

Горский П.В., докт. физ.-мат. наук



Горский П. В.

Институт термоэлектричества, 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 анизотропная 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 $2.45 \cdot 10^{-8}$, $2.3 \cdot 10^{-7}$ 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. Библ.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.

Введение

С технологической точки зрения анизотропные термоэлементы в сравнении с термопарными имеют то преимущество, что их значительно проще изготавливать из-за отсутствия сложной системы коммутации. Однако их термоэлектрическая добротность является существенно более низкой, чем добротность термопарных термоэлементов. Поэтому и КПД их, как генераторов электрической энергии, также существенно ниже. Однако они представляют определенный интерес для применения в различных датчиках и регистрирующих устройствах [1–3]. Поэтому все еще представляет определенный интерес исследование и поиск путей оптимизации соответствующих монокристаллических материалов с целью достижения по возможности больших значений разности термоЭДС и анизотропной добротности. Именно такое исследование и является целью данной статьи.

Расчет анизотропной добротности сплавов Zn-Cd-Sb и обсуждение полученных результатов

Учитывая, что в случае материалов с параболическим зонным спектром наиболее выгодным с точки зрения их применения для создания анизотропных термоэлементов является участие в процессах переноса тепла и заряда как электронов, так и дырок, рассмотрим сначала статистику носителей заряда в материале. В однодолинном приближении количество электронов n_e в зоне проводимости и дырок n_h в валентной зоне для невырожденного газа будет определяться выражениями [4]:

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

$$n_h = \frac{4\sqrt{2\pi}(m_{h1}^*m_{h2}^*m_{h3}^*)^{1/2}(k_B T)^{3/2}}{h^3} \exp(-(\zeta + E_g)/k_B T). \quad (2)$$

В этих формулах через $m_{e1}^*, m_{e2}^*, m_{e3}^*$ обозначены компоненты тензора эффективных масс электронов, а через $m_{h1}^*, m_{h2}^*, m_{h3}^*$ – дырок; h – постоянная Планка; k_B – постоянная Больцмана; ζ – химический потенциал подсистемы электронов; E_g – ширина запрещенной зоны.

Поэтому уравнение нейтральности полупроводника приобретает вид:

$$\frac{4\sqrt{2\pi}(m_{e1}^*m_{e2}^*m_{e3}^*)^{1/2}(k_B T)^{3/2}}{h^3} \exp(\zeta/k_B T) + N_a = \frac{4\sqrt{2\pi}(m_{h1}^*m_{h2}^*m_{h3}^*)^{1/2}(k_B T)^{3/2}}{h^3} \times \exp(-(\zeta + E_g)/k_B T) + N_d, \quad (3)$$

где через N_a и N_d обозначены концентрации однозарядных акцепторных и донорных примесей соответственно.

Следовательно, приведенный химический потенциал подсистемы электронов равняется:

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

а концентрации электронов и дырок соответственно равны:

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

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

При этом при наличии нескольких сортов электронов и дырок величины a_e и a_h можно представить так:

$$a_e = \frac{4\sqrt{2\pi}}{h^3} (k_B T)^{3/2} \sum_s (m_{e1s}^* m_{e2s}^* m_{e3s}^*)^{1/2}, \quad (7)$$

$$a_h = \frac{4\sqrt{2\pi}}{h^3} (k_B T)^{3/2} \sum_s (m_{h1s}^* m_{h2s}^* m_{h3s}^*)^{1/2}, \quad (8)$$

где суммирование ведется по всем сортам электронов и дырок.

Но по определению:

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

где n_i – собственная концентрация носителей заряда в материале. Поэтому концентрации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне соответственно равны:

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

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

где мы ввели степень легирования материала, которая равна:

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

Для компенсированных материалов $d = 0$, для материалов электронного типа проводимости d – большое по модулю отрицательное число, для материалов дырочного типа проводимости d – большое по модулю положительное число.

Теперь перейдем к вычислению компонент тензоров электропроводности, термоЭДС и теплопроводности материала. В приближении параболического спектра электронов и дырок дырочная и электронная термоЭДС отдельно являются изотропными и в случае невырожденного газа свободных носителей заряда определяются по формуле Шоттки-Писаренко [5]:

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

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

которая записана для случая, когда рассеяние носителей заряда происходит с независимым от энергии сечением, что имеет место в случае, например, рассеяния на деформационном потенциале акустических фононов при высоких температурах.

