

УДК 537



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 ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ Zn-Cd-Sb ДЛЯ АНІЗОТРОПНИХ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ

На основі розрахунку розподілу носіїв заряду та концентраційних залежностей кінетичних коефіцієнтів сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ встановлено, що найбільша анізотропна добротність цього сплаву досягається у площині «2-3», причому тоді, коли він знаходиться в області власної провідності. Розрахунки виконувались для невиродженого електронно-діркового газу носіїв заряду у наближенні ефективної маси. Розглядалось наближення двох еліпсоїдальних долин: однієї електронної та однієї діркової. Для визначення залежностей компонент тензорів ефективних мас електронів та дірок від складу сплаву використовувалась лінійна апроксимація за вмістом цинку, яка робилась на основі результатів розрахунків зонної структури CdSb та $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Sb$. Окрім того вважалось, що залежність рухливостей електронів та дірок від складу сплаву визначається виключно залежностями відповідних компонент тензорів ефективних мас від складу сплаву. Також вважалось, що малий вміст цинку не впливає на ґраткову теплопровідність сплаву, яка вважалась обернено пропорційною до температури. Розраховані екстремальні значення анізотропних термоелектричних добротностей сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ за температур 300, 400 та 600 K склали $2.45 \cdot 10^{-8}$, $2.30 \cdot 10^{-7}$ та $2.1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ відповідно, що, принаймні за порядком величини, збігається з експериментальними даними. Відповідний до цих добротностей оптимальний кут вирізання кристалу складає близько 34° . Тим не паче, обговорено також причини розбіжностей отриманих результатів як з експериментом, так і з теоретичними розрахунками попередніх авторів Бібл. 11, Рис. 6.

Ключові слова: анізотропна добротність, електрони, дірки, тензор ефективної маси, ступінь легування, власна провідність, власна концентрація носіїв заряду, рухливість носіїв заряду, оптимальний кут вирізання кристалу, лінійна апроксимація за складом.

Вступ

З технологічної точки зору анізотропні термоелементи у порівнянні з термопарними мають ту перевагу, що їх значно простіше виготовляти з-за відсутності складної системи комутації. Однак їх термоелектрична добротність є істотно нижчою за добротність термопарних термоелементів. Тому і ККД їх, як генераторів електричної енергії, також є істотно нижчим. Однак вони являють певний інтерес для застосування у різноманітних давачах та реєструючих пристроях [1 – 3]. Тому все ще являє певний інтерес дослідження та пошук шляхів оптимізації відповідних монокристалічних матеріалів з метою досягнення якомога більших значень різниці термоЕРС та анізотропної добротності. Саме таке дослідження і є метою даної статті.

Розрахунок анізотропної добротності сплавів Zn-Cd-Sb та обговорення отриманих результатів.

Враховуючи, що у випадку матеріалів з параболічним зонним спектром найбільш вигідною з точки зору їх застосування для створення анізотропних термоелементів є участь у процесах переносу тепла та електрики як електронів, так і дірок, розглянемо спочатку статистику носіїв заряду у матеріалі. В однодолинному наближенні кількість електронів n_e у зоні провідності та дірок n_h у валентній зоні для невиродженого газу визначатиметься виразами [4]:

$$n_e = \frac{4\sqrt{2\pi}(m_{e1}^*m_{e2}^*m_{e3}^*)^{3/2}(k_B T)^{3/2}}{h^3} \exp(\zeta/k_B T), \quad (1)$$

$$n_h = \frac{4\sqrt{2\pi}(m_{h1}^*m_{h2}^*m_{h3}^*)^{3/2}(k_B T)^{3/2}}{h^3} \exp(-(\zeta + E_g)/k_B T). \quad (2)$$

У цих формулах через $m_{e1}^*, m_{e2}^*, m_{e3}^*$, позначено компоненти тензора ефективних мас електронів, а через $m_{h1}^*, m_{h2}^*, m_{h3}^*$ – дірок, h – стала Планка, k_B – стала Больцмана, ζ – хімічний потенціал підсистеми електронів, E_g – ширина забороненої зони.

Тому рівняння нейтральності напівпровідника набуває вигляду:

$$\frac{4\sqrt{2\pi}(m_{e1}^*m_{e2}^*m_{e3}^*)^{3/2}(k_B T)^{3/2}}{h^3} \exp(\zeta/k_B T) + N_a = \frac{4\sqrt{2\pi}(m_{h1}^*m_{h2}^*m_{h3}^*)^{3/2}(k_B T)^{3/2}}{h^3} \times \exp(-(\zeta + E_g)/k_B T) + N_d \quad (3)$$

де через N_a та N_d позначено концентрації однозарядних акцепторних та донорних домішок відповідно.

