УДК 537.32

Горський П.В., *док. фіз.-мат. наук* [1,2]

[1]Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;
[2]Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна
e-mail: gena.grim@gmail.com

Горський П.В.

ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ ГРАТКОВОЇ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО ТЕЛУРИДУ ВІСМУТУ

В ізотропному наближенні враховано вплив реальної густини фононних станів на граткову теплопровідність монокристалічного телуриду вісмуту у рамках двох модельних підходів. Спочатку задачу розглянуто у ізотропному наближенні, а потім наближено враховано шарувату структуру та анізотропію. Показано, що реальна густина фононних станів майже не змінює температурної залежності граткової теплопровідності телуриду вісмуту як в площині шарів(спайності) так і перпендикулярно до неї порівняно з Дебаївською густиною фононних станів. Ця слабкість пояснюється тим, що зумовлена безпосередньо густиною фононних станів зміна диференціального теплоємнісного внеску у теплопровідність компенсується впливом цієї щільності на розсіювання, який зумовлений нелінійною залежністю хвильового вектора від частоти, відмінністю групової швидкості звуку від фазової та істотним зростанням коефіцієнта перекидання. Отримані результати перебувають не лише у якісній, а й у задовільній кількісній згоді з теоретичними дослідженнями попередніх авторів та експериментом. Це дозволяє сподіватись, що реальна густина фононних станів не справлятиме істотного впливу на термомеханічні деформації термоелектричних гілок у порівнянні з Дебаївською густиною фононних станів.

Ключові слова: циклічна стійкість термоелементів, надійність термоелектричних гілок, термомеханічні напруги, теплопровідність, реальна і Дебаївська щільності фононних станів, нормальні процеси, процеси перекидання.

В основному зусилля матеріалознавців і на сьогодні спрямовано на підвищення термоелектричної добротності і ефективності термоелектричних матеріалів. При цьому одним з основних шляхів такого підвищення вважається зниження теплопровідності, зокрема її граткової складової. Але такий шлях перебуває у певній суперечності з міркуваннями механічної надійності термоелектричних матеріалів. Цю суперечність можна пояснити на основі фізичної моделі, зображеної на рис. 1.

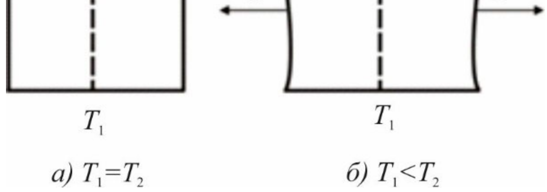


Рис. 1. Фізична модель температурної деформації термоелектричної гілки.

Якщо градієнт температури відсутній, то термомеханічних напружень не виникає. Але за наявності градієнта температури напружень не виникає лише тоді, коли термоелектрична гілка розширюється вільно. Але в реальності вона прикріплена торцевими гранями до антидифузійного шару, комутації і керамічних пластин. Якщо закріплення є абсолютно жорстким, то у відповідності з узагальненим законом Гука [1] виникає згинальне напруження, яке дорівнює:

$$\sigma = \frac{E\alpha_T \Delta T}{1-\nu} \ , \tag{1}$$

де E, α_T, ν – відповідно модуль Юнга, коефіцієнт лінійного розширення та коефіцієнт Пуассона термоелектричного матеріалу, ΔT – перепад температури на гілці. Це згинальне напруження не повинно перевищувати міцності кристалу на розтріскування σ_f [2]. З іншого боку за одного і того самого теплового потоку перепад температури тим менший, чим більша теплопровідність κ Тому вводять так званий критерій опору термоудару [2], який дорівнює:

$$R = \frac{E\alpha_T}{(1 - \nu)\kappa\sigma_f} \, . \tag{2}$$

Вважається, що він повинен бути якомога меншим. З іншого боку висока добротність термоелектричного матеріалу передбачає низьке значення κ, тобто високе значення R. Цим і пояснюється згадана на початку статті суперечність, яка і обумовлює актуальність і саму постановку даного дослідження, тому що виникає завдання пошуку шляхів досягнення безпечного «компромісного» значення κ. З цього випливають об’єкт і предмет дослідження.