Теперь определим компоненты тензора электропроводности в трех главных направлениях. Поступая так же, как и в работе [6], для компонент тензора электропроводности найдем следующие выражения:

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

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

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

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

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

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

В этих формулах S и R – количества сортов электронов и дырок.

Полностью аналогично определим компоненты тензора теплопроводности, связанные со свободными носителями заряда:

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

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

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

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

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

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

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; ε_1 , ε_2 , ε_3 – компоненты тензора диэлектрической проницаемости кристалла.

Поэтому, если «1» считать направлением тока, а «2» – направлением градиента температуры, то анизотропная добротность материала равняется [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 если наоборот, то она равняется:

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

Полностью аналогично можно ввести анизотропные добротности и для других направлений:

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

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

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

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

Из приведенных формул видно, что оптимизация материалов для анизотропных термоэлементов предусматривает, во-первых, выбор такой плоскости в кристалле и таких взаимно перпендикулярных направлений тока и температурного градиента в ней, которые обеспечивают максимальное значение термоэлектрической добротности. Во-вторых, она предусматривает легирование кристалла донорными и (или) акцепторными примесями в соответствующем количестве. Приведенные формулы позволяют осуществить такую оптимизацию с использованием компьютера.

Однако с этой целью мы рассмотрим более общий случай, когда кристалл вырезан под определенным оптимальным углом к кристаллографическим осям. Если это оси, которые мы обозначим через i и k , то анизотропная термоэлектрическая добротность для этих направлений равняется [1]:

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

Оптимальный угол $\varphi_{0,ik}$ определяется из уравнения:

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

где $p = \sigma_k / \sigma_i$; $q = \kappa_k / \kappa_i$.

Далее оптимизация осуществлялась в таком порядке. Вначале путем линейной аппроксимации определялась зависимость эффективных масс электронов и дырок от состава сплава, для чего использовались результаты расчетов зонной структуры $CdSb$ и $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Sb$ [6]. Далее по формулам (4 – 6) определялись при разных температурах и значениях $N_a - N_d = n_0$ химический потенциал подсистемы электронов и количество дырок в валентной зоне и электронов в зоне проводимости. После этого через экспериментальные данные для подвижностей электронов и дырок в $CdSb$ определялась зависимость этих подвижностей от состава тройного сплава в предположении, что указанная зависимость целиком обусловлена зависимостью эффективных масс электронов и дырок от этого состава. Этих данных вполне достаточно для определения компонент тензоров термоЭДС, электропроводности и теплопроводности, связанных со свободными носителями заряда. Что же касается решеточной теплопроводности, то автор данной статьи вполне сознательно считал, что при малых концентрациях цинка компоненты соответствующего тензора равны таковым в $CdSb$ и являются обратно пропорциональными температуре [7], поскольку исследование зависимости тензора коэффициента переброса от состава тройного сплава не является целью данной статьи. После вычисления компонент тензоров кинетических коэффициентов в соответствии с уравнением (34) определялся оптимальный угол $\varphi_{0,ik}$ и соответствующая экстремальная анизотропная добротность z_{ik} . Результаты описанных расчетов для сплава $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ приведены на рис. 1 – 6.

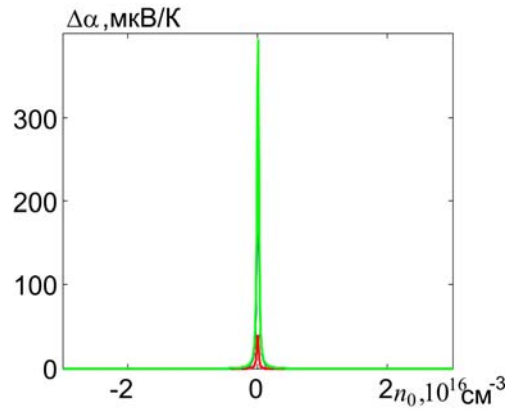


Рис. 1. Зависимость разности компонент тензора термоЭДС от степени легирования при температуре 300 К. Наименьшей разности отвечает плоскость «1,2», наибольшей – плоскость «2,3».