Отже, зведений хімічний потенціал підсистеми електронів дорівнює:

$$\eta = \ln \left[\frac{-0.5(N_a - N_d) + \sqrt{0.25(N_a - N_d)^2 + a_e a_h \exp(-E_g/k_B T)}}{a_e} \right], \quad (4)$$

а концентрації електронів та дірок відповідно дорівнюють:

$$n_e = -0.5(N_a - N_d) + \sqrt{0.25(N_a - N_d)^2 + a_e a_h \exp(-E_g/k_B T)}, \quad (5)$$

$$n_h = \frac{a_e a_h \exp(-E_g/k_B T)}{n_e}. \quad (6)$$

При цьому за наявності декількох сортів як електронів так і дірок величини a_e та a_h можна подати так:

$$a_e = \frac{4\sqrt{2\pi}}{h^3} (k_B T)^{3/2} \sum_s (m_{e1s}^* m_{e2s}^* m_{e3s}^*)^{3/2}, \quad (7)$$

$$a_h = \frac{4\sqrt{2\pi}}{h^3} (k_B T)^{3/2} \sum_s (m_{h1r}^* m_{h2r}^* m_{h3r}^*)^{3/2}. \quad (8)$$

де підсумовування ведеться за всіма сортами електронів та дірок.

Але за означенням:

$$a_e a_h \exp(-E_g/k_B T) = n_i^2, \quad (9)$$

де n_i – власна концентрація носіїв заряду в матеріалі. Тому концентрації електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні відповідно дорівнюють:

$$n_e = n_i \left(\sqrt{0.25d^2 + 1} - 0.5d \right), \quad (10)$$

$$n_h = \frac{n_i}{\sqrt{0.25d^2 + 1} - 0.5d}, \quad (11)$$

де ми ввели ступінь легування матеріалу, який дорівнює:

$$d = (N_a - N_d)/n_i. \quad (12)$$

Для компенсованих матеріалів $d = 0$, для матеріалів електронного типу провідності d – велике за модулем від’ємне число, для матеріалів діркового типу провідності d – велике за модулем додатне число.

Тепер перейдемо до обчислення компонент тензорів електропровідності, термоЕРС, та теплопровідності матеріалу. У наближенні параболічного спектру електронів та дірок діркова та електронна термоЕРС окремо є ізотропними і у випадку невивродженого газу вільних носіїв заряду визначаються за формулою Шоткі-Писаренка [5]:

$$\alpha_e = -\frac{k}{e}(2 - \eta), \quad (13)$$

$$\alpha_h = \frac{k}{e} \left(2 + \eta + \frac{E_g}{kT} \right), \quad (14)$$

яку записано для випадку, коли розсіювання носіїв заряду відбувається з незалежним від енергії перерізом, що має місце в разі, наприклад, розсіювання на деформаційному потенціалі акустичних фононів за високих температур.

Тепер визначимо компоненти тензора електропровідності у трьох головних напрямках. Вчиняючи так само, як і у праці [6], для компонент тензора електропровідності знайдемо наступні вирази:

$$\sigma_{1e} = \frac{2n_e e^4}{3\pi S \varepsilon_1 \varepsilon_0 \sqrt{3\pi} (k_B T)^{3/2}} \sum_s \frac{\sqrt{m_{e1s} + m_{e2s} + m_{e3s}}}{m_{e1s}}, \quad (15)$$

$$\sigma_{1h} = \frac{2n_h e^4}{3\pi R \varepsilon_1 \varepsilon_0 \sqrt{3\pi} (k_B T)^{3/2}} \sum_r \frac{\sqrt{m_{h1r} + m_{h2r} + m_{h3r}}}{m_{h1r}}, \quad (16)$$

$$\sigma_{2e} = \frac{2n_e e^4}{3\pi S \varepsilon_2 \varepsilon_0 \sqrt{3\pi} (k_B T)^{3/2}} \sum_s \frac{\sqrt{m_{e1s} + m_{e2s} + m_{e3s}}}{m_{e2s}}, \quad (17)$$

$$\sigma_{2h} = \frac{2n_h e^4}{3\pi R \varepsilon_2 \varepsilon_0 \sqrt{3\pi} (k_B T)^{3/2}} \sum_r \frac{\sqrt{m_{h1r} + m_{h2r} + m_{h3r}}}{m_{h2r}}, \quad (18)$$

$$\sigma_{3e} = \frac{2n_e e^4}{3\pi S \varepsilon_3 \varepsilon_0 \sqrt{3\pi} (k_B T)^{3/2}} \sum_s \frac{\sqrt{m_{e1s} + m_{e2s} + m_{e3s}}}{m_{e3s}}, \quad (19)$$

$$\sigma_{3h} = \frac{2n_h e^4}{3\pi R \varepsilon_3 \varepsilon_0 \sqrt{3\pi} (k_B T)^{3/2}} \sum_r \frac{\sqrt{m_{h1r} + m_{h2r} + m_{h3r}}}{m_{h3r}}. \quad (20)$$

У цих формулах S та R – кількості сортів електронів та дірок.

