

УДК 537



Горский П.В.

Горский П.В. докт. физ.-мат. наук

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина,
e-mail: anatysh@gmail.com

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Zn-Cd-Sb НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ

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 Грюнайтцена, 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.

Введение

Термоэлектрические материалы на основе порошков в сравнении с монокристаллическими материалами имеют то технологическое преимущество, что термоэлектрические ветви из таких материалов можно изготавливать методами горячего прессования, экструзии или электроскрепового плазменного спекания (SPS), придавая им любую форму, диктуемую конструкцией конкретного термоэлектрического устройства. Кроме того, применение таких материалов вместо монокристаллов позволяет автоматизировать и даже роботизировать технологический процесс изготовления изделий, а также обеспечить их необходимую механическую прочность, особенно в случае уменьшения размеров. Такие материалы можно изготавливать путем размалывания поликристаллических слитков до нужной крупности [1]. Однако в этом случае возникает вопрос о влиянии структуры материала на его

термоэлектрическую эффективность, и, следовательно, на выходные характеристики готовых устройств, например, термоэлектрических генераторов. Теоретическое исследование такого влияния на материалы системы Zn-Cd-Sb на примере антимонида цинка является целью данной статьи.

Расчет термоэлектрической эффективности материалов системы Zn-Cd-Sb на основе порошков и обсуждение его результатов

Данный расчет мы проведем на основе подходов, разработанных в работах [2, 3] с использованием результатов работы [4]. Для расчетов термоэлектрической эффективности ZT материалов на основе порошков нам необходимо знать связь термоэлектрических характеристик этих материалов, а именно термоЭДС, электропроводности и теплопроводности со средним радиусом частиц порошка. Для получения такой связи при расчетах указанных характеристик необходимо принять во внимание не только механизмы рассеяния носителей заряда и фононов, присущие монокристаллу, но и дополнительное рассеяние на границах частичек порошка. Это рассеяние становится существенным, если средний радиус частичек порошка становится сопоставимым с длинами свободного пробега носителей заряда и фононов, присущими монокристаллу.

Начнем с вычисления термоЭДС. Как показывают предыдущие теоретические работы и экспериментальные данные [5, 6], корректно считать, что рассеяние носителей заряда в материалах системы Zn-Cd-Sb в актуальной для практического применения области температур происходит с независимым от энергии сечением. Поэтому для материалов с параболическим зонным спектром соответствующий показатель рассеяния $r = -0.5$. Из этого следует, что термоЭДС материала не зависит от среднего радиуса частичек порошка, и, следовательно, равна:

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

где k_B – постоянная Больцмана; e – заряд электрона; η – приведенный химический потенциал; $F_m(\eta)$ – интеграл Ферми, который определяется следующим образом:

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

Приведенный химический потенциал определяется из уравнения:

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

где N_v – число эквивалентных долин; m^* – эффективная масса носителей заряда, которую мы в случае порошка считаем изотропной; T – абсолютная температура; h – постоянная Планка; n_0 – объемная концентрация носителей заряда, которую мы считаем равной концентрации однозарядных легирующих примесей.

Электропроводность определяется, исходя из общей формулы:

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

При этом подвижность носителей заряда с учетом их рассеяния на границах частичек порошка определяется из соотношения:

$$b = \frac{e l F_0(\eta)}{2\sqrt{m^* k_B T} F_{1/2}(\eta)} \int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l) y^2 \sqrt{y^2 - 2zy + 1}}{(r/l) \sqrt{y^2 - 2zy + 1} + 1} dz dy, \quad (5)$$

где l – зависящая от температуры и концентрации примесей, а, следовательно, и носителей заряда, длина свободного пробега носителей заряда, присущая монокристаллу; r – средний радиус частиц порошка, которые мы считаем сферическими. Поэтому часть теплопроводности материала, связанная со свободными носителями заряда, определяется так:

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

где L – число Лоренца, которое равно:

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

В соответствии с подходом, изложенным в работе [4], длина свободного пробега носителей заряда в нанометрах в зависимости от температуры и концентрации носителей заряда определяется следующим полуэмпирическим соотношением:

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

где n_0 – объемная концентрация носителей заряда в см^{-3} .

Решеточная теплопроводность при учете рассеяния носителей заряда на границах частиц порошка определяется следующим образом:

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

где $k_l^* = 16\gamma^2 k_B^5 T T_D^4 r / (3\pi\rho v_l^6 \hbar^4)$; $k_t^* = 16\gamma^2 k_B^5 T T_D^4 r / (3\pi\rho v_t^6 \hbar^4)$; T_D – температура Дебая; γ – усредненный по направлениям параметр Грюнайна; ρ – плотность кристалла; $\theta = T/T_D$; v_l и v_t – соответственно усредненные по направлениям скорости распространения продольных и поперечных звуковых волн. При этом частотные полиномы $Q_l(x)$ и $Q_t(x)$ определяются так:

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

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

В итоге термоэлектрическая эффективность ZT материала определяется так:

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

Результаты расчетов, выполненных в соответствии с соотношениями (1–12) для порошков антимонида цинка с радиусом частичек 0.1 – 50 мкм, приведены на рис. 1 – 4.