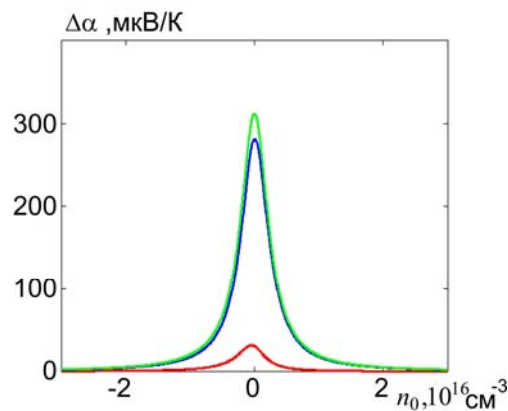


Рис. 2. Зависимость разности компонент тензора термоЭДС от степени легирования при температуре 400 К. Наименьшей разности отвечает плоскость «1,2», наибольшей – плоскость «2,3».

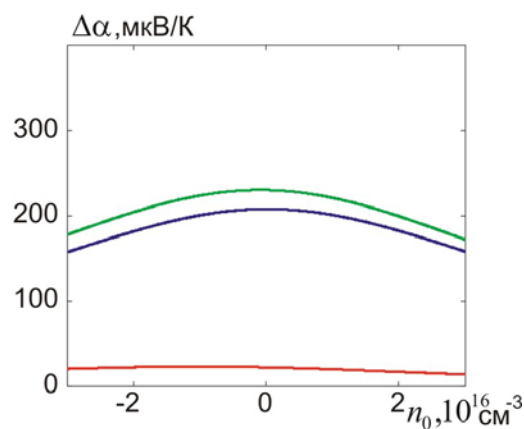


Рис. 3. Зависимость разности компонент тензора термоЭДС от степени легирования при температуре 600 К. Наименьшей разности отвечает плоскость «1,2», наибольшей – плоскость «2,3».

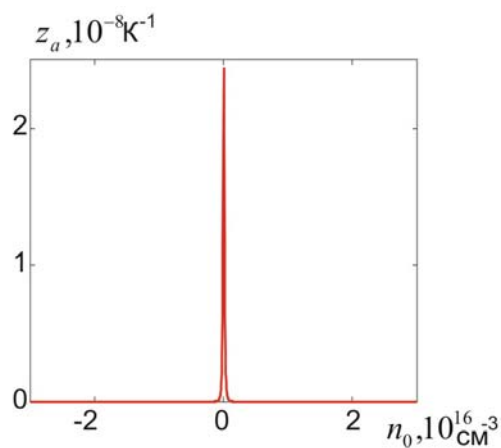


Рис. 4. Зависимость экстремальной анизотропной добротности в плоскости «2,3» от степени легирования при температуре 300 К.

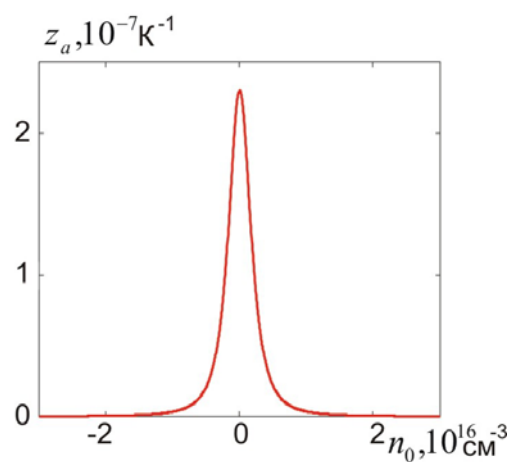


Рис. 5. Зависимость экстремальной анизотропной добротности в плоскости «2,3» от степени легирования при температуре 400 К.

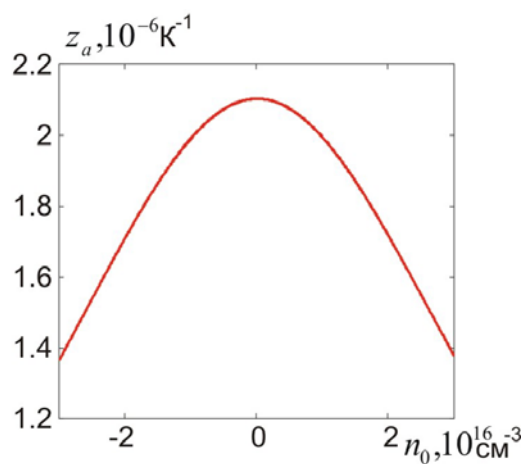


Рис. 6. Зависимость экстремальной анизотропной добротности в плоскости «2,3» от степени легирования при температуре 600 К.