Повністю аналогічно визначимо компоненти тензора теплопровідності, пов’язані з вільними носіями заряду:

$$\kappa_{1e} = \frac{4n_e e^2 k_B^{1/2}}{3\pi S \varepsilon_1 \varepsilon_0 \sqrt{3\pi} T^{1/2}} \sum_s \frac{\sqrt{m_{e1s} + m_{e2s} + m_{e3s}}}{m_{e1s}}, \quad (21)$$

$$\kappa_{1h} = \frac{4n_h e^2 k_B^{1/2}}{3\pi R \varepsilon_1 \varepsilon_0 \sqrt{3\pi T^{1/2}}} \sum_r \frac{\sqrt{m_{h1r} + m_{h2r} + m_{h3r}}}{m_{h1r}}, \quad (22)$$

$$\kappa_{2e} = \frac{4n_e e^2 k_B^{1/2}}{3\pi S \varepsilon_2 \varepsilon_0 \sqrt{3\pi T^{1/2}}} \sum_s \frac{\sqrt{m_{e1s} + m_{e2s} + m_{e3s}}}{m_{e2s}}, \quad (23)$$

$$\kappa_{2h} = \frac{4n_h e^2 k_B^{1/2}}{3\pi R \varepsilon_2 \varepsilon_0 \sqrt{3\pi T^{1/2}}} \sum_r \frac{\sqrt{m_{h1r} + m_{h2r} + m_{h3r}}}{m_{h2r}}, \quad (24)$$

$$\kappa_{3e} = \frac{4n_e e^2 k_B^{1/2}}{3\pi S \varepsilon_3 \varepsilon_0 \sqrt{3\pi T^{1/2}}} \sum_s \frac{\sqrt{m_{e1s} + m_{e2s} + m_{e3s}}}{m_{e3s}}, \quad (25)$$

$$\kappa_{3h} = \frac{4n_h e^2 k_B^{1/2}}{3\pi R \varepsilon_3 \varepsilon_0 \sqrt{3\pi T^{1/2}}} \sum_r \frac{\sqrt{m_{h1r} + m_{h2r} + m_{h3r}}}{m_{h3r}}, \quad (26)$$

де ε_0 – діелектрична проникність вакууму, ε_1 , ε_2 , ε_3 – компоненти тензору діелектричної проникності кристалу.

Тому, якщо «1» вважати напрямком струму, а «2» – напрямком градієнту температури, то анізотропна добротність матеріалу дорівнює [3]:

$$z_{12} = \left(\frac{\alpha_e \sigma_{1e} + \alpha_h \sigma_{1h}}{\sigma_{1e} + \sigma_{1h}} - \frac{\alpha_e \sigma_{2e} + \alpha_h \sigma_{2h}}{\sigma_{2e} + \sigma_{2h}} \right)^2 \frac{\sigma_{1e} + \sigma_{1h}}{\kappa_{2e} + \kappa_{2h} + \kappa_{2l}}, \quad (27)$$

а якщо навпаки, то вона дорівнює:

$$z_{21} = \left(\frac{\alpha_e \sigma_{1e} + \alpha_h \sigma_{1h}}{\sigma_{1e} + \sigma_{1h}} - \frac{\alpha_e \sigma_{2e} + \alpha_h \sigma_{2h}}{\sigma_{2e} + \sigma_{2h}} \right)^2 \frac{\sigma_{2e} + \sigma_{2h}}{\kappa_{1e} + \kappa_{1h} + \kappa_{1l}}. \quad (28)$$

Повністю аналогічно можна ввести анізотропні добротності і для інших напрямків:

$$z_{13} = \left(\frac{\alpha_e \sigma_{1e} + \alpha_h \sigma_{1h}}{\sigma_{1e} + \sigma_{1h}} - \frac{\alpha_e \sigma_{3e} + \alpha_h \sigma_{3h}}{\sigma_{3e} + \sigma_{3h}} \right)^2 \frac{\sigma_{1e} + \sigma_{1h}}{\kappa_{3e} + \kappa_{3h} + \kappa_{3l}} \quad (29)$$

$$z_{31} = \left(\frac{\alpha_e \sigma_{1e} + \alpha_h \sigma_{1h}}{\sigma_{1e} + \sigma_{1h}} - \frac{\alpha_e \sigma_{3e} + \alpha_h \sigma_{3h}}{\sigma_{3e} + \sigma_{3h}} \right)^2 \frac{\sigma_{3e} + \sigma_{3h}}{\kappa_{1e} + \kappa_{1h} + \kappa_{1l}}, \quad (30)$$