В процессе расчетов использовались такие усредненные по направлениям значения параметров монокристаллического антимонида цинка: $m^* = 0.343m_0$; $N_v = 2$; $T_D = 225$ К; $\rho = 6380$ кг/м³; $v_l = 3890$ м/с; $v_t = 2222$ м/с; $\gamma = 1.08$; $\mu = 4.925$ [5 – 8, 9].

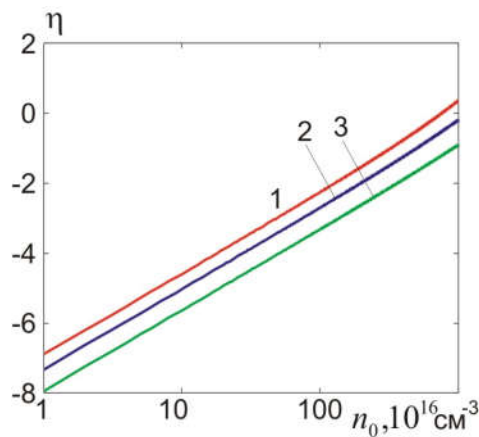


Рис. 1. Концентрационные зависимости химического потенциала газа носителей заряда при температурах: 1 – 300 К; 2 – 400 К; 3 – 600 К.

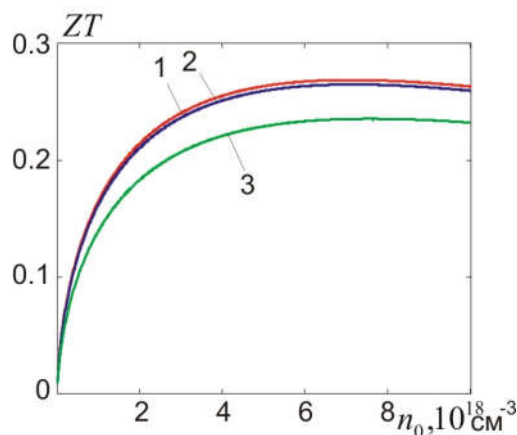


Рис. 2. Концентрационные зависимости термоэлектрической эффективности антимонида цинка при температуре 300 К для частичек порошка радиусом: 1 – 50 мкм; 2 – 1 мкм; 3 – 0.1 мкм.

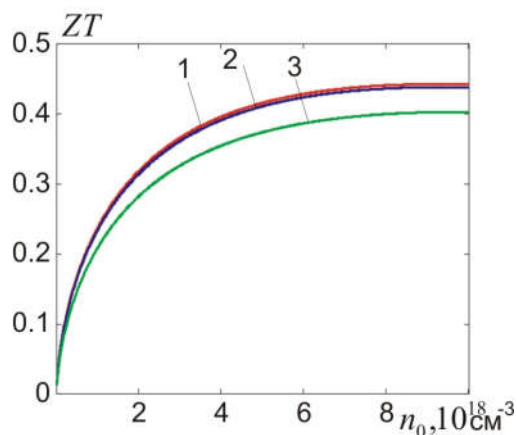


Рис. 3. Концентрационные зависимости термоэлектрической эффективности антимонида цинка при температуре 400К для частичек порошка радиусом:

1 – 50 мкм; 2 – 1 мкм; 3 – 0.1 мкм.

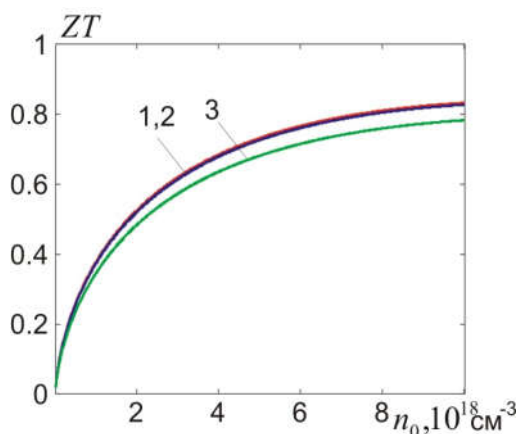


Рис. 4. Концентрационные зависимости термоэлектрической эффективности антимонида цинка при температуре 600К для частичек порошка радиусом:

1 – 50 мкм; 2 – 1 мкм; 3 – 0.1 мкм.