Из рисунков, во-первых, видно, что наилучшей с точки зрения термоЭДС и анизотропной добротности является плоскость «2, 3», во-вторых – что наилучшим с этой точки зрения является компенсированный материал, поскольку именно в этом случае электроны и дырки проявляют себя в одинаковой степени. Однако, чем ниже температура, тем меньше собственная концентрация носителей заряда, и, следовательно, тем меньшая «декомпенсация» нужна, чтобы различие компонент тензора термоЭДС и анизотропная добротность материала существенным образом снизились в сравнении с экстремальными значениями. А эти экстремальные значения составляют при температурах 300, 400 и 600 К для термоЭДС 393, 311 и 230 мкВ/К соответственно, а для анизотропных добротностей $2.45 \cdot 10^{-8}$, $2.3 \cdot 10^{-7}$ и $2.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Соответствующий этим добротностям угол, под которым необходимо вырезать кристалл, составляет $34^{\circ}05'$.

Интересно сравнить полученные результаты с экспериментальными данными [8]. Однако прежде чем перейти к этому сравнению, автор данной статьи должен отметить, что табличные данные, приведенные в работе [8], противоречат как тексту указанной работы, так и друг другу. Тем не менее, после устранения этих противоречий получается, что при 300 К разность компонент тензора термоЭДС сплава $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ составляет 115 мкВ/К вместо 393 при полной компенсации, а при 400 К – 135 мкВ/К вместо 311 при полной компенсации. Значит, что при 300 К сплав является слабо декомпенсированным ($n_0 = 2.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), но, учитывая то, что при 400 К собственная концентрация носителей заряда больше, чем при 300 К, получается, что при 400 К степень «декомпенсации» существенным образом возрастает ($n_0 = 2.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Такое утверждение, на первый взгляд, может показаться абсурдным, если материал один и тот же. Однако в работах [9 – 11] показано, что антимонид цинка, а, следовательно, и сплавы системы $Zn-Cd-Sb$ вследствие химической активности цинка способны поглощать кислород из воздуха с образованием вакансий акцепторного типа, причем интенсивность образования этих вакансий резко возрастает с температурой, поскольку энергия активации этого процесса мала [9]. А это, наиболее вероятно, и является причиной роста «декомпенсации», и, следовательно, уменьшения разности компонент тензора термоЭДС. Такое объяснение представляется корректным, поскольку в работе [8] нет указаний о том, что измерение физических характеристик исследованных сплавов выполнялось в вакууме или в атмосфере инертного газа. Тем же фактором, наиболее вероятно, объясняется отмеченный в упомянутой работе «неожиданный» рост электропроводности в два раза при переходе от состава $Zn_{0.15}Cd_{0.85}Sb$ к составу $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$. Такие соображения подтверждаются тем, что взятые отдельно компоненты тензора термоЭДС сплава $Zn_{0.15}Cd_{0.85}Sb$ сохраняют положительный знак во всем исследованном интервале температур, а разность компонент тензора термоЭДС сплава $Zn_{0.15}Cd_{0.85}Sb$ существенным образом больше разности компонент тензора термоЭДС сплава $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$.

Что же касается значений анизотропной добротности, то после устранения вышеупомянутых противоречий получается, что максимальное наблюдаемое значение анизотропной добротности сплава $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ при 400 К равно $1.32 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. А расчетная анизотропная добротность сплава $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ при $n_0 = 2.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и температуре 400 К составляет $6.65 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ и она приблизительно вдвое меньше наблюдаемой в работе [8]. Но даже такое расхождение можно считать вполне удовлетворительным, учитывая приближенность примененных модельных аппроксимаций. Также следует учитывать, что при определении анизотропной добротности в работе [8] значение теплопроводности бралось из литературных данных, однако ее анизотропия не учитывалась. Не учитывались также отличие оптимального угла от 45° и анизотропия электропроводности. Однако, если считать, как это делалось в работе [8], что кристалл вырезан под углом 45° , и, кроме того, что

теплопроводность является изотропной и равняется $1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, то расчетное значение анизотропной добротности при $n_0 = 2.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ равняется $5.85 \cdot 10^{-8} \text{ К}^{-1}$. Итак, окончательно следует считать, что расхождение между теорией и экспериментом объясняется, во-первых, различием между истинными и модельными эффективными массами электронов и дырок, а во-вторых, более резкой, нежели модельная, зависимостью подвижности носителей заряда в сплавах $Zn_xCd_{1-x}Sb$ от содержания цинка.

