



Горский П. В.

Горский П. В., доктор физико-математических наук

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
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 антимонида 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 600 K.

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

Введение

К настоящему времени предыдущими авторами [1,2] разработан подход к оптимизации термоэлектрических материалов для генераторов и холодильников, основанный на использовании экспериментально определяемых зависимостей кинетических коэффициентов этих материалов от концентрации носителей заряда и температуры. Будучи математически аппроксимированы, эти зависимости являются исходными для компьютерной оптимизации материалов в соответствии с режимами и условиями их применения в конкретных термоэлектрических устройствах, в том числе и для создания так называемых функционально-градиентных материалов, в которых рассчитанное и практически реализованное неоднородное распределение легирующих примесей по длине термоэлектрической ветви позволяет повысить эффективность термоэлектрического преобразования энергии, в том числе за счет задействования эффекта Томсона и объемных эффектов Зеебека и Пельтье. Весьма плодотворным при компьютерном проектировании подобных материалов и устройств является использование математической теории оптимального управления. Однако по мнению авторанастоящей статьи помимо очевидных достоинств этот подход не лишен недостатков.

Наиболее существенным из них является не основанный на каких-либо физических представлениях, и, следовательно, достаточно произвольный вид самих аппроксимационных моделей. Имея достаточно сложный вид относительно оцениваемых параметров, эти модели, хотя и описывают с удовлетворительной точностью экспериментальные данные, требуют достаточно значительного времени на построение и обработку. Кроме того, объем экспериментальных данных должен быть достаточно большим, что требует дополнительных затрат времени на их сбор либо получение и последующее приведение к виду, пригодному для дальнейшей обработки. Помимо этого, полученные модели, будучи формально-статистическими, а не физическими, не могут быть распространены за пределы экспериментально исследованной области концентраций и температур. Поэтому разработка подхода, лишенного упомянутого недостатка и его апробация на примере материала для термопарных термоэлементов на основе антимонида цинка, является целью настоящей статьи. Антимонид цинка выбран в силу возросшего интереса к нему, как экологически чистому и не содержащему дефицитных компонентов, а, следовательно, и в силу необходимости повышения его термоэлектрической эффективности [3].

Построение модельных зависимостей кинетических коэффициентов термоэлектрических материалов и их применение к оптимизации материала для термопарных термоэлементов на основе ZnSb

Построение искомым модельных зависимостей начнем с термоЭДС, поскольку это наиболее простой случай. Для параболического зонного спектра изотропного или анизотропного в однодолинном приближении, либо даже в приближении нескольких эквивалентных долин, вид этой зависимости в области примесной проводимости широко известен [4]. В силу этого мы сделаем первое модельное допущение, заключающееся в предположении относительно значения показателя рассеяния r . А именно, считая, что в актуальной для применения антимонида цинка области температур рассеяние свободных носителей заряда происходит с независимой от энергии длиной свободного пробега и учитывая параболичность зонного спектра, примем, что $r = -0.5$. При этом предположении общая формула для термоЭДС приобретает вид:

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

где k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, η – приведенный химический потенциал газа носителей заряда, $F_r(\eta)$ – интегралы Ферми, определяемые следующим образом:

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

Приведенный химический потенциал η в области примесной проводимости определяется из уравнения:

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

где N_v – число эквивалентных эллипсоидов; m_1^*, m_2^*, m_3^* – эффективные массы в направлениях главных осей эллипсоида; T – абсолютная температура; h – постоянная Планка; n_0 – объемная концентрация носителей заряда.

Таким образом, соотношение (1) при учете (2) и (3) полностью определяет модельную температурную и концентрационную зависимости термоЭДС, если только мы будем считать справедливым также второе модельное допущение, заключающееся в независимости компонент тензора эффективной массы носителей заряда от температуры.

Запишем также модельное выражение для числа Лоренца, поскольку оно необходимо для определения концентрационной и температурной зависимостей части теплопроводности термоэлектрического материала, обусловленной свободными носителями заряда:

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

Оно, так же, как и выражение для термоЭДС (1), представляет собой частный случай более общего выражения [4], вытекающий из сделанного выше модельного допущения относительно показателя рассеяния.

