УДК 537

Горский П.В.

Горский П.В. [1,2]

[1]Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина;
[2]Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

РЕШЕТОЧНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ *Zn-Cd-Sb*

Выведены формулы для компонент тензора решеточной теплопроводности ромбических термоэлектрических материалов, учитывающие фононное рассеяние, обусловленное как нормальными процессами, так и процессами переброса. Принята во внимание анизотропия скорости звука тензора Грюнайзена. Для расчета времени релаксации фононов используется приближение, в котором это время хотя и анизотропно, но зависит от частоты фонона в целом, а не от составляющих его квазиимпульса по отдельности. Результаты расчетов привлекаются к интерпретации экспериментальных данных по анизотропии теплопроводностей антимонидов кадмия и цинка. Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными и другими модельными теоретическими подходами показывает, что при оценке анизотропии теплопроводности ромбических кристаллов антимонидов кадмия и цинка следует учитывать анизотропию параметров Грюнайзена и скоростей звука, а также частотную зависимость времени релаксации фононов. Однако в качестве температур Дебая следует использовать их «скалярные» значения, определенные калориметрическим методом, а не компоненты соответствующих тензоров, определенных на основании рентгеноструктурных исследований. В этом случае «коэффициент переброса», определяющий частотную зависимость интенсивности межфононных столкновений, обусловленных соответствующими процессами, также является анизотропным. Достаточно хорошее совпадение теоретического отношения компонент тензора решеточной теплопроводности антимонида кадмия с экспериментально наблюдаемым отношением компонент тензора полной теплопроводности свидетельствует о том, что анизотропия решеточной составляющей теплопроводности антимонида кадмия близка к анизотропии составляющей, обусловленной свободными носителями заряда.

Ключевые слова: антимонид кадмия, антимонид цинка, симметрия, фононный спектр, анизотропия, фононы, нормальные процессы, процессы переброса, тензор Грюнайзена, решеточная теплопроводность.

Formulae for the components of the lattice thermal conductivity tensor of rhombic thermoelectric materials are derived. In the process of calculations, phonon-phonon scattering due to both normal processes and umklapp processes, is taken into account. Both the anisotropy of the sound velocity and the anisotropy of the Gruneisen tensor are taken into account. For the calculation of phonon relaxation time an approximation is used wherein this time, though anisotropic, depends on phonon frequency as a whole, rather than on the individual components of its quasi-momentum. The results of calculations are involved for the interpretation of experimental data on thermal conductivity anisotropy of cadmium and zinc antimonides. Comparison of the obtained results to *the experimental data and other model theoretical approaches shows that when evaluating thermal conductivity anisotropy of rhombic crystals of cadmium and zinc antimonides one should take into account the anisotropy of the Gruneisen parameters and sound velocities, as well as frequency dependence of phonon relaxation time. However, as the Debye temperatures, their "scalar" values, determined by the caloric method, should be used, and not the components of the corresponding tensors determined on the basis of X-ray diffraction studies. Then it turns out that the "umklapp coefficient" which determines the frequency dependence of the intensity of the interphonon collisions due to the corresponding processes is also anisotropic. A fairly good agreement of the theoretical ratio of the components of the lattice thermal conductivity tensor of cadmium antimonide with the experimentally observed ratio of the components of the total thermal conductivity tensor indicates that the anisotropy of the lattice component of the thermal conductivity of cadmium antimonide is close to the anisotropy of the component due to free charge carriers.*

Key words: cadmium antimonide, zinc antimonide, symmetry, phonon spectrum, anisotropy, phonons, normal processes, umklapp processes, Gruneisen tensor, lattice thermal conductivity.