$$z_{23} = \left(\frac{\alpha_e \sigma_{2e} + \alpha_h \sigma_{2h}}{\sigma_{2e} + \sigma_{2h}} - \frac{\alpha_e \sigma_{3e} + \alpha_h \sigma_{3h}}{\sigma_{3e} + \sigma_{3h}} \right)^2 \frac{\sigma_{2e} + \sigma_{2h}}{\kappa_{3e} + \kappa_{3h} + \kappa_{3l}}, \quad (31)$$

$$z_{32} = \left(\frac{\alpha_e \sigma_{2e} + \alpha_h \sigma_{2h}}{\sigma_{2e} + \sigma_{2h}} - \frac{\alpha_e \sigma_{3e} + \alpha_h \sigma_{3h}}{\sigma_{3e} + \sigma_{3h}} \right)^2 \frac{\sigma_{3e} + \sigma_{3h}}{\kappa_{2e} + \kappa_{2h} + \kappa_{2l}}. \quad (32)$$

З наведених формул видно, що оптимізація матеріалів для анізотропних термоелементів передбачає по-перше вибір такої площини у кристалі і таких взаємно перпендикулярних напрямків струму та температурного градієнту в ній, які забезпечують максимальне значення термоелектричної добротності. По-друге вона передбачає легування кристалу донорними та (або) акцепторними домішками у відповідній кількості. Наведені формули дозволяють здійснити таку оптимізацію з використанням комп'ютера.

Однак, з цією метою ми розглянемо більш загальний випадок, коли кристал вирізано під певним оптимальним кутом до кристалографічних осей. Якщо це вісі, які ми позначимо через i та k , то анізотропна термоелектрична добротність для цих напрямків дорівнює [1]:

$$z_{ik} = \frac{(\alpha_i - \alpha_k)^2 \sigma_i \sigma_k \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi}{(\sigma_i \sin^2 \varphi + \sigma_k \cos^2 \varphi)(\kappa_i \sin^2 \varphi + \kappa_k \cos^2 \varphi)}. \quad (33)$$

Оптимальний кут φ_{0ik} визначається з рівняння:

$$8 \cos 2\varphi (\sin^2 \varphi + p \cos^2 \varphi) (\sin^2 \varphi + q \cos^2 \varphi) - (1 - \cos 4\varphi) [(1-p)(\sin^2 \varphi + q \cos^2 \varphi) + (1-q)(\sin^2 \varphi + p \cos^2 \varphi)] = 0, \quad (34)$$

де $p = \sigma_k / \sigma_i$, $q = \kappa_k / \kappa_i$.

Далі оптимізація здійснювалась у такому порядку. Спочатку шляхом лінійної апроксимації визначалась залежність ефективних мас електронів та дірок від складу сплаву, для чого використовувались результати розрахунків зонної структури $CdSb$ та $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Sb$ [6]. Далі за формулами (4 – 6) визначались за різних температур та значень $N_a - N_d \equiv n_0$ хімічний потенціал підсистеми електронів та кількість дірок у валентній зоні та електронів у зоні провідності. Після цього через експериментальні дані для рухливостей електронів та дірок у $CdSb$ визначалась залежність цих рухливостей від складу потрібного сплаву у припущенні, що вказана залежність цілком обумовлена залежністю ефективних мас електронів та дірок від цього складу. Цих даних цілком достатньо для визначення компонент тензорів термоЕРС, електропровідності, та теплопровідності, пов'язаної з вільними носіями заряду. Що ж стосується ґраткової теплопровідності, то автор даної статті цілком свідомо вважав, що за малих концентрацій цинку компоненти відповідного тензора дорівнюють таким у $CdSb$ і є обернено пропорційними до температури [7], оскільки дослідження залежності тензору коефіцієнта перекидання від складу потрібного сплаву не є метою даної статті. Після обчислення компонент тензорів кінетичних коефіцієнтів у відповідності з рівнянням (34) визначався оптимальний кут φ_{0ik} та відповідна екстремальна анізотропна добротність z_{ik} . Результати описаних розрахунків для сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ наведено на рис.1 – 6.