Перейдем теперь к построению модельного выражения для электропроводности σ термоэлектрического материала. При этом, как и в случае с термоЭДС, будем исходить из наиболее общей формулы:

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

где b – подвижность носителей заряда, прочие обозначения объяснены выше. При оговоренном модельном предположении относительно показателя рассеяния для подвижности носителей заряда, предположим, в направлении «1», справедливо следующее выражение:

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

Аналогичные выражения справедливы для подвижностей в направлениях «2» и «3»:

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

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

Из этих выражений ясно, что если эффективные массы носителей заряда предполагать известными и не зависящими ни от температуры, ни от концентрации носителей заряда, то моделирование температурной и концентрационной зависимостей компонент тензора подвижности сводится к моделированию соответствующих зависимостей для длин свободного пробега l_1, l_2, l_3 носителей заряда. К этому моделированию мы и переходим.

Поскольку в актуальной для применения области температур, как традиционно считается, доминирует рассеяние носителей заряда на акустических фонах, то на начальном этапе моделирования логично предположить, что эта длина определяется в основном температурой и зависит от нее по следующему закону:

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

Именно такая зависимость длины свободного пробега носителей заряда от температуры обуславливает известный «закон трех вторых» Блоха, который для антимонида цинка в актуальной для применения области температур считается выполняющимся достаточно хорошо. Тогда, используя приведенные в [5] значения компонент тензора эффективной массы для антимонида цинка, а именно: $m_1 = 0.363m_0$, $m_2 = 0.434m_0$, $m_3 = 0.225m_0$, а также значение концентрации носителей заряда, равное $n_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и значение подвижности в направлении «1» при 300К $b_1 = 50 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [6], получим, что длина свободного пробега носителей заряда $l_1(300) = 31.73 \text{ нм}$. Однако, если предположить, что указанная длина не зависит от концентрации носителей заряда и при этом предположении определить термоэлектрическую эффективность антимонида цинка при 300К в интервале концентраций $n_0 = 10^{16} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$, то получается, что ее максимальное значение в этом интервале составит $ZT = 0.67$, о чем будет сказано далее. Столь большого значения в действительности не наблюдается. Отметим также, что в процессе моделирования мы все время считаем, что решеточная теплопроводность антимонида цинка в направлении «1» при 300К составляет $\kappa_l = 0.841 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, она обратно пропорциональна температуре и не зависит от концентрации свободных носителей заряда [7].

Предположим теперь, что даже при высоких температурах в антимониде цинка действуют два механизма рассеяния, а именно на фононах и ионизированных примесях и при этом они независимы друг от друга. Тогда при рассеянии с независимым от энергии сечением длина свободного пробега, обусловленная рассеянием на примесях с неэкранированным потенциалом, с приемлемой точностью равна среднему расстоянию между ними, т.е. $n_0^{-1/3}$, если примеси считать однозарядными, и, следовательно, итоговая зависимость средней длины свободного пробега носителей от концентрации носителей заряда и температуры определяется выражением:

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

В этой формуле $l_{ph}(T_0)$ – длина свободного пробега, обусловленная «чистым» рассеянием на фононах, предположим, при $T_0 = 300 \text{ К}$. В наших условиях получается, что если определить $l_{ph}(T_0)$ из ранее найденного значения длины свободного пробега носителей при 300 К и $n_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и использовать эту модель для определения термоэлектрической эффективности материала при 300 К, то ее максимальное значение в ранее оговоренном интервале концентраций носителей заряда составит $ZT = 0.12$. В отличие от значения, полученного в рамках предыдущей модели, это значение является, напротив, слишком малым в сравнении с наблюдаемым на эксперименте. Такая ситуация вынуждает отказаться от аддитивной модели рассеяния носителей заряда и перейти к мультипликативной модели, которая представляется вполне оправданной с физической точки зрения, поскольку, например, возрастание концентрации носителей заряда увеличивает часть деформационного потенциала, обусловленную всесторонним сжатием. А это и означает, что механизмы рассеяния не являются независимыми.

В рамках мультипликативной модели длина свободного пробега может быть представлена в виде:

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

где $l_{1,2,3}(T_0, n_{00})$ – длины свободного пробега, определенные из экспериментальных данных по электропроводности или подвижности носителей заряда при некоторых фиксированных значениях температуры и концентрации свободных носителей заряда, предположим, $T_0 = 300$ К и $n_{00} = 10^{16}$ см⁻³. Анализ экспериментальных данных, приведенных в [6], показывает, что, например, для антимонида цинка, легированного серебром, можно с достаточной степенью точности положить $\gamma = 0.08552$.