Введение

Несмотря на то, что в настоящее время теллурид висмута и сплавы на его основе являются доминирующими термоэлектрическими материалами, имеет место стремление к замене их другими материалами, не содержащими теллур. Потребность в постепенном отказе от теллура как составляющей термоэлектрических материалов обусловлена целым рядом факторов. Среди них следует упомянуть, в частности, дороговизну теллура, ограниченность его производства и запасов, токсичность его для живых организмов и окружающей среды, а также неработоспособность материалов на основе системы *Bi(Sb)-Te(Se)* при высоких температурах. В то же время эти недостатки отсутствуют, например, у антимонидов кадмия и цинка. При комнатной и более низких температурах термоэлектрическая добротность этих материалов невысока, так что об использовании их для изготовления термоэлектрических холодильников речь не идет. Однако они могли бы составить достойную конкуренцию теллуросодержащим материалам как «генераторные», т. к. в интервале 400 – 600 К их термоэлектрическая добротность резко возрастает, и, к тому же, может быть существенно повышена посредством оптимизации за счет легирования рядом примесей в надлежащих концентрациях [1].

Кроме того, анизотропия термоЭДС антимонидов кадмия и цинка, а также возможность возникновения в них поперечной термоЭДС, в том числе обусловленной анизотропией теплопроводности, позволяет использовать эти материалы, особенно антимонид кадмия, для изготовления анизотропных, в том числе оптических, термоэлементов [2].

В силу вышесказанного целью настоящей статьи является теоретический анализ механизма возникновения анизотропии решеточной теплопроводности ромбических кристаллов и применение полученных результатов к оценке анизотропии решеточной теплопроводности антимонидов цинка и кадмия.

Аналитический расчет решеточной теплопроводности ромбических кристаллов и обсуждение его результатов

Антимонид кадмия *CdSb*, равно, как и антимонид цинка *ZnSb,* являются орторомбическими кристаллами группы D_{2h}^{15}. Первая зона Бриллюэна этих кристаллов представляет собой прямоугольный параллелепипед, в силу чего тензоры кинетических коэффициентов этих кристаллов в отсутствие магнитного поля диагональны, причем каждый из них имеет, вообще говоря, три независимые и различные компоненты. Таким же свойством симметрии обладают скорость распространения звука в этих кристаллах, параметр Грюнайзена, характеризующий степень влияния деформаций, и, следовательно, ангармонизма колебаний решетки, на энергетический спектр фононов, температура Дебая, определенная из рентгеноструктурных исследований, а также параметр переброса, характеризующий зависимость вероятности межфононных столкновений с перебросом от частоты фононов. В то же время температура Дебая, определенная калорическим методом, равно, как и удельная теплоемкость кристалла, является скаляром. Исходя из этих соображений, выведем формулы, определяющие компоненты тензора решеточной теплопроводности орторомбических кристаллов.

Начнем с расчета компоненты κ_{l11}. Будем исходить из общей формулы для теплопроводности, приведенной в работе [3], в соответствии с которой эта компонента равна:

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

В этой формуле: ρ – плотность кристалла, v_{1g} – групповая скорость звука вдоль соответствующей оси, $\tau_{11}(\omega)$ – зависящая от частоты фонона в целом компонента тензора времени релаксации, $dc_V(\omega)$ – дифференциальный вклад в теплоемкость кристалла при постоянном объеме.

Для вычисления решеточной теплопроводности кристалла по формуле (1) необходимо задаться также модельным фононным спектром орторомбического кристалла. Поскольку в приближении Дебая фононный спектр изотропного кристалла линеен относительно модуля квазиимпульса, то ясно, что в простейшем приближении для орторомбического кристалла он может иметь, например, вид:

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

В этой формуле v_1, v_2, v_3 – фазовые скорости звука в направлениях главных кристаллографических осей; k_1, k_2, k_3 – компоненты квазиимпульса в направлении этих же осей. Поэтому формулу (1) можно преобразовать к следующему виду:

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

где

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

В формуле (3) M – масса кристалла, V – объем кристалла.

