

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

ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ $Zn-Cd-Sb$ НА ОСНОВІ ПОРОШКІВ

У статті наведено результати розрахунку ефективності термоелектричних матеріалів системи $Zn-Cd-Sb$ на основі порошків. У процесі розрахунків враховано розсіювання фонів одного на одному, обумовлене як нормальними процесами, так і процесами перекидання, а також розсіювання фонів на межах частинок порошку. Окрім того, враховано розсіювання носіїв заряду на деформаційному потенціалі акустичних фонів та на межах частинок порошку. При цьому ефективна маса носіїв заряду, тензор Грюнайзена, швидкості поздовжніх та поперечних фонів а також параметр перекидання вважаються ізотропними і рівними усередненим за напрямками значенням компонент відповідних тензорів. Також враховано залежність рухливості носіїв заряду від концентрації однозарядних легуючих акцепторних домішок. В результаті розрахунків показано, що без втрати термоелектричної ефективності для виготовлення гілок термопарних термоелементів замість монокристалів можна, якщо це технологічно доцільно, використовувати матеріали системи $Zn-Cd-Sb$ на основі порошків з середнім діаметром частинок ($2 \div 100$) мкм. Результати розрахунків не лише якісно, а й кількісно узгоджуються з експериментальними даними. Бібл. 9, Рис. 4.

Ключові слова: система $Zn-Cd-Sb$, термоелектричний матеріал, термоелектрична ефективність, порошок, носії заряду, фонони, розсіювання, нормальні процеси, процеси перекидання, деформаційний потенціал акустичних фонів, концентраційна залежність рухливості носіїв заряду.

Вступ

Термоелектричні матеріали на основі порошків у порівнянні з монокристалічними матеріалами мають ту технологічну перевагу, що термоелектричні гілки з таких матеріалів можна виготовляти методами гарячого пресування, екструзії або електроіскрового плазмового спікання (SPS), надаючи їм будь-якої форми, яка диктується конструкцією конкретного термоелектричного пристрою. Окрім того застосування таких матеріалів замість монокристалів дозволяє автоматизувати і навіть роботизувати технологічний процес виготовлення виробів, а також забезпечити їх необхідну механічну міцність, особливо в разі зменшення розмірів. Такі матеріали можна виготовляти шляхом розмелювання полікристалічних зливків до потрібної крупності [1]. Однак в цьому випадку виникає питання про вплив структури матеріалу на його термоелектричну ефективність, і, отже, на вихідні характеристики готових пристроїв, наприклад, термоелектричних генераторів. Теоретичне дослідження такого впливу на матеріали системи $Zn-Cd-Sb$ на прикладі антимоніду цинку є метою даної статті.

Розрахунок термоелектричної ефективності матеріалів системи Zn-Cd-Sb на основі порошків та обговорення його результатів

Даний розрахунок ми проведемо на основі підходів, розроблених у працях [2,3] з використанням результатів праці [4]. Для розрахунку термоелектричної ефективності ZT матеріалів на основі порошків нам необхідно знати зв'язок термоелектричних характеристик цих матеріалів, а саме термоЕРС, електропровідності та теплопровідності з середнім радіусом частинки порошку. Для отримання такого зв'язку при розрахунку вказаних характеристик необхідно взяти до уваги не лише механізми розсіювання носіїв заряду та фононів, притаманні монокристалів, але й додаткове розсіювання на межах частинок порошку. Це розсіювання стає істотним, якщо середній радіус частинок порошку стає співставним з довжинами вільного пробігу носіїв заряду та фононів, притаманними монокристалів.

Почнемо з обчислення термоЕРС. Як показують попередні теоретичні праці та експериментальні дані [5,6], коректно вважати, що розсіювання носіїв заряду у матеріалах системи Zn-Cd-Sb в актуальній для практичного застосування області температур відбувається з незалежним від енергії перерізом. Тому для матеріалів з параболічним зонним спектром відповідний показник розсіювання $r = -0.5$. З цього випливає, що термоЕРС матеріалу не залежить від середнього радіусу частинок порошку, і, отже, дорівнює:

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

де k_B – стала Больцмана, e – заряд електрона, η – зведений хімічний потенціал, $F_m(\eta)$ – інтеграл Фермі, який визначається наступним чином:

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

Зведений хімічний потенціал визначається з рівняння:

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

де N_v – число еквівалентних долин, m^* – ефективна маса носіїв заряду, яку ми у випадку порошку вважаємо ізотропною, T – абсолютна температура, h – стала Планка, n_0 – об'ємна концентрація носіїв заряду, яку ми вважаємо рівною концентрації однозарядних легуючих домішок.