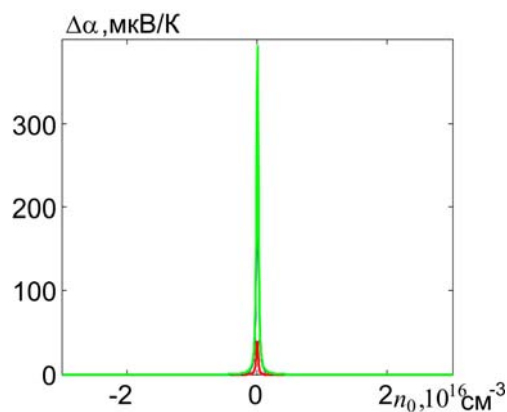


Рис.1. Залежність різниці компонент тензору термоЕРС від ступеня легування за температури 300К. Найменшій різниці відповідає площина «1, 2», найбільшій – площина «2, 3»

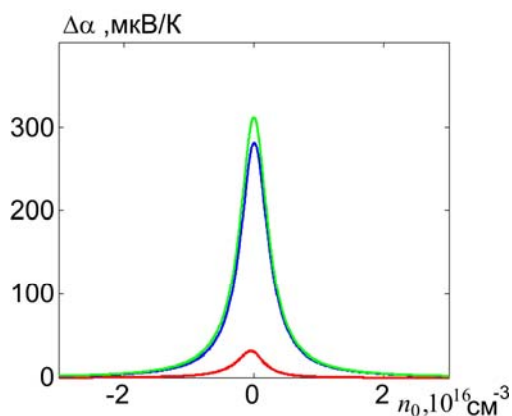


Рис.2. Залежність різниці компонент тензору термоЕРС від ступеня легування за температури 400К. Найменшій різниці відповідає площина «1, 2», найбільшій – площина «2, 3»

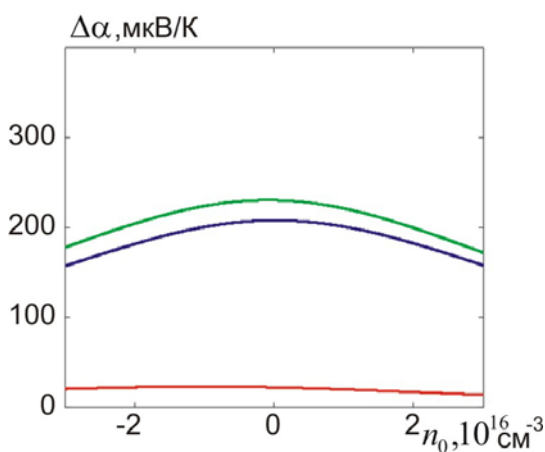


Рис.3. Залежність різниці компонент тензору термоЕРС від ступеня легування за температури 600К. Найменшій різниці відповідає площина «1, 2», найбільшій – площина «2, 3»

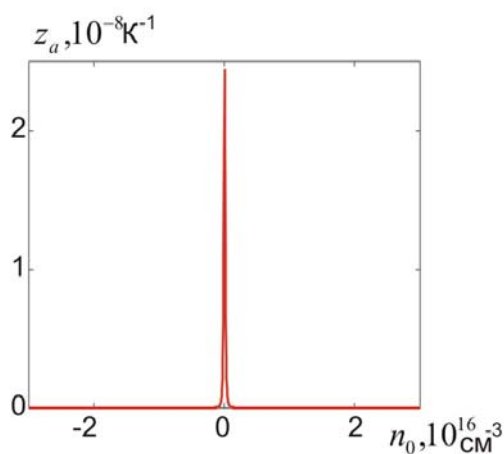


Рис.4. Залежність екстремальної анізотропної добротності у площині «2, 3» від ступеня легування за температури 300 К

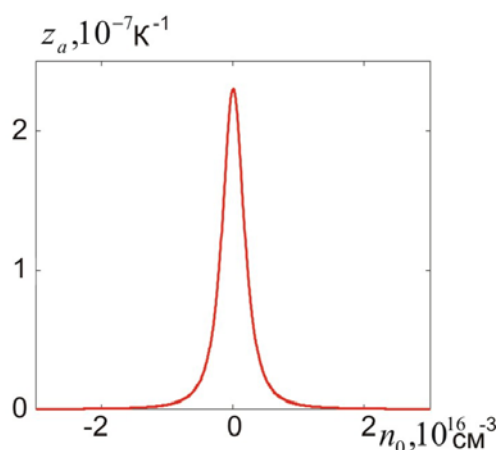


Рис.5. Залежність екстремальної анізотропної добротності у площині «2, 3» від ступеня легування за температури 400 К

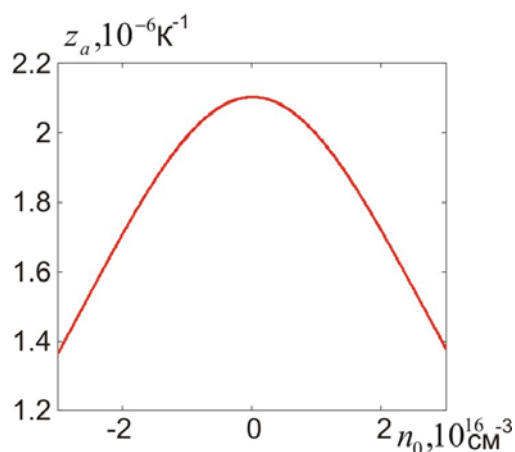


Рис.6. Залежність екстремальної анізотропної добротності у площині «2, 3» від ступеня легування за температури 600 К