Время релаксации продольных фононов при нормальном рассеянии в соответствии с методикой, разработанной в работе [4], для орторомбического кристалла представим в следующем виде:

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

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

Однако нормальные процессы происходят с сохранением полного импульса фононной подсистемы и поэтому не дают конечного значения решеточной теплопроводности. В то же время в области температур, характерной для применения «генераторных» термоэлектрических материалов (ТЭМ), решающую роль играют процессы переброса, для которых частота межфононных столкновений пропорциональна частоте фононов. Учитывая дополнительно эти процессы, а также вклад поперечных фононных ветвей, найдем следующие окончательные выражения для компонент тензора решеточной теплопроводности:

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

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

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

В этих формулах через $\gamma_{11}, \gamma_{22}, \gamma_{33}$ обозначены компоненты тензора Грюнайзена, а через $\mu_{11}, \mu_{22}, \mu_{33}$ – компоненты тензора коэффициентов переброса. Индексы *l, t* относятся к продольным и поперечным ветвям, компоненты тензоров параметра Грюнайзена и коэффициентов переброса считаются независимыми от поляризации фононов. Кроме того T_D – калорическая температура Дебая, $\theta = T/T_D$.

При высоких температурах, когда справедливы закон Пайерлса и формула Лейбфрида-Шлемана, формулы (6) – (8) переходят в следующие:

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

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

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

Здесь $F(\mu)$ – функция, определяемая следующим образом:

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

Применим эти результаты для оценки анизотропии решеточной теплопроводности антимонидов цинка и кадмия. Однако, прежде всего, заметим, что в работе [5] для оценки решеточной теплопроводности ромбических кристаллов и ее анизотропии использовано следующее соотношение:

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

где T_{Di} – температуры Дебая, определенные из данных рентгеноструктурного анализа; γ_{ii} – компоненты тензора Грюнайзена.

Для сравнения наших результатов с результатами, получаемыми в рамках модели (13) для *ZnSb*, воспользуемся данными, приведенными в таблице [5].

<u>*Таблица*</u>

Упругие постоянные (в обозначениях Фойгта, 10^{10} Па) и компоненты тензора Грюнайзена монокристалла ZnSb

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

Кроме того, температуры Дебая, определенные из данных рентгеноструктурного анализа, равны: $T_{D1} = 223$ К, $T_{D2} = 271$ К, $T_{D3} = 283$ К.

Скорости звука для продольных и поперечных волн в орторомбическом кристалле могут быть определены по формулам:

$$\begin{gathered} v_{1l} = \sqrt{c_{11}/\rho};\ v_{1t} = \sqrt{2c_{55}c_{66}/\rho\left(c_{55}+c_{66}\right)};\ v_{2l} = \sqrt{c_{22}/\rho};\ v_{2t} = \sqrt{2c_{44}c_{66}/\rho\left(c_{44}+c_{66}\right)}; \\ v_{3l} = \sqrt{c_{33}/\rho};\ v_{3t} = \sqrt{2c_{44}c_{55}/\rho\left(c_{44}+c_{55}\right)}. \end{gathered} \tag{14}$$

Учитывая, что плотность антимонида цинка согласно данным [6] составляет 6380 кг/м^3, получим следующие значения указанных скоростей (в м/с):

$$\begin{gathered} v_{1l} = 3.802\cdot 10^3;\ v_{1t} = 2.494\cdot 10^3;\ v_{2l} = 4.034\cdot 10^3;\ v_{2t} = 2.033\cdot 10^3; \\ v_{3l} = 3.834\cdot 10^3;\ v_{3t} = 2.140\cdot 10^3. \end{gathered} \tag{15}$$

Применяя для оценки анизотропии теплопроводности формулу (13), получим, что компоненты тензора решеточной теплопроводности антимонида цинка соотносятся между собой как 1.0:2.6:5.2.