Електропровідність визначається, виходячи із загальної формули:

$$\sigma = en_0 b. \quad (4)$$

При цьому рухливість носіїв заряду з урахуванням їх розсіювання на межах частинок порошку визначається зі співвідношення:

$$b = \frac{eF_0(\eta)}{2\sqrt{m^* k_B T} F_{1/2}(\eta)} \int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l) y^2 \sqrt{y^2 - 2zy + 1}}{(r/l) \sqrt{y^2 - 2zy + 1} + 1} dz dy, \quad (5)$$

де l – залежна від температури та концентрації домішок, а, отже, і носіїв заряду, довжина вільного пробігу носіїв заряду, притаманна монокристалові, r – середній радіус частинок порошку, які ми вважаємо сферичними. Тому частина теплопровідності матеріалу, пов'язана з вільними носіями заряду, визначається так:

$$\kappa_{cc} = L\sigma T, \quad (6)$$

де L – число Лоренца, яке дорівнює:

$$L = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left[\frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - \frac{4F_1^2(\eta)}{F_0^2(\eta)} \right]. \quad (7)$$

У відповідності з підходом, викладеним у праці [4], довжина вільного пробігу носіїв заряду у нанометрах в залежності від температури та концентрації носіїв заряду визначається таким напівемпіричним співвідношенням:

$$l = 9519T^{-1} \left(n_0/10^{16}\right)^{-0.08552}, \quad (8)$$

де n_0 – об'ємна концентрація носіїв заряду у см^{-3} .

Граткова теплопровідність при врахуванні розсіювання носіїв заряду на межах частинок порошку визначається так:

$$\kappa_l = \frac{3\pi\rho\hbar}{64\gamma^2\theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \int_{-1}^1 x^4 \exp(x/\theta) \left[\frac{v_l^4 k_l^* \sqrt{y^2 - 2zy + 1}}{1 + k_l^* Q_l(x) \sqrt{y^2 - 2zy + 1}} + \frac{2v_t^4 k_t^* \sqrt{y^2 - 2zy + 1}}{1 + k_t^* Q_t(x) \sqrt{y^2 - 2zy + 1}} \right] y^2 dz dy dx, \quad (9)$$

де $k_l^* = 16\gamma^2 k_B^5 T T_D^4 r / (3\pi\rho v_l^6 \hbar^4)$, $k_t^* = 16\gamma^2 k_B^5 T T_D^4 r / (3\pi\rho v_t^6 \hbar^4)$, T_D – температура Дебая, γ – усереднений за напрямками параметр Грюнаїзена, ρ – густина кристалу, $\theta = T/T_D$, v_l та v_t – відповідно усереднені за напрямками швидкості розповсюдження поздовжніх та поперечних звукових хвиль. При цьому частотні поліноми $Q_l(x)$ та $Q_t(x)$ визначаються так:

$$Q_l(x) = x^4 + \mu x, \quad (10)$$

$$Q_t(x) = x(3.125\theta^3 + \mu). \quad (11)$$

У підсумку термоелектрична ефективність ZT матеріалу визначається так:

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / (\kappa_{cc} + \kappa_l). \quad (12)$$

Результати розрахунків, виконаних у відповідності зі співвідношеннями (1 – 11) для порошоків антимоніду цинку з радіусом частинок 0.1 – 50 мкм наведено на рис. 1 – 4.

У процесі розрахунків використовувались такі усереднені за напрямками значення параметрів монокристалічного антимоніду цинку: $m^* = 0.343 m_0$, $N_v = 2$, $T_D = 225 \text{ K}$, $\rho = 630 \text{ кг/м}^3$, $v_l = 3890 \text{ м/с}$, $v_t = 2222 \text{ м/с}$, $\gamma = 1.08$, $\mu = 4.925$ [5 – 8, 9].