Об’єктом дослідження є монокристалічний телурид вісмуту. Предметом дослідження є вплив реальної щільності фононних станів та анізотропії фононного спектру на його граткову теплопровідність.

Результати дослідження та їх обговорення

У даній роботі це дослідження проведене для монокристалічного телуриду вісмуту, причому при розрахунку граткової теплопровідності враховувався вплив на неї нормального розсіювання і розсіювання з перекиданням фононів одного на одному. Останнє важливе, тому що саме воно забезпечує скінчене значення теплопровідності. В разі суто нормального розсіювання зберігається сумарна енергія і сумарний квазіімпульс кожної трійки фононів, а отже, і імпульс фононної підсистеми кристалу в цілому. Таким чином, має місце своєрідна «надтеплопровідність», яка до певної міри аналогічна надпровідності, і, отже, граткова теплопровідність буде безмежною, якщо немає інших механізмів розсіювання фононів. За наявності процесів перекидання енергія зберігається, а квазіімпульс зберігається, як прийнято говорити, з точністю до вектора оберненої гратки. Але саме поняття оберненої гратки має зміст лише при врахуванні атомної структури матерії. В «істинно» суцільному середовищі фононна теплопровідність повинна бути безмежною, якщо немає інших механізмів розсіювання фононів.

У статті [3] наведено загальні формули для теплопровідності кристалічної гратки у випадку, коли закон дисперсії акустичних фононів є лінійним, а ізочастотна поверхня фононів – сферою, і, отже густина фононних станів описується моделлю Дебая, тобто є квадратичною функцією частоти. При цьому їх виведено для простої кубічної гратки з одним атомом у елементарній комірці. Нам необхідно модифікувати ці формули для випадку довільної структури кристалічної гратки, довільного енергетичного спектру фононів, і отже, довільної частотної залежності щільності фононних станів. При цьому, маючи інформацію не про фононний спектр в цілому, а лише про частотну залежність щільності фононних станів, ми можемо зробити це у ізотропному наближенні. Це наближення попри анізотропію кристалу телуриду вісмуту доволі часто використовується при розрахунках його термоелектричних характеристик. Ми вимушені робити так ще й тому, що відповідність між фононним спектром кристалу і густиною фононних станів, яка йому відповідає, не є взаємно однозначною. Це означає що, знаючи фононний спектр кристалу, завжди можна знайти відповідну йому густина фононних станів. А от однозначно здійснити обернену операцію в загальному випадку неможливо. Але її можливо здійснити в ізотропному випадку, коли ізочастотна поверхня є сферою.

Отже, модифікацію відповідних формул почнемо з відновлення енергетичного спектру за його густиною станів. В ізотропному випадку з вимоги збереження кількості фононних станів випливає така формула для радіусу ізочастотної поверхні, яка відповідає частоті ω:

$$k_0\left(\omega\right)=\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}\int_0^x g_{ph}\left(\omega\right)d\omega}\,. \tag{3}$$

У так званому нормованому вигляді дане співвідношення можна подати так:

$$K\left(x\right)=\sqrt[3]{3\int_0^x f\left(y\right)dy}\,, \tag{4}$$

де x – частота фононів, нормована на їх максимальну частоту, $f\left(x\right)$ – густина фононних станів, нормована на її максимальне значення у відповідності з моделлю Дебая, $K\left(x\right)$ – квазіімпульс фонона, нормований на його значення, яке відповідає максимальній частоті фонона у відповідності з моделлю Дебая. Окрім того врахуємо, що як у загальній формулі для граткової теплопровідності, так і в наведених у статті [3] формулах для ймовірностей нормального розсіювання фононів і їх розсіювання з перекиданням фігурують не лише частота і хвильовий вектор фононів, але й швидкість звуку у кристалі, яка, вочевидь, є груповою швидкістю. З іншого боку прямим чином з пружними константами кристалу пов'язана не групова, а фазова швидкість звуку. Тому нам потрібна ще нормована на фазову швидкість звуку у моделі Дебая групова швидкість звуку для реального фононного спектру. Зі співвідношення (4) неважко отримати наступний вираз для нормованої групової швидкості звуку:

$$v_g\left(x\right)=\frac{f\left(x\right)}{K^2\left(x\right)}\,. \tag{5}$$

Враховуючи сказане вище і модифікуючи відповідним чином відомі з [3] формули для ймовірностей нормального розсіювання фононів і їх розсіювання з перекиданням, отримаємо наступну формулу для теплопровідності монокристалу з реальним фононним спектром в ізотропному наближенні:

$$\kappa_l=\frac{3h^2\rho s^4\omega_{\max}}{16\gamma^2k^2T^3}\int_0^1\frac{f^2\left(x\right)x^2\exp\left(x/\theta\right)}{K^2\left(x\right)\left[\exp\left(x/\theta\right)-1\right]^2}\left(\frac{1}{Q_l\left(x\right)}+\frac{2}{Q_t\left(x\right)}\right)dx\,, \tag{6}$$

де $\rho, s, \omega_{\max}, \gamma, T$ – відповідно густина кристалу, фазова швидкість звуку, максимальна частота фононів, параметр Грюнайзена і температура, $\theta = T/T_D$, T_D – температура Дебая, решту позначень пояснено вище, або вони є загальноприйнятими. Окрім того:

$$Q_l(x) = f(x)K^2(x) + \mu \frac{x^2}{K(x)}, \tag{7}$$

$$Q_t(x) = 3.125\theta^3 \frac{f^4(x)}{K^7(x)} + \mu \frac{x^2}{K(x)}, \tag{8}$$

μ– коефіцієнт перекидання, який підбирається так, щоб теорія співпадала з експериментом, оскільки його теоретична оцінка, зроблена лише для простої кубічної гратки з одним атомом в елементарній комірці, придатна навіть не для всіх речовин з такою graткою. Підбирали даний коефіцієнт і автори праці [4]. При цьому вирази (7) і (8) описують притаманне монокристалічному матеріалові розсіювання відповідно поздовжніх і поперечних фононів одного на одному внаслідок ангармонізму теплових коливань гратки, причому члени у них, які не містять коефіцієнту перекидання, описують нормальні процеси. Вони впливають на загальну теплопровідність внаслідок перенормування часу між зіткненнями фононів.

У моделі Дебая формула (6) набуде вигляду:

$$\kappa_l = \frac{3h^2\rho s^4\omega_{\max}}{16\gamma^2k^2T^3}\int_0^1 \frac{x^4\exp(x/\theta)}{\left[\exp(x/\theta)-1\right]^2}\left(\frac{1}{x^4+\mu x}+\frac{2}{\left(3.125\theta^3+\mu\right)x}\right)dx \tag{9}$$

Реальну [5] і Дебаївську щільності фононних станів для телуриду вісмуту та відповідні до них залежності хвильового вектора від частоти у відповідності з (4) наведено на рис. 1.

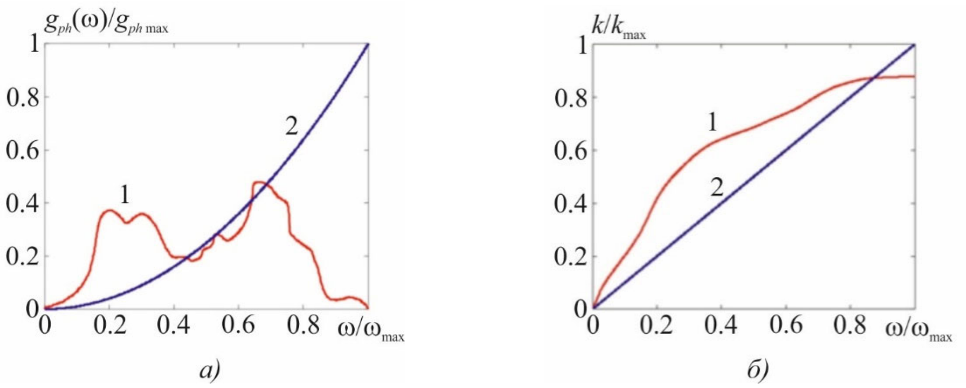


Рис. 1. а) реальна (крива 1) і Дебаївська (крива 2) густини фононних станів у телуриді вісмуту; б) відповідні їм залежності хвильового вектора від частоти