Однако методика, использованная в работе [5], не учитывает ни вклада поперечных фононов, ни того обстоятельства, что температура, при которой выполняется указанная оценка, не является существенно более высокой, чем температура Дебая, ни анизотропии скорости звука в кристалле. Поэтому выясним влияние указанных факторов на анизотропию решеточной теплопроводности *ZnSb*. Заметим, что в силу ограниченности объема экспериментальных данных по этому поводу, мы вынуждены предполагать, что «параметр переброса» μ является изотропным, и, следовательно, анизотропия теплопроводности определяется только анизотропией скорости звука, тензора Грюнайзена и рентгеновских характеристических температур, если таковые используются в формулах (6) – (8) вместо изотропной калорической температуры Дебая.

При этом значение «параметра переброса» мы подбираем из требования «совпадения теории с экспериментом», т. е. таким образом, чтобы усредненное по направлениям значение теплопроводности, которое, как нетрудно показать, равно $\left(\kappa_{l11}+\kappa_{l22}+\kappa_{l33}\right)/3$, равнялось «экспериментальному», приведенному в справочнике [6], т.е. 1.4 Вт/(м·К) при 293 К. Тогда, учитывая приведенные выше значения параметров *ZnSb*, получим $\mu = 4.997$, и, следовательно, $\kappa_{l11} = 0.968$ Вт/(м·К), $\kappa_{l22} = 1.256$ Вт/(м·К), $\kappa_{l33} = 1.977$ Вт/(м·К). Эти значения соотносятся между собой как 1:1.298:2.042, что существенно меньше, чем в соответствии с формулой (13).

Если допустить, как это делается в работе [5], что «экспериментальное» значение теплопроводности равно 2 Вт/(м·К) при 293 К, то получим, что $\mu = 3.328$, и, следовательно, $\kappa_{l11} = 1.375$ Вт/(м·К), $\kappa_{l22} = 1.800$ Вт/(м·К), $\kappa_{l33} = 2.826$ Вт/(м·К). Эти значения соотносятся между собой как 1:1.309:2.055, т.е. такая поправка не изменяет существенным образом анизотропии теплопроводности.

Однако, если в формулах (6) – (8) вместо рентгеновских характеристических температур использовать изотропную калорическую температуру Дебая равную 225 К и считать «экспериментальное» значение теплопроводности равным 1.4 Вт/(м·К) при 293 К, то получим, что $\mu = 5.973$, и, следовательно, $\kappa_{l11} = 0.821$ Вт/(м·К), $\kappa_{l22} = 1.301$ Вт/(м·К), $\kappa_{l33} = 2.078$ Вт/(м·К). Эти значения соотносятся между собой как 1:1.585:2.531. Как ни странно, в рамках изложенного подхода использование изотропной температуры Дебая несколько повышает ожидаемую анизотропию решеточной теплопроводности. Последняя оценка анизотропии теплопроводности представляется наиболее «близкой к истине», но отклонение от нее может свидетельствовать, например, об анизотропии коэффициента переброса μ.

Перейдем теперь к оценке анизотропии теплопроводности антимонида кадмия. Модули упругости антимонида кадмия при температуре 293 К в единицах 10^{10} Па равны [7]: $c_{11[100]} = 7.97$; $c_{22[010]} = 9.50$; $c_{33[001]} = 8.40$; $c_{44[001]} = 1.257$; $c_{44[010]} = 1.259$; $c_{55[001]} = 2.982$; $c_{55[100]} = 2.997$; $c_{66[010]} = 1.883$; $c_{66[001]} = 1.867$.

В силу этого с учетом плотности антимонида кадмия, равной 6900кг/м^3 [7], значения скоростей звука в этом монокристалле вдоль главных направлений равны соответственно: $v_{1l} = 3.399 \cdot 10^3$ м/с; $v_{1t} = 1.828 \cdot 10^3$ м/с; $v_{2l} = 3.711 \cdot 10^3$ м/с; $v_{2t} = 1.477 \cdot 10^3$ м/с; $v_{3l} = 3.489 \cdot 10^3$ м/с; $v_{3t} = 1.602 \cdot 10^3$ м/с.