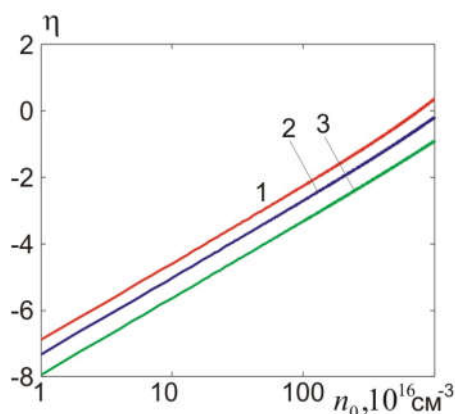


Рис.1. Концентраційні залежності хімічного потенціалу газу носіїв заряду за температур: 1 – 300; 2 – 400; 3 – 600 K

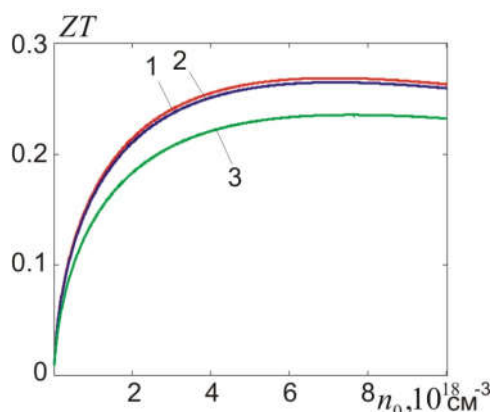


Рис.2. Концентраційні залежності термоелектричної ефективності антимоніду цинку за температури 300K для частинок порошку радіусом: 1 – 50 мкм; 2 – 1 мкм; 3 – 0.1 мкм

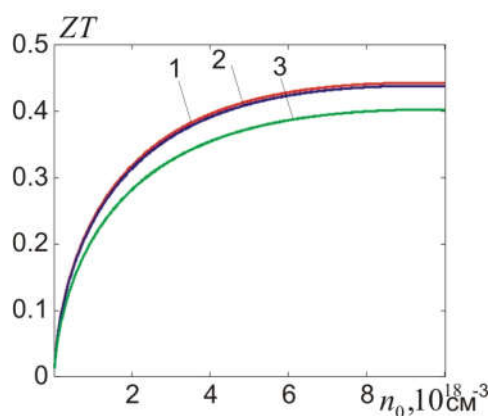


Рис.3. Концентраційні залежності термоелектричної ефективності антимоніду цинку за температури 400K для частинок порошку радіусом: 1 – 50 мкм; 2 – 1 мкм; 3 – 0.1 мкм

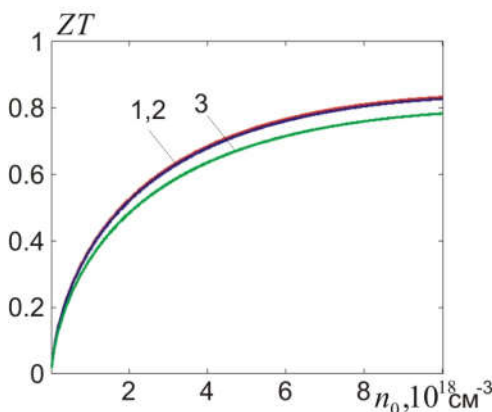


Рис.4. Концентраційні залежності термоелектричної ефективності антимоніду цинку за температури 600K для частинок порошку радіусом: 1 – 50 мкм; 2 – 1 мкм; 3 – 0.1 мкм

З рисунків, по-перше, видно, що у дослідженому інтервалі концентрацій газ носіїв заряду є неvirодженим або слабо virодженим. По-друге видно, що зміна радіусу частинок порошку в діапазоні (1 ÷ 50) мкм або діаметру в діапазоні (2 ÷ 100) мкм практично на змінює

термоелектричної ефективності матеріалу. І лише перехід до субмікронних частинок радіусом 0.1 мкм або діаметром 0.2 мкм знижує термоелектричну ефективність матеріалу. Це зниження має місце головним чином тому, що коефіцієнт перекидання μ , який визначає скінчену ґраткову теплопровідність матеріалів системи Zn-Cd-Sb, істотно більший за одиницю, а у цих матеріалах саме ґраткова теплопровідність є визначальною.

Окрім того видно, що за температур 300 та 400 К у дослідженому інтервалі концентрацій носіїв заряду існують максимуми термоелектричної ефективності матеріалів, а за температури 600 К максимальні значення термоелектричної ефективності матеріалів досягаються у кінці інтервалу.