Але виникає ще питання про те, яка саме фазова швидкість звуку повинна фігурувати у формулах (4) і (7). Відповідь на це питання наступна. Оскільки температура Дебая експериментально визначається на основі калориметричних вимірювань і є скаляром, то і в якості фазової швидкості звуку повинна фігурувати швидкість, яку має певний зміст назвати калориметричною. Вона не обов’язково повинна бути пов’язана якимось однозначним співвідношенням з пружними сталими кристалу, але повинна бути однозначно пов’язана з кількістю фононних станів у моделі Дебая. Встановимо цей зв'язок для телуриду вісмуту.

Якщо калориметрична температура Дебая дорівнює T_D, то $\omega_{\max} = 2\pi k T_D / h$, і, отже радіус сфери Дебая дорівнює

$$k_D = \frac{2\pi k T_D}{hs}. \tag{10}$$

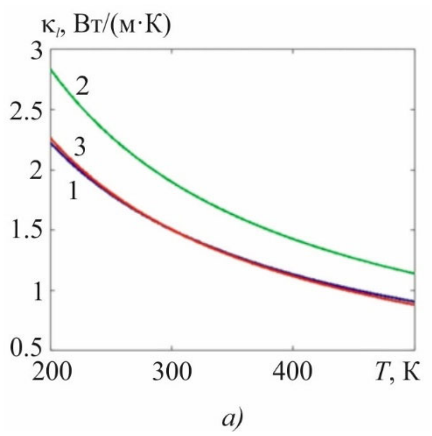
Тоді об'єм цієї сфери повинен дорівнювати кількості фононних станів у одиниці об'єму кристалу. А ця кількість – це кількість степенів вільності на одиницю об'єму кристалу. Враховуючи ту обставину, що молекула телуриду вісмуту складається з п'яти атомів, на неї припадає 6 степенів вільності. Таким чином, отримуємо наступне співвідношення для визначення s:

$$\frac{4}{3}\left(\frac{2\pi k T_D}{hs}\right)^3 = \frac{6 N_A \rho}{M}, \tag{11}$$

де M – молекулярна маса телуриду вісмуту, інші позначення пояснено вище, або вони є загальноприйнятими. Тому

$$s = \frac{2\pi k T_D}{h} \sqrt[3]{\frac{M}{4.5 N_A \rho}}. \tag{12}$$

Відповідні до двох розглянутих моделей температурні залежності граткової теплопровідності телуриду вісмуту у площинах спайності і перпендикулярно до них наведено на рис. 2.



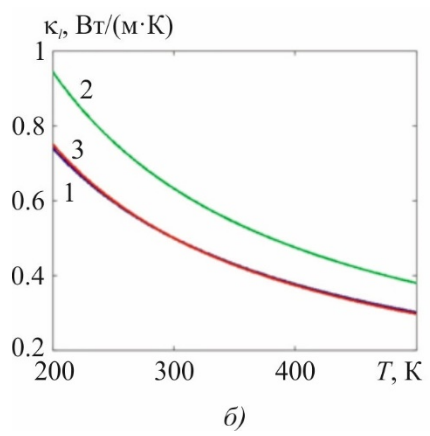


Рис. 2. Температурні залежності граткової теплопровідності в ізотропному наближенні:
а) у площинах спайності, б) перпендикулярно до них:
1 – у моделі Дебая; 2 – для реального фононного спектру з урахуванням
його впливу лише на теплоємнісний диференціальний внесок у теплопровідність;
3 – для реального фононного спектру з урахуванням його впливу як на теплоємнісний
диференціальний внесок так і на розсіювання фононів одного на одному
за рахунок ангармонізму теплових коливань гратки.