Дадим обоснование мультипликативной модели (11). Физическая модель, которую мы используем с этой целью, такова. Поскольку концентрация легирующих примесей значительна, будем полагать, что даже при высоких температурах рассеяние носителей заряда происходит главным образом на этих примесях. Более того, считая примеси однозарядными, будем полагать, что концентрация примесей равна концентрации носителей заряда. Если справедливо допущение о том, что показатель рассеяния $r = -0.5$, то это означает, что сечение рассеяния носителей заряда на примесях не зависит от энергии. Однако считать, что прицельное расстояние равно половине среднего расстояния между примесями, как это делается при выводе формулы Конвелл-Вайскопфа, было бы некорректным, поскольку при значительной концентрации носителей заряда кулоновский потенциал примесей экранирован. Принимая это во внимание, сечение рассеяния приближенно можно определить как:

$$\sigma_s = \pi r_D^2, \quad (12)$$

где r_D – радиус экранирования по Дебаю.

Решение уравнения Пуассона для электростатического потенциала газа носителей заряда в термоэлектрическом материале приводит к следующему окончательному выражению для длины свободного пробега носителей заряда в нем:

$$l_{1,2,3} = \frac{e^2 F_{-1/2}(\eta)}{2\pi \epsilon_{1,2,3}^* \epsilon_0 k T F_{1/2}(\eta)}, \quad (13)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума, $\epsilon_{1,2,3}^*$ – компоненты тензора «эффективной» диэлектрической проницаемости термоэлектрического материала.

С формальной точки зрения выражение (12) отличается от того, которое получилось бы из формулы Брукса-Херринга при малых энергиях, числовым коэффициентом. Однако это не имеет принципиального значения, поскольку «эффективную» диэлектрическую проницаемость термоэлектрического материала мы оцениваем из требования совпадения подвижности носителей заряда в соответствующем направлении с экспериментально наблюдаемым значением, например, при 300 К.

Анализ выражения (13) с учетом (3) показывает, что в интервале концентраций носителей заряда от 10^{16} до 10^{19} см⁻³ длина их свободного пробега в актуальной для применения антимонида цинка области температур практически не зависит от концентрации носителей заряда, а, следовательно, и примесей, если только мы полагаем, что «эффективная» диэлектрическая проницаемость термоэлектрического материала не зависит от этой концентрации. Таким образом, принятие в качестве выражения для длины свободного пробега носителей заряда полуэмпирического соотношения (11) означает, что мы считаем «эффективную диэлектрическую проницаемость» не зависящей от температуры, но слабо

зависящей от концентрации носителей заряда по закону $\varepsilon_{1,2,3}^* \propto n_0^{0.08552}$. Такая зависимость отражает, хотя и чисто эмпирически, влияние свободных носителей заряда, и, следовательно, примесей, внесенных путем легирования, на исходную «матрицу» термоэлектрического материала. Экспериментальные данные по подвижности носителей заряда в антимониде цинка, легированном серебром, показывают, что, например, для направления «1» справедливо соотношение:

$$\varepsilon_1^* = 7.01 \cdot (n_0/10^{16})^{0.08552}. \quad (14)$$

Результаты расчетов термоэлектрической эффективности антимонида цинка, легированного серебром, в зависимости от концентрации примеси при температурах 300, 400 и 600К приведены на рис 1 и 2, а, б.

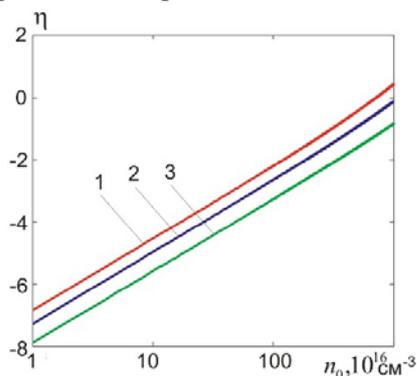


Рис.1. Зависимости химического потенциала носителей заряда от концентрации легирующих однозарядных примесей при температурах: 1)300К; 2)400К; 3)600К.