З рисунків по-перше видно, що найкращою з точки зору термоЕРС та анізотропної добротності є площина «2, 3», по друге – що найкращим з цієї точки зору є компенсований матеріал, оскільки саме у цьому випадку електрони та дірки виявляють себе однаковою мірою. Однак, чим нижча температура, тим менша власна концентрація носіїв заряду, і, отже, тим менша «декомпенсація» потрібна, щоб різниця компонент тензору термоЕРС та анізотропна добротність матеріалу істотно знизилась у порівнянні з екстремальними значеннями. А ці екстремальні значення складають за температур 300, 400 та 600К для термоЕРС 393, 311 та 230 мкВ/К відповідно, а для анізотропних добротностей $2.45 \cdot 10^{-8}$, $2.30 \cdot 10^{-7}$ та $2.10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ відповідно. Відповідний цим добротностям кут, під яким треба вирізати кристал, складає $34^{\circ}05'$.

Цікаво порівняти отримані результати з експериментальними даними [8]. Однак, перш ніж перейти до цього порівняння, автор даної статті повинен зазначити, що табличні дані, наведені у праці [8], суперечать як текстові вказаної праці, так і одні одним. Тим не паче, після усунення цих суперечностей виходить, що за 300К різниця компонент тензору термоЕРС сплаву $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Sb}$ складає 115мкВ/К замість 393 за повної компенсації, а за 400К – 135мкВ/К замість 311 за повної компенсації. Виходить, що за 300К сплав є слабо розкомпенованим

($n_0 = 2.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), але, враховуючи те, що за 400К власна концентрація носіїв заряду більша, ніж за 300 К, виходить, що за 400 К ступінь «розкомпенсації» істотно зростає ($n_0 = 2.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Таке твердження, на перший погляд, може видатись абсурдним, якщо матеріал один і той самий. Однак у працях [9 – 11] показано, що антимонід цинку, а, отже, і сплави системи Zn-Cd-Sb внаслідок хімічної активності цинку здатні поглинати кисень з повітря з утворенням вакансій акцепторного типу, причому інтенсивність утворення цих вакансій різко зростає з температурою, оскільки енергія активації цього процесу мала [12]. А це, напевне, і є причиною зростання «розкомпенсації», і, отже, зменшення різниці компонент тензору термоЕРС. Таке пояснення видається слушним, оскільки у праці [8] немає вказівок про те, що вимірювання фізичних характеристик досліджених сплавів виконувалось у вакуумі чи в атмосфері інертного газу. Тим же чинником, найбільш імовірно, пояснюється зазначене у згаданій праці «неочікуване» зростання електропровідності у два рази при переході від складу $Zn_{0.15}Cd_{0.85}Sb$ до складу $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$. Такі міркування підтверджуються тим, що взяті окремо компоненти тензору термоЕРС сплаву $Zn_{0.15}Cd_{0.85}Sb$ зберігають додатний знак в усьому дослідженому інтервалі температур, а різниця компонент тензору термоЕРС сплаву $Zn_{0.15}Cd_{0.85}Sb$ істотно більша від різниці компонент тензору термоЕРС сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$.

Що ж стосується значень анізотропної добротності, то після усунення вже згаданих суперечностей виходить, що максимальне спостережуване значення анізотропної добротності сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ за 400 К дорівнює $1.32 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. А розрахункова анізотропна добротність сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ за $n_0 = 2.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ та температури 400К складає $6.65 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ і вона приблизно удвічі менша за спостережувану у праці [8]. Але навіть таке розходження можна вважати цілком задовільним, враховуючи наближеність застосованих модельних апроксимацій. Також слід враховувати, що при визначенні анізотропної добротності у праці [8] значення теплопровідності бралось з літературних даних, однак її анізотропія не враховувалась. Не враховувались також відмінність оптимального кута від 45° та анізотропія електропровідності. Однак, якщо вважати, як це робилось у праці [8], що кристал вирізано під кутом 45° , і, окрім того, що теплопровідність є ізотропною і дорівнює $1 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, то розрахункове значення анізотропної добротності за $n_0 = 2.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ дорівнює $5.85 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$. Отже, остаточно слід вважати, що розходження між теорією і експериментом пояснюється по-перше відмінністю між істинними та модельними ефективними масами електронів та дірок, а по друге більш різкою, ніж модельна, залежністю рухливості носіїв заряду у сплавах $Zn_xCd_{1-x}Sb$ від вмісту цинку.