З рисунка видно, що для обох моделей щільності фононних станів, одна з яких, а саме зображена кривою 1 на рис. 2, визначалась експериментально, теплопровідності як у площинах спайності, так і перпендикулярно до них в усьому дослідженому інтервалі температур слабко відрізняються між собою, хоч у моделі Дебая за низьких температур обидві компоненти тензору теплопровідності дещо менші, а за високих – дещо більші, ніж для реального фононного спектру. Але ці відмінності настільки незначні, що не можуть справити істотного впливу на термомеханічні напруги у термоелектричних гілках. На перший погляд такі незначні відмінності можуть видатись незрозумілими. Але слід мати на увазі, що відмінність у диференціальних теплоємнісних внесках у теплопровідність для зазначених моделей компенсується відмінністю у проявах розсіювання фононів одного на одному, яка зумовлена: 1) нелінійним зв'язком між частотою і хвильовим вектором для реальної моделі щільності фононних станів; 2) відмінністю групової швидкості звуку від фазової для реальної моделі щільності фононних станів; 3) відмінністю коефіцієнтів перекидання у реальній і Дебаївській моделях щільності фононних станів. Це видно з порівняння кривих 1 і 3 з кривою 2 на кожному з рисунків. З іншого боку, якби реальна густина фононних станів впливала лише на теплоємнісний диференціальний внесок у теплопровідність, то теплопровідність була б приблизно у 1.27 – 1.5 рази більшою, ніж у моделі Дебая. А це дозволяло б сподіватись на певне зниження термомеханічних напружень у термоелектричних гілках, хоч і за рахунок деякої втрати термоелектричної добротності і ефективності матеріалу.

Зауважимо, що при побудові графіків ми використали такі значення параметрів Bi_2Te_3: $\rho = 7850$ кг/м^3, $M = 801$, $T_D = 155$ К, $\gamma = 1.4$. Анізотропія теплопровідності за 300 К приймалась рівною 3 [6] і для обох моделей щільності фононних станів враховувалась виключно через анізотропію коефіцієнта перекидання.

Торкаючись більш повного співставлення результатів наших розрахунків з експериментом, зазначимо, що отримане нами розрахункове значення теплопровідності телуриду вісмуту за 200 К відрізняється від експериментального, яке у відповідності з даними [6, 7] складає 2.1 Вт/(м·К), приблизно на 5.7% у бік збільшення, що можна вважати задовільним. Однак з цього приводу слушно зробити таке зауваження. Прямої експериментальної методики відокремлення граткової частини теплопровідності від теплопровідності, зумовленої вільними носіями заряду, не існує. Тому це відокремлення виконується суто розрахунковим шляхом на підставі певних припущень про зонний спектр матеріалу та механізми розсіювання вільних носіїв заряду в ньому. Аналізом достовірності такого роду припущень, зроблених у праці [7], ми не займались.

Висновки

1. В ізотропному наближенні показано, що реальна густина фононних станів у порівнянні з Дебаївською слабко впливає на граткову теплопровідність монокристалічного телуриду вісмуту в інтервалі температур між 200 і 500 К як у площинах спайності так і перпендикулярно до них. Малі відмінності між Дебаївською і реальною густина фононних станів з точки зору їх впливу на теплопровідність можна пояснити тим, що зумовлені розглянутими густина фононних станів відмінності у диференціальних густина внесках у теплопровідність компенсуються відмінностями у групових швидкостях звуку та характеристиках зумовленого ангармонізмом теплових коливань гратки розсіювання фононів одного на одному, як нормального так і з перекиданням.
2. Параметр перекидання є анізотропним і залежить від вигляду щільності фононних станів, але не залежить від температури.
3. При розрахунках теплопровідності повинна братись до уваги фазова швидкість звуку, яка визначається через температуру Дебая і число степенів вільності фононної підсистеми.