Компоненты тензора Грюнайзена *CdSb* имеют следующие значения [7]: $\gamma_{11} = 1.28$; $\gamma_{22} = 0.48$; $\gamma_{33} = 0.64$. При этом характеристические температуры Дебая равны: $T_{D1} = 180$ К; $T_{D2} = 215$ К; $T_{D3} = 204$ К [7].

Ориентируясь на значение теплопроводности *CdSb*, приведенное в [6] и равное 1 Вт/(м·К), в предположении изотропности параметра переброса, но с учетом анизотропии рентгеновских характеристических температур Дебая, получим $\mu = 7.256$, и, следовательно, $\kappa_{11l} = 0.696$ Вт/(м·К); $\kappa_{22l} = 0.894$ Вт/(м·К); $\kappa_{33l} = 1.41$ Вт/(м·К). Эти значения компонент тензора решеточной теплопроводности соотносятся между собой как 1:1.284:2.026. При использовании калорической изотропной температуры Дебая, равной 180 К, получаем $\mu = 8.651$, и, следовательно, $\kappa_{11l} = 0.59$ Вт/(м·К); $\kappa_{22l} = 0.925$ Вт/(м·К); $\kappa_{33l} = 1.485$ Вт/(м·К). Эти значения соотносятся между собой как 1:1.568:2.517. В то же время оценка анизотропии решеточной теплопроводности по формуле (13) дает отношение 1:12.118:5.823, т. е., как мы увидим далее, явно преувеличенное в сравнении с истинным.

Из экспериментальных данных по анизотропии теплопроводности антимонида кадмия дырочного типа, приведенных в [8], следует, что в данном материале эта анизотропия имеет принципиально иной характер, нежели анизотропия электропроводности. А именно, для компонент электропроводности справедливо соотношение $\sigma_{22} < \sigma_{11} < \sigma_{33}$, а для компонент теплопроводности – соотношение $\kappa_{11} < \kappa_{22} \approx \kappa_{33}$. Если рассеяние свободных носителей заряда считать изотропным, то, принимая во внимание соотношение Видемана-Франца, такую анизотропию можно объяснить существенным вкладом решеточной теплопроводности. Если же рассеяние свободных носителей заряда анизотропно, то оно также дает свой повышающий либо снижающий вклад в анизотропию теплопроводности. Кроме того, это может свидетельствовать об анизотропии коэффициента переброса в *CdSb*.