Висновки

1. Встановлено, що найбільше значення різниці компонент тензору термоЕРС та анізотропної добротності за наявності двох типів носіїв заряду з різними знаками досягається тоді, коли матеріал знаходиться в області власної провідності, будучи повністю компенсованим.
2. Найбільш вигідною з точки зору досягнення максимального значення анізотропної добротності монокристалічного сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ є площина «2, 3», а кут вирізання кристалу становить $34^\circ 05'$.
3. Експериментально спостережувані значення різниці компонент тензору термоЕРС є меншими від їх екстремальних значень тому, що досліджувані сплави не є повністю компенсованими, а мають діркову провідність навіть за 400К. При цьому концентрація дірок у цих сплавах істотно залежить від інтенсивності поглинання цинком кисню з повітря, яка істотно зростає зі збільшенням температури.

Автор вважає своїм приємним обов'язком висловити подяку акад. Анатичуку Л. І. за постановку задачі та головному науковому співробітникові Вихор Л. М. за корисне та конструктивне обговорення результатів роботи.

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. / Л.И. Анатичук. – К.: Наукова думка, 1979, 766с.
2. Анатичук Л.И. Вихревые термоэлектрические токи и возможности их практического использования / Л.И. Анатичук. Автореф. дисс. д.ф.-м.н. – Львов, 1973. – 28с.
3. Снарский А.А. Анизотропные термоэлементы. Обзор / А.А. Снарский, А.М. Пальти, А.А. Ащеулов // ФТП. – 1997. – Т.31. – №11. – С.1281-1297.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 792с.
5. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – М.: Наука, 1972. – 320с.
6. Глухов К.Е. Анизотропія фізичних параметрів у твердих розчинах $CdSb-ZnSb$ / К.Е. Глухов, Л.Ю. Хархаліс, М. Шнайдер // Термоелектрика. – 2010. – №2. – С.48-60.
7. Горський П.В. Граткова теплопровідність термоелектричних матеріалів на основі Zn-Cd-Sb / П.В. Горський // Термоелектрика. – 2016. – №2. – С.48-60.
8. Буда И.С. Анизотропия термоЭДС монокристаллов твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Sb$ / И.С. Буда, И.М. Пилат, К.Д. Солийчук // ФТП. – 1973. – Т.7. – Вып.10. – С.1281-1297.
9. Jund P. Physical properties of thermoelectric zinc antimonide using first-principle calculations / P. Jund, R. Viennois, X.Tao et al. // Phys. Rev. B. – Vol.85. – 224105. – P.1-13.
10. Niedziolka K. Influence of exchange correlation functional on the electronic properties of ZnSb as a promising thermoelectric material / K. Niedziolka, P. Jund // Journal of electronic materials. – 28 October 2014. – P.1-7. – DOI: 10.1007/s111664-014-3459-9.
11. Niedziolka K. Theoretical and experimental search for ZnSb-based thermoelectric materials / K. Niedziolka, R. Pothin, F. Rouessac et al. // J. Phys.: Cond. Mat. – 2014. – Vol.26. – 365401. – 11pp. – DOI: 10.1088/0953-8984-3459-9/26/36/365401.

Надійшла до редакції 03.10.2017

Горський П. В., докт. физ.-мат. наук

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

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ Zn-Cd-Sb ДЛЯ АНИЗОТРОПНЫХ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ

На основе расчетов распределения носителей заряда и концентрационных зависимостей кинетических коэффициентов сплава $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ установлено, что наибольшая

анізотропная добротность этого сплава достигается в плоскости «2-3», причем тогда, когда он находится в области собственной проводимости. Расчеты выполнялись для невырожденного электронно-дырочного газа носителей заряда в приближении эффективной массы. Рассматривалось приближение двух эллипсоидальных долин: одной электронной и одной дырочной. Для определения зависимостей компонент тензоров эффективных масс электронов и дырок от содержания сплава использовалась линейная аппроксимация по содержанию цинка, которая делалась на основе результатов расчетов зонной структуры CdSb и $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Sb$. Кроме того полагалось, что зависимость подвижностей электронов и дырок от состава сплава определяется исключительно зависимостями соответствующих компонент тензоров эффективных масс от состава сплава. Также полагалось, что малое содержание цинка не влияет на решеточную теплопроводность сплава, которая полагалась обратно пропорциональной температуре. Рассчитанные экстремальные значения анизотропных термоэлектрических добротностей сплава $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ при температурах 300, 400 и 600K составили $2.45 \cdot 10^{-8}$, $2.30 \cdot 10^{-7}$ и $2.1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ соответственно, что, по крайней мере, по порядку величины, совпадает с экспериментальными данными. Соответствующий этим добротностям оптимальный угол вырезания кристалла составляет около 34° . Тем не менее, обсуждены также причины расхождения полученных результатов с экспериментом. Библиограф. 11, Рис. 6.