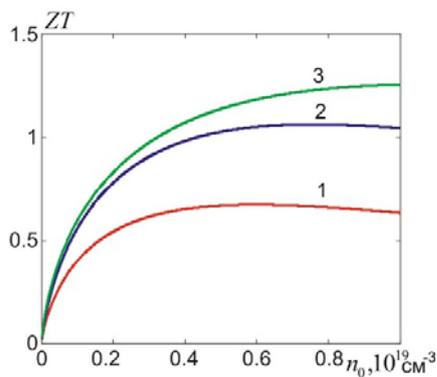


Рис.2, а. Зависимости термоэлектрической эффективности антимонида цинка от концентрации легирующих однозарядных примесей без учета влияния этой концентрации на подвижность носителей заряда при температурах: 1)300К; 2)400К; 3)600К.

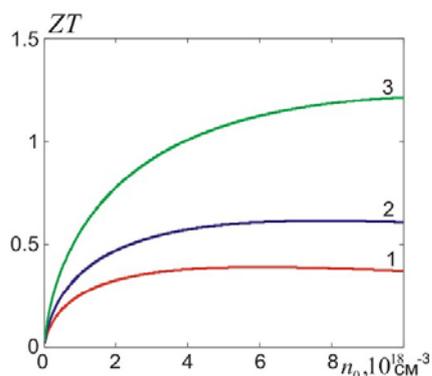


Рис.2, б. Зависимости термоэлектрической эффективности антимонида цинка от концентрации легирующих однозарядных примесей с учетом влияния этой концентрации на подвижность носителей заряда при температурах: 1)300К; 2)400К; 3)600К.

Из рис.1 видно, что во всем рассмотренном интервале концентраций носителей заряда и температур газ носителей заряда в антимониде цинка, легированном серебром, является невырожденным либо слабо вырожденным, поскольку приведенный химический потенциал является в основном отрицательным и линейно либо почти линейно зависит от логарифма концентрации носителей заряда.

Из рис.2, *а* видно, что если не учитывать влияния концентрации легирующих примесей на подвижность носителей заряда, то в рассмотренном интервале концентраций при температурах 300 и 400К существуют максимумы термоэлектрической эффективности, хотя они слабо выражены, а при температуре 600К такого максимума не существует. В силу этого максимум термоэлектрической эффективности ZT антимолибдатов цинка, легированного серебром, при 300К равен 0.67 и достигается при концентрации примеси, равной $5.5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$, при 400К этот максимум равен 1.06 и достигается при концентрации примеси, равной $7.1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$. При 600К в конце интервала, т.е. при концентрации примеси, равной 10^{19}см^{-3} , достигается значение ZT , равное 1.253. Смещение точки максимума термоэлектрической эффективности в сторону больших концентраций примеси при возрастании температуры объясняется тем, что при увеличении концентрации примесей, а, следовательно, и носителей заряда, скорость возрастания термоЭДС с температурой уменьшается.

Однако из рис.2, *б* видно, что если учитывать снижение подвижности носителей заряда при возрастании концентрации примесей, как это имеет место в действительности, и считать причиной такого снижения увеличение диэлектрической проницаемости термоэлектрического материала при легировании, то максимумы термоэлектрической эффективности при каждой из температур существенно снижаются. А именно, максимум термоэлектрической эффективности ZT антимолибдатов цинка, легированного серебром, при 300К становится равным 0.39 и достигается при концентрации примеси, равной $6 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$, при 400К этот максимум становится равным 0.61 и достигается при концентрации примеси, равной $7.1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$. При 600 К в конце интервала, т.е. при концентрации примеси, равной 10^{19}см^{-3} , достигается значение ZT , равное 1.21.

Касаясь сопоставления этих результатов с экспериментальными данными работы [3] отметим, что максимальные достигнутые в ней значения ZT для антимолибдатов цинка, полученные в ходе исследования возможностей его оптимизации, составили 0.35 при 300-350К, 0.47 при 400 К и 0.95 при 600 К, из чего следует, что возможности повышения термоэлектрической эффективности этого материала пока не исчерпаны.

В то же время, принимая во внимание непараболичность зонного спектра антимолибдатов цинка, имеет известный смысл также рассмотрение связанного с этой непараболичностью механизма влияния концентрации примесей на подвижность носителей заряда, а, следовательно, и термоэлектрическую эффективность материала. Физическая причина такого влияния состоит в следующем. При наличии непараболичности эффективная масса носителей заряда возрастает с увеличением их концентрации, а, следовательно, и концентрации примесей. А это должно непосредственно приводить к снижению подвижности в согласии с общими соотношениями (6–8). Кроме того, зависимость эффективной массы от концентрации носителей заряда в силу соотношения (3) должна влиять на концентрационную зависимость химического потенциала газа носителей заряда, а, следовательно, термоЭДС.