Оценим анизотропию теплопроводности *CdSb* с учетом вышеприведенных фактов. С этой целью сделаем дополнительное модельное предположение о том, что две из трех компонент тензора коэффициента переброса совпадают. При таком предположении возможны следующие варианты: 1) предполагаем, что $\mu_{11}=\mu_{22}\neq\mu_{33}$, тогда, принимая во внимание калорическую (скалярную) температуру Дебая, получаем, что $\mu_{11}=\mu_{22}=6.907$, $\mu_{33}=11.533$, $\kappa_{11}=0.722$Вт/(м$\cdot$К), $\kappa_{22}=\kappa_{33}=1.139$Вт/(м$\cdot$К), и тогда отношение $\kappa_{22}/\kappa_{11}=1.578$; 2) предполагаем, что $\mu_{11}=\mu_{33}\neq\mu_{22}$, тогда, принимая во внимание калорическую (скалярную) температуру Дебая, получаем, что $\mu_{11}=\mu_{33}=10.423$, $\mu_{22}=6.235$, $\kappa_{11}=0.498$Вт/(м$\cdot$К), $\kappa_{22}=\kappa_{33}=1.251$Вт/(м$\cdot$К), и тогда отношение $\kappa_{22}/\kappa_{11}=2.512$; 3) предполагаем, что $\mu_{11}=\mu_{22}\neq\mu_{33}$, тогда, принимая во внимание анизотропную рентгеновскую характеристическую температуру Дебая, получим $\mu_{11}=\mu_{22}=5.895$, $\mu_{33}=9.662$, $\kappa_{11}=0.837$Вт/(м$\cdot$К), $\kappa_{22}=\kappa_{33}=1.082$Вт/(м$\cdot$К), и тогда отношение $\kappa_{22}/\kappa_{11}=1.293$; 4) предполагаем, что $\mu_{11}=\mu_{33}\neq\mu_{22}$, и тогда, принимая во внимание анизотропную рентгеновскую характеристическую температуру Дебая, получим $\mu_{11}=\mu_{33}=8.627$, $\mu_{22}=5.246$, $\kappa_{11}=0.596$Вт/(м$\cdot$К), $\kappa_{22}=\kappa_{33}=1.202$Вт/(м$\cdot$К), и тогда отношение $\kappa_{22}/\kappa_{11}=2.017$. Заметим, что оценка анизотропии теплопроводности по варианту «1», т.е. 1.578, является наиболее близкой к наблюдаемой на эксперименте, поскольку, согласно данным [2], указанное выше отношение составляет 1.68, и, таким образом, погрешность составляет 6.2% от большего значения. Однако согласно данным [2], усредненное по направлениям значение теплопроводности при 300 К равно 1.6 Вт/(м·К), а приведенное в справочнике [6] – 1 Вт/(м·К). Оба эти значения могут быть верными одновременно лишь в том случае, если большее из них характеризует полную теплопроводность монокристалла *CdSb*, а меньшее – ее решеточную составляющую. Поэтому можно заключить, что анизотропия решеточной теплопроводности антимонида кадмия близка к анизотропии составляющей, обусловленной свободными носителями заряда.

Выводы

1. Анизотропия решеточной теплопроводности антимонидов кадмия и цинка при высоких температурах обусловлена анизотропией скорости звука, тензора Грюнайзена и параметра переброса фононов.
2. Использование анизотропной рентгеновской характеристической температуры Дебая вместо ее изотропного калорического значения снижает ожидаемую оценку анизотропии решеточной теплопроводности.
3. Оценка анизотропии решеточной теплопроводности антимонидов кадмия и цинка без учета анизотропии скорости звука и частотной зависимости времени релаксации фононов в указанных материалах приводит к резкому завышению величины этой анизотропии в сравнении с экспериментальными данными.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность главному научному сотруднику Вихор Л.Н. за полезное и конструктивное обсуждение результатов работы.

Литература

1. Федоров М.И., Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Константинов П.П., Пшенай-Северин Д.А., Шабалдин А.А. Термоэлектрическая эффективность интерметаллида *ZnSb*. *ФТП*. 2014. Т. 48. Вып. 4. С. 448 – 453.
2. Ащеулов А.А., Романюк И.С. Анизотропные оптикотермоэлементы на основе антимонида кадмия и их применение – Киев. 2012. 228 с.
3. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1 – 98. Academic Press. Inc. Publishers, New York 1958, 526 p.
4. Горский П.В., Михальченко В.П. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента. *Термоэлектричество*. 2013. №1. С. 19 – 27
5. Анатычук Л.И., Михальченко В.П. О корреляции между анизотропией термоупругости и некоторыми термоэлектрическими свойствами монокристаллов *ZnSb*. *Термоэлектричество*. 2002. №3. С. 33 – 41.
6. Бокий Г.Б., Воронина И.П., Дворянкина Г.Г. Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ. Москва. 1973. 208 с.
7. Михальченко В.П. Рентген-дифрактометрические и акустические исследования некоторых ангармонических эффектов в кристаллах. Дисс. д.ф.-м.н. Черновцы. 1976. 314с.
8. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения $A^{II}B^{V}$. Москва. 1978. 256 с.

Поступила в редакцию 12.10.2016