Из рисунков, во-первых, видно, что в исследованном интервале концентраций газ носителей заряда является невырожденным или слабо вырожденным. Во-вторых, видно, что изменение радиуса частичек порошка в диапазоне (1 ÷ 50) мкм или диаметра в диапазоне (2 ÷ 100) мкм практически не изменяет термоэлектрической эффективности материала. И лишь переход к субмикронным частицам радиусом 0.1 мкм или диаметром 0.2 мкм снижает термоэлектрическую эффективность материала. Это снижение имеет место главным образом потому, что коэффициент переброса μ , определяющий конечную решеточную теплопроводность материалов системы Zn-Cd-Sb, существенно больше единицы, а в этих материалах именно решеточная теплопроводность является определяющей.

Кроме того, видно, что при температурах 300 и 400 К в исследованном интервале концентраций носителей заряда существуют максимумы термоэлектрической эффективности материалов, а при температуре 600 К максимальные значения термоэлектрической эффективности материалов достигаются в конце интервала.

Что же касается конкретных числовых значений максимальной термоэлектрической эффективности материалов системы Zn-Cd-Sb на основе порошков, то в рассмотренном случае

антимонида цинка при радиусе частиц порошка, равном, например, 50 мкм, эти значения при температурах 300, 400 и 600 К составляют 0.268, 0.443 и 0.832 соответственно и достигаются при концентрациях носителей заряда, равных $(6.1 \div 8.2) \cdot 10^{18}$, $9 \cdot 10^{18}$ и 10^{19} см^{-3} соответственно. Этот результат не только качественно, но и количественно согласуется с экспериментальными данными [1].

Выводы

1. Переход от монокристаллов системы Zn-Cd-Sb к соответствующим материалам на основе порошков с диаметром частичек ($2 \div 100$) мкм практически не изменяет термоэлектрической эффективности материалов.
2. Снижение термоэлектрической эффективности материалов системы Zn-Cd-Sb при переходе от монокристаллов к порошкам с диаметром частичек меньшим 2 мкм обусловлено главным образом тем, что коэффициент переброса, отвечающий за рассеяния фононов друг на друге при высоких температурах, и, следовательно, формирующий конечное значение решеточной теплопроводности, в указанных материалах существенно больше единицы.
3. Максимальные значения термоэлектрической эффективности ZT порошковых материалов на основе антимонида цинка с диаметром частичек порошка 100 мкм в интервале концентраций носителей заряда ($10^{16} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$) при температурах 300, 400 и 600 К составляют 0.268, 0.443 и 0.832 соответственно, что согласуется с экспериментальными данными.

Литература

1. М. И. Федоров, Л. В. Прокофьева, Ю. И. Равич Термоэлектрическая эффективность интерметаллида ZnSb / [М. И. Федоров, Л. В. Прокофьева, Ю. И. Равич и др.]. // ФТП. – 2014. – №4. – С. 448–453.
2. Горский П. В. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента / П. В. Горский, В. П. Михальченко. // Термоэлектричество. – 2013. – №1. – С. 19–27.
3. Горский П. В. Об электропроводности контактирующих частиц термоэлектрического материала / П. В. Горский, В. П. Михальченко. // Термоэлектричество. – 2013. – №2. – С. 13–19.
4. Горский П. В. Оптимизация материалов на основе антимонида цинка для термопарных термоэлементов / П. В. Горский. // Термоэлектричество. – 2017. – №4. – С. 13–19.
5. Полупроводниковые соединения $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$ / В. Б.Лазарев, В. Я. Шевченко, Я. Х. Гринберг, В. В. Соболев. – Москва: Наука, 1978. – 256 с.
6. Mlnarikova L. The transport phenomena of pure and doped p-type ZnSb / L. Mlnarikova, A. Triska, L. Storac. // Czech. J. Phys. – 1970. – С. 63–72.
7. Бокий Г. Б. Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ / Г. Б. Бокий, И. П. Воронина, Г. Г. Дворянкина. – Москва: Изд-во стандартов, 1973. – 208 с.
8. Михальченко В. П. Рентген-дифрактометрические и акустические исследования некоторых ангармонических эффектов в кристаллах / В. П. Михальченко. – Черновцы: Дисс. д.ф.-м.н, 1976. – 314 с.
9. Горский П. В. Решеточная теплопроводность термоэлектрических материалов на основе Zn-Cd-Sb / П. В. Горский. // Термоэлектричество. – 2016. – №5. – С. 13–19.

Поступила в редакцию: 19.12.2017

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

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

**THE THERMOELECTRIC FIGURE OF MERIT OF
POWDER-BASED THERMOELECTRIC MATERIALS
OF THE Zn-Cd-Sb SYSTEM**

References

1. Fedorov M.I., Prokofieva L.V., Ravich Yu.I., Konstantinov P.P., Pshenai-Severin D.A., Shabaldin A.A. (2014). Termoelektricheskaia 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 и акустические исследования некоторых ангармонических 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