Анализ показывает, что если считать эффективную диэлектрическую проницаемость термоэлектрического материала не зависящей от концентрации примесей и равной 7.01, то для удовлетворительного объяснения экспериментальных данных по подвижности носителей заряда в антимолибдате цинка, легированном серебром, необходимо, чтобы их эффективная масса возрастала с концентрацией по закону $m^* \propto n_0^{0.166}$. Результаты расчетов термоэлектрической эффективности этого материала в ранее оговоренном интервале концентраций и температур в предположении справедливости указанного закона приведены на рис.3, *а*, *б*.

Из рисунка 3, а видно, что при наличии непараболичности степень вырождения газа носителей заряда снижается, поскольку при одинаковой концентрации носителей заряда увеличение эффективной массы должно снижать их химический потенциал. А это значит, что длина свободного пробега носителей заряда в предположении постоянства диэлектрической проницаемости материала не зависит от концентрации носителей заряда. Следовательно, зависимость подвижности носителей заряда от их концентрации, а, следовательно, и концентрации примесей, почти полностью обусловлена зависимостью эффективной массы от этой концентрации. С другой стороны, снятие вырождения газа носителей заряда приводит к резкому возрастанию термоЭДС, особенно при высоких температурах. Именно этими обстоятельствами обусловлены концентрационные зависимости термоэлектрической эффективности антимонида цинка, представленные на рис.3, б. В этом случае в рассмотренном интервале концентраций носителей заряда, а, следовательно, и примесей, термоэлектрическая эффективность ZT антимонида цинка все время возрастает, достигая в конце интервала при температурах 300, 400 и 600 К соответственно, значений, равных 1.44, 2.01 и 3.09 соответственно. Таким образом, существенная непараболичность зонного спектра, будь она реализована в антимониде цинка в интервале концентраций носителей заряда, а, следовательно, и примесей, от 10^{16} до 10^{19} см⁻³, явилась бы мощным фактором повышения его термоэлектрической эффективности.

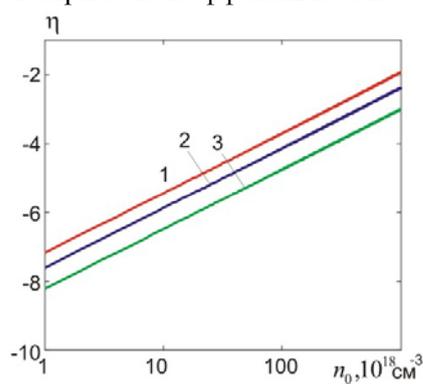


Рис.3а. Зависимости химического потенциала носителей заряда при наличии непараболичности зонного спектра от концентрации легирующих однозарядных примесей при температурах: 1)300К; 2)400К; 3)600К.

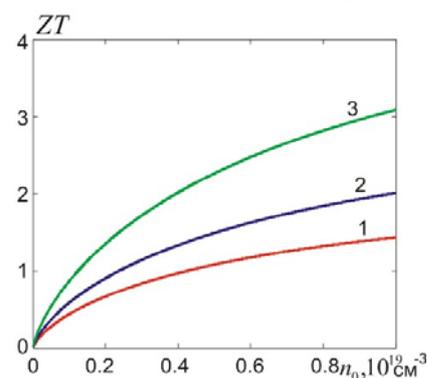


Рис.3б. Зависимости термоэлектрической эффективности антимонида цинка от концентрации легирующих однозарядных примесей с учетом непараболичности зонного спектра при температурах: 1)300К; 2)400К; 3)600К.

В заключение рассмотрим вопрос о том, какая именно степень непараболичности зонного спектра нужна для достижения высоких значений термоэлектрической эффективности материала, упомянутых выше. Поскольку мы предполагаем, что эффективная масса носителей заряда зависит от их концентрации по степенному закону, то ясно, что энергия носителей заряда зависит от их квазиимпульса по аналогичному закону. Предположим, что показатель степени в этом законе равен ν , т.е. $\varepsilon(k) \propto k^\nu$. Тогда, по определению, $m^* \propto k^{\nu-2}$. Но с другой

стороны всегда $n_0 \propto k^3$. Поэтому $m^* \propto n_0^{(v-2)/3}$. Следовательно, для реализации требуемой зависимости эффективной массы от концентрации носителей заряда необходимо, чтобы показатель v равнялся 2.498.