Що ж стосується конкретних числових значень максимальної термоелектричної ефективності матеріалів системи Zn-Cd-Sb на основі порошків, то у розглянутому випадку антимоніду цинку за радіуса частинок порошку, рівного, наприклад, 50 мкм, ці значення за температур 300, 400 та 600 К складають 0.268, 0.443 та 0.832 відповідно і досягаються за концентрацій носіїв заряду, рівних $(6.1 \div 8.2) \cdot 10^{18}$, $9 \cdot 10^{18}$ та 10^{19} см^{-3} відповідно. Цей результат не лише якісно, а й кількісно узгоджується з експериментальними даними [1].

Висновки

1. Перехід від монокристалів системи Zn-Cd-Sb до відповідних матеріалів на основі порошків з діаметром частинок (2÷100) мкм практично не змінює термоелектричної ефективності матеріалів.
2. Зниження термоелектричної ефективності матеріалів системи Zn-Cd-Sb при переході від монокристалів до порошків з діаметром частинок меншим за 2 мкм зумовлене головним чином тим, що коефіцієнт перекидання, який відповідає за розсіювання фононів одного на одному за високих температур, і, отже, формує скінчене значення ґраткової теплопровідності, у вказаних матеріалах істотно більший за одиницю.
3. Максимальні значення термоелектричної ефективності ZT порошкових матеріалів на основі антимоніду цинку з діаметром частинок порошку 100 мкм в інтервалі концентрацій носіїв заряду (10^{16} – 10^{19} см^{-3}) за температур 300, 400 та 600 К складають 0.268, 0.443 та 0.832 відповідно, що узгоджується з експериментальними даними.

Література

1. Федоров М.И. Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Константинов П.П., Пшеная-Северин Д.А., Шабалдин А.А. Термоэлектрическая эффективность интерметаллида ZnSb // ФТП. – 2014. – Т.48. – Вып.4. – С.448-453.
2. Горський П.В., Михальченко В.П. Зниження ґраткової теплопровідності термоелектричного матеріалу шляхом оптимізації формуючого елемента // Термоелектрика. – 2013. – №1. – С.19-27.
3. Горський П.В., Михальченко В.П. Про електропровідність контактуючих часток термоелектричного матеріалу // Термоелектрика. – 2013. – №2. – С.13-19.
4. Горський П.В. Оптимізація матеріалів на основі антимоніду цинку для термопарних термоелементів // Термоелектрика. – 2017. – № 4 (прийнята до друку).
5. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения A^IVB^V . – М.: Наука, 1978. – 256с.
6. Mlnarikova L., Triska A., Storac L. The transport phenomena of pure and doped p-type ZnSb// Czech. J. Phys. – 1970. – Vol.B20. – P.63-72.

7. Бокий Г.Б. Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ / Г.Б. Бокий, И. П. Воронина, Г.Г. Дворянкина // М.: Изд-во стандартов. – 1973. – 208с.
8. Михальченко В.П. Рентген-дифрактометрические и акустические исследования некоторых ангармонических эффектов в кристаллах. – Дисс. д.ф.-м.н. – Черновцы-1976. -314с.
9. Горський П.В. Граткова теплопровідність термоелектричних матеріалів на основі Zn-Cd-Sb // Термоелектрика. – 2016. – №5. – С.13-19.

Надійшла до редакції 19.12.2017

Горський П. В., докт. физ.-мат. наук

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

В статье приведены результаты расчетов эффективности термоэлектрических материалов системы Zn-Cd-Sb на основе порошков. В процессе расчетов учтено рассеяние фононов друг на друге, обусловленное как нормальными процессами, так и процессами переброса, а также рассеяние фононов на границах частиц порошка. Кроме того, учтено рассеяние носителей заряда на деформационном потенциале акустических фононов и на границах частиц порошка. При этом эффективная масса носителей заряда, тензор Грюнайзена, скорости продольных и поперечных фононов, а также параметр переброса предполагаются изотропными и равными усредненным по направлениям значениям компонент соответствующих тензоров. Также учтена зависимость подвижности носителей заряда от концентрации однозарядных легирующих акцепторных примесей. В результате расчетов показано, что без потерь термоэлектрической эффективности для изготовления ветвей термопарных термоэлементов вместо монокристаллов можно, если это технологически целесообразно, использовать материалы системы Zn-Cd-Sb на основе порошков со средним диаметром частиц (2 ÷ 100) мкм. Результаты расчетов не только качественно, но и количественно согласуются с экспериментальными данными. Библ. 9, Рис. 4.