Ключевые слова: анизотропная добротность, электроны, дырки, тензор эффективной массы, степень легирования, собственная проводимость, собственная концентрация носителей заряда, подвижность носителей заряда, оптимальный угол вырезания кристалла, линейная аппроксимация по составу.

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

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

OPTIMIZATION OF THERMOELECTRIC MATERIALS BASED ON Zn-Cd-Sb ALLOYS FOR ANISOTROPIC THERMOELEMENTS

Based on the calculation of the distribution of charge carriers and concentration dependences of the kinetic coefficients of $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ alloy it was established that the highest anisotropic figure of merit of this alloy is achieved in plane “2,3”, when it is in the intrinsic region.

The calculations were performed for the nondegenerate electron-hole gas of charge carriers in the approximation of effective mass. Approximation of two ellipsoidal valleys was considered: one electron and one hole. To determine the dependences of components of effective electron and hole mass tensors on the alloy composition, we used a linear approximation by zinc content which was based on the results of calculations of the band structure of CdSb and $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Sb$. Moreover, it was considered that the dependence of the mobility of electrons and holes on the alloy composition is determined solely by the dependences of the corresponding components of effective mass tensors on the alloy composition. It was also considered that low zinc content does not affect the lattice thermal conductivity of an alloy that was considered to be inversely proportional to temperature.

The extreme values of anisotropic thermoelectric figures of merit of $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ alloy, calculated at temperatures 300, 400 and 600K, made $2.45 \cdot 10^{-8}$, $2.30 \cdot 10^{-7}$ and $2.1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, respectively, which, at least in the order of magnitude, agrees with the experimental data. The optimal angle of crystal cut corresponding to these figures of merit is about 34° . The reasons for the discrepancies between the results obtained with both the experiment and the theoretical calculations of the previous authors were also discussed. Bibl. 11, Fig. 6.

Key words: anisotropic figure of merit, electrons, holes, effective mass tensor, doping level, intrinsic conduction, intrinsic concentration of charge carriers, charge carrier mobility, optimal angle of crystal cut, linear approximation by composition.

References

1. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye usroistva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukovadumka [in Russian].
2. Anatyshuk L.I. (1973). *Vikhrevyye termoelektricheskiye toki i vozmozhnosti ik hprakticheskogo ispolzovaniia [Eddy thermoelectric currents and possibilities of their practical use]. Extended abstract of Doctor's thesis*. Lviv [in Russian].
3. Snarskii A.A., Palti A.M., Ashcheulov A.A. (1997). Anisotropnyie termoelementy. Obzor [Anisotropic thermoelements. Review]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 31(11), 1281-1297 [in Russian].
4. Kittel Ch. (1978). *Vvedeniie v fiziku tverdogotela [Introduction to solid state physics]*. Moscow: Nauka [in Russian].
5. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskiye materialy naosnove Bi_2Te_3 [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3]*. Moscow: Nauka [in Russian].
6. Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Shnaider M. (2010). Anisotropy of physical parameters in $CdSb$ - $ZnSb$ solid solutions. *J. Thermoelectricity*, 2, 48-60.
7. Gorskyi P.V. (2016). Lattice thermal conductivity of thermoelectric materials based on Zn - Cd - Sb . *J. Thermoelectricity*, 2, 48-60.
8. Buda I.S., Pilat I.M., Soliichuk K.D. (1973). Anisotropiia termoEDS monokristallov tverdykh rastvorov $Zn_xCd_{1-x}Sb$ [ThermoEMF anisotropy of single crystals of $Zn_xCd_{1-x}Sb$ solid solutions]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 7(10), 1281-1297 [in Russian].
9. Jund P., Viennois R., Tao X. et al. (2012). Physical properties of thermoelectric zinc antimonide using first-principle calculations. *Phys. Rev. B*, 85, 224105, 1-13.
10. Niedziolka K., Jund P. (2014). Influence of exchange correlation functional on the electronic properties of $ZnSb$ as a promising thermoelectric material. *J. Electronic Materials*, 1-7. DOI: 10.1007/s111664-014-3459-9.
11. Niedziolka K., Pothin R., Rouessac, F. et al. (2014). Theoretical and experimental search for $ZnSb$ -based thermoelectric materials. *J. Phys.: Cond. Mat.*, 26, 365401, 11. DOI: 10.1088/0953-8984-3459-9/26/36/365401.

Submitted 03.10.2017