1.21 вместо 0.95 при 600K.

Ключевые слова: оптимизация, термоэлектрическая добротность, термоэлектрическая эффективность, концентрация носителей заряда, температурная и концентрационная зависимость добротности, длина свободного пробега носителей заряда, подвижность, примеси, экранирование, непараболичность зонного спектра.

P.V.Gorskyi Doctor fiz.-mat. science

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str, Chernivtsi, 58029, Ukraine; e-mail: anatysh@gmail.com

OPTIMIZATION OF MATERIALS BASED ON ZINC ANTIMONIDE FOR THERMOCOUPLE THERMOELEMENTS

This paper offers a theoretical approach to the optimization of thermoelectric materials, based not only on the experimental data "in pure form", but also on certain model approximations of physical

mechanisms for the formation of the kinetic coefficients of material. From amongst the characteristics required to determine the thermoelectric figure of merit of material, only the thermoEMF, the electrical conductivity, and part of the thermal conductivity due to free charge carriers are analyzed. The lattice component of material thermal conductivity is considered to be known and inversely proportional to temperature. In the process, several model approaches to the description of free charge carrier scattering in material are considered and analyzed. The efficiency of the developed approach is illustrated by the example of optimization of thermoelectric material for thermocouple thermoelements based on zinc antimonide. It is shown that with the provision of a proper concentration of free charge carriers in this material, its thermoelectric figure of merit can be brought to 0.39 instead of 0.2 – 0.35 at 300K and to 1.21 instead of 0.95 at 600K. Bibl. 9, Fig. 4.

Key words: optimization, thermoelectric figure of merit, charge carrier concentration, temperature and concentration dependence of figure of merit, mean free path of charge carriers, mobility, impurities, shielding, band spectrum nonparabolicity.

References

1. Anatyshuk L.I., Semenyuk V.A. (1992). *Optimalnoie upravleniie svoistvami termoelektricheskikh materialov i priborov* [Optimal control of the properties of thermoelectric materials and devices]. Chernivtsi: Prut [in Russian].
2. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N. (2012). *Funktsionalno-gradientnyie termoelektricheskiie materialy* [Functionally graded thermoelectric materials]. Chernivtsi-Kyiv: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
3. Fedorov M.I., Prokofyeva L.V., Ravich Yu.I., Konstantinov P.P., Pshenai-Severin D.A., Shabaldin A.A. (2014). Termoelektricheskaiia effektivnost intermetallida ZnSb [Thermoelectric efficiency of ZnSb intermetallide]. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov – Semiconductors*, 48, 4, 448 – 453 [in Russian].
4. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyyie termoelektricheskiie materialy na osnove Bi₂Te₃* [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi₂Te₃]. Moscow: Nauka [in Russian].
5. Mlnarikova L., Triska A., Storac L. (1970). The transport phenomena of pure and doped p-type ZnSb. *Czech. J. Phys.*, B20, P.63–72.
6. Kostur N.L., Psarev V.I. (1967). Elektricheskiie svoistva legirovannykh monokristallov soiedineniia ZnSb [Electric properties of doped single crystals of ZnSb compound]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika – News of Higher Educational Institutions. Physics*, 2, 39 – 43 [in Russian].
7. Gorskyi P.V. (2016). Reshetochnaia teploprovodnost termoelektricheskikh materialov na osnove Zn-Cd-Sb [Lattice thermal conductivity of thermoelectric materials based on Zn-Cd-Sb]. *Termoelektrichestvo – J. Thermoelectricity*, 5, 24 – 31 [in Russian].
8. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grinberg Ya.Kh., Sobolev V.V. (1978). *Poluprovodnikovyyie soiedineniia A^{II}B^V* [Semiconductor compounds A^{II}B^V]. Moscow: Nauka [in Russian].
9. Gorskyi P.V. (2015). Ob usloviiah vysokoi dobrotnosti i metodikakh poiska perspektivnykh sverhreshetochnykh termoelektricheskikh materialov [On the conditions of high figure of merit and methods of search for promising superlattice thermoelectric materials]. *Termoelektrichestvo – J. Thermoelectricity*, 3, 5 – 14 [in Russian].

Submitted 28.08.2017