Ключевые слова: система Zn-Cd-Sb, термоэлектрический материал, термоэлектрическая эффективность, порошок, носители заряда, фононы, рассеяние, нормальные процессы, процессы переброса, деформационный потенциал акустических фононов, концентрационная зависимость подвижности носителей заряда.

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: anatysh@gmail.com

The paper presents the results of calculating the thermoelectric figure of merit of powder-based thermoelectric materials of the Zn-Cd-Sb system. In the process of calculations, we consider phonon-phonon scattering due to normal and Umklapp processes, as well as phonon scattering on the boundaries of powder particles. Moreover, charge carrier scattering on the acoustic phonon deformation potential and on the boundaries of powder particles is taken into account. In so

doing, the effective mass of charge carriers, the Gruneisen tensor, the longitudinal and transverse phonon velocities, as well as Umklapp parameter are considered to be isotropic and equal to the direction-averaged values of components of corresponding tensors. Also, the dependence of charge carrier mobility on the concentration of single-charge doping acceptor impurities is taken into account. As a result of calculations, it is shown that, without sacrificing the thermoelectric figure of merit, for the manufacture of legs of thermocouple thermoelements, instead of single crystals, if it is technologically expedient, one can use powder-based materials of the Zn-Cd-Sb systems with the average particle diameter ($2\div 100$) μm . The results of calculations are not only qualitatively but also quantitatively consistent with the experimental data. Bibl. 9, Fig. 4.

Key words: Zn-Cd-Sb system, thermoelectric material, thermoelectric figure of merit, powder, charge carriers, phonons, scattering, normal processes, Umklapp processes, acoustic phonon deformation potential, concentration dependence of charge carrier mobility.

References

1. Fedorov M.I., Prokofieva L.V., Ravich Yu.I., Konstantinov P.P., Pshenai-Severin D.A., Shabaldin A.A. (2014). Thermoelektricheskaia effektivnost intermetallida ZnSb [Thermoelectric figure of merit of ZnSb intermetallide]. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov – Semiconductors*, 48(4), 448-453 [in Russian].
2. Gorskiy P.V., Mikhalchenko V.P. (2013). Reduction of thermoelectric material lattice thermal conductivity using shape-forming element. *J. Thermoelectricity*, 1, 19 - 27.
3. Gorskiy P.V., Mikhalchenko V.P. (2013). On the electric conductivity of contacting particles of thermoelectric material. *J. Thermoelectricity*, 2, 13-19.
4. Gorskiy P.V. (2017). Optimization of materials based on zinc antimonide for thermocouple thermoelements. *J. Thermoelectricity*, 4 (accepted for publ).
5. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grinberg Ya.Kh., Sobolev V.V. (1978). *Poluprovodnikovyye soedineniia $A^{II}B^V$* [Semiconductor compounds $A^{II}B^V$]. Moscow: Nauka [in Russian].
6. Mlnarikova L., Triska A., Storac L. (1970). The transport phenomena of pure and doped p-type ZnSb. *Czech. J. Phys.*, B20, 63-72.
7. Bokii G.B. , Voronina I.P., Dvoriankina G.G. (1973). *Kristallochimicheskiie, fiziko-khimicheskiie i fizicheskiie svoistva poluprovodnikovyykh veshchestv* [Crystal-chemical, physico-chemical and physical properties of semiconductor substances]. Moscow: Izdatelstvo standartov [in Russian].
8. Mikhalchenko V.P. (1976). Rentgen-difraktoметрические i акустические исследования некоторых агармонических эффектов в кристаллах [X-ray diffraction and acoustic studies of some anharmonic effects in crystals]. *Doctors' thesis (Phys-Math)*. Chernivtsi [in Russian].
9. Gorskiy P.V. (2016). Lattice thermal conductivity of thermoelectric materials based on Zn-Cd-Sb. *J. Thermoelectricity*, 5, 13-19.

Submitted 19.12.2017