Выводы

1. Установлено, что наибольшая разность компонент тензора термоЭДС и анизотропной добротности при наличии двух типов носителей заряда с разными знаками достигается тогда, когда материал находится в области собственной проводимости, будучи полностью компенсированным.
2. Наиболее выгодной с точки зрения достижения максимального значения анизотропной добротности монокристаллического сплава $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ является плоскость «2, 3», а угол вырезания кристалла составляет $34^{\circ} 05'$.
3. Экспериментально наблюдаемые значения разности компонент тензора термоЭДС являются меньшими их экстремальных значений потому, что исследуемые сплавы не являются полностью компенсированными, а имеют дырочную проводимость даже при 400 К. При этом концентрация дырок в этих сплавах существенным образом зависит от интенсивности поглощения цинком кислорода из воздуха, которая резко возрастает с увеличением температуры.

Литература

1. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л. И. Анатычук. – Киев: Справочник, 1979. – 768 с. – (Наукова думка).
2. Анатычук Л. И. Вихревые термоэлектрические токи и возможности их практического использования / Л. И. Анатычук. – Львов: Автореф. дисс. д.ф.-м.н, 1973. – 28 с.
3. Снарский А. А. Анизотропные термоэлементы / А. А. Снарский, А. А. Ашеулов, А. М. Пальти. // ФТП. – 1997. – №11. – С. 1281–1297.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – Москва: Наука, 1978. – 792 с.
5. Гольцман Б. М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы / Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов. – Москва: Наука, 1972. – 320 с.
6. Глухов К. Е. Анизотропия физических параметров в твердых растворах CdSb-ZnSb / К. Е. Глухов, М. Шнайдер, Л. Ю. Хархалис. // Термоэлектричество. – 2010. – №2. – С. 48–60.
7. Горский П. В. Решоточная теплопроводность термоэлектрических материалов на основе Zn-Cd-Sb / П. В. Горский. // Термоэлектричество. – 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. Солейчук. // ФТП. – 1973. – №10. – С. 1281–1297.
9. Physical properties of thermoelectric zinc antimonide using first-principle calculations / [P. Jund, R. Viennois, X. Tao та ін.]. // Phys. Rev. B. – №85. – С. 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. – 2014. – С. 1–7.
11. Theoretical and experimental search for ZnSb-based thermoelectric materials / [K. Niedziolka, R. Pothin, F. Rouessac та ін.]. // Journal of electronic materials. – 2014. – №26.

Поступила в редакцию 03.10.2017

P.V. Gorskiy, *Doctor Phys.-math. science*Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1,
Nauky str, Chernivtsi, 58029, Ukraine; e-mail: *anatyach@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 $2.45 \cdot 10^{-8}$, $2.3 \cdot 10^{-7}$ 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. Anatyuchuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskie usroistva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Anatyuchuk L.I. (1973). *Vikhrevyie termoelektricheskie toki i vozmozhnosti ikh prakticheskogo 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 tverdogo tela [Introduction to solid state physics]*. Moscow: Nauka [in Russian].
5. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskie materialy na osnove 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). Anisotropiia fizychnykh parametriv u tverdykh rozchynakh $CdSb-ZnSb$ [Anisotropy of physical parameters in CdSb-ZnSb solid solutions]. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 2, 48 – 60 [in Ukrainian].
7. Gorskyi P.V. (2016). Hratkova teploprovodnist termoelektrychnykh materialiv na osnovi $Zn-Cd-Sb$ [Lattice thermal conductivity of thermoelectric materials based on $Zn-Cd-Sb$]. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 2, 48 – 60 [in Ukrainian].
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.
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.

Submitted 03.10.2017