На рис. 4 в относительных единицах изображен требуемый закон в сравнении с параболическим законом с одной стороны и законом, описываемым моделью Фиваза, с другой стороны. Ширина разрешенной дырочной зоны условно считается равной $2\Delta_0$.

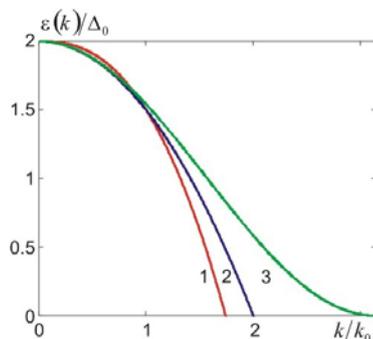


Рис.4. Зонные спектры носителей заряда в сплавах системы Zn-Cd-Sb:

- 1) необходимый для достижения высокой термоэлектрической добротности и эффективности сплавов;
- 2) традиционный параболический;
- 3) описываемый моделью Фиваза.

Из рисунка видно, что при малых концентрациях носителей заряда, т.е. малых значениях k/k_0 наибольшую термоэлектрическую эффективность обеспечивает закон вида $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$, а при больших значениях концентрации носителей заряда – закон, описываемый моделью Фиваза. Традиционный параболический закон при малых концентрациях носителей заряда с точки зрения повышения термоэлектрической эффективности почти не уступает закону, описываемому моделью Фиваза, но хуже закона вида $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$. Здесь, однако, необходимо более детально разъяснить смысл понятий «большой» и «малой» концентраций носителей заряда. В данном случае имеется в виду не столько абсолютное число носителей заряда, приходящееся на единицу объема, сколько соответствующая ему степень заполнения разрешенной зоны при абсолютном нуле температуры. Анализ показывает, что закон вида $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$ эффективен при таких концентрациях носителей заряда, при которых разрешенная зона заполнена не более чем на 18% своей ширины. Именно такие концентрации являются малыми. Поэтому, учитывая, что ширины разрешенных валентных зон в антимонидах цинка и кадмия достигают 15эВ [8], следует считать, что в области примесной проводимости концентрации носителей заряда, достигаемые в этих соединениях, безусловно, малы. Следовательно, закон вида $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$, будь он реализован, для этих соединений являлся бы наилучшим. Напротив, закон, описываемый моделью Фиваза, становится эффективным при увеличении степени заполнения зоны. Поэтому он проявляет себя в кристаллах с узкими разрешенными минизонами, в которых поверхность Ферми является не замкнутой, как в антимонидах кадмия и цинка, а переходной или открытой [9].

Выводы

1. Путем теоретических расчетов, основанных на моделировании температурной и концентрационной зависимостей длины свободного пробега носителей заряда, проведена оптимизация термоэлектрического материала на основе антимонида цинка по концентрации носителей заряда.

2. Установлено, что если зонный спектр антимонида цинка считать параболическим, то при температурах 300, 400 и 600К его термоэлектрическая эффективность ZT может быть доведена до значений равных 0.39, 0.61 и 1.21 соответственно при концентрациях носителей заряда, составляющих $6 \cdot 10^{18}$, $7.1 \cdot 10^{18}$ и 10^{19} см^{-3} соответственно.

3. Путем моделирования концентрационной зависимости эффективной массы носителей заряда при условии независимости длины свободного пробега от их концентрации установлено, что экспериментальные данные по подвижности носителей заряда в антимониде цинка могут быть удовлетворительно объяснены не только медленной зависимостью «эффективной» диэлектрической проницаемости материала от концентрации носителей заряда, но и непараболическостью зонного спектра последних, имеющей вид $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$. Однако, если бы такая непараболическость была осуществлена в антимониде цинка, то при концентрации носителей заряда, равной 10^{19} см^{-3} , его термоэлектрическая эффективность ZT могла бы быть доведена до значений, равных 1.44, 2.01 и 3.09 при температурах 300, 400 и 600К соответственно.

Литература

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. Storac. // Czech. J. Phys. – 1970. – P. 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 $A^{II}B^V$. – 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.

Поступила в редакцию 28.08.2017

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

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Naukystr, Chernivtsi, 58029, Ukraine; e-mail: anatyuch@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.

Keywords: 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 vysshykh 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 usloviakh 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