4. Відмінності у густина фононних станів між реальною і Дебаївською моделями не можуть призвести до істотних відмінностей очікуваних значень термомеханічних напружень у термоелектричних гілках.
5. Результати розрахунків знаходяться не лише у якісній, але й у задовільній кількісній згоді з експериментальними даними.

Література

1. Писаренко Г.С. Опір матеріалів. / Г.С. Писаренко, О.Л. Квітка, Г.С. Уманський. – К.: Вища школа, 2004, 655 с.
2. Kim H.S. (2016). Engineering thermal conductivity for balancing between reliability and performance of bulk thermoelectric generators. *Advanced Functional Materials*, 26, 3678 – 3686.
3. Klemens P.D. (1958). *Thermal conductivity and lattice vibrational modes. In: Solid state physics. Vol. 7*. New York: Academic Press Inc., Publishers.
4. Da Silva L.W. (2004). Micro-thermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 47, 2417 – 2435. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2003.11.024
5. Rauh H., Geick R., Kohler H. et al (1981). Generalized phonon density of states of the layer compounds Bi_2Se_3, Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 and $Bi_2(Te_{0.5}Se_{0.5})_3$, $(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2Te_3$. *Sol. St. Phys.*, 14, 2705 – 2712.
6. Anatychuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. T. 2. Termoelektricheskiie preobrazovatelu energii [Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectric energy converters].* Kyiv, Chernivtsi: Naukova Dumka.
7. Goldsmid H.J. (1958). Heat conduction of bismuth telluride. *Proc. Phys. Soc. (London),* 72, 17 – 26. http://iopscience.iop.org/0370-1328/72/1/304.

Надійшла до редакції: 04.01.2023.

Gorskyi P.V., *DSc. (Phys-Math)*[1,2]

[1]Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1 Nauky str.,
Chernivtsi, 58029, Ukraine,
[2]Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskyi str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine
e-mail: gena.grim@gmail.com

THEORETICAL MODELS OF LATTICE THERMAL CONDUCTIVITY OF SINGLE-CRYSTAL BISMUTH TELLURIDE

In the isotropic approximation, the effect of the real density of phonon states on the lattice thermal conductivity of single-crystal bismuth telluride is taken into account within the framework of two model approaches. First, the problem is considered in the isotropic approximation, and then the layered structure and anisotropy are roughly taken into account. It is shown that the real density of phonon states almost does not change the temperature dependence of the lattice thermal conductivity of bismuth telluride both in the plane of the layers (cleavage) and perpendicular to it compared to the Debye density of phonon states. This weakness is explained by the fact that the change in the differential heat capacity contribution to thermal conductivity caused directly by the density of phonon states is compensated by the effect of this density on scattering, which is caused

by the nonlinear dependence of the wave vector on the frequency, the difference between the group velocity of sound and the phase velocity, and a significant increase in the Umklapp coefficient. The obtained results are not only in qualitative, but also in satisfactory quantitative agreement with the theoretical studies of previous authors and the experiment. This allows us to hope that the real density of phonon states will not have a significant effect on the thermomechanical deformations of thermoelectric legs in comparison with the Debye density of phonon states.
Key words: cyclic stability of thermoelements, reliability of thermoelectric legs, thermomechanical stresses, thermal conductivity, real and Debye densities of phonon states, normal processes, Umklapp processes.

References

1. Pysarenko H.S. (2004). *Opir materialiv [Resistance of materials].* Kyiv; Vyshcha shkola. [in Ukrainian].
2. Kim H.S. (2016). Engineering thermal conductivity for balancing between reliability and performance of bulk thermoelectric generators. *Advanced Functional Materials*, 26, 3678 – 3686.
3. Klemens P.D. (1958). *Thermal conductivity and lattice vibrational modes. In: Solid state physics. Vol. 7*. New York: Academic Press Inc., Publishers.
4. Da Silva L.W. (2004). Micro-thermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 47, 2417 – 2435. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2003.11.024
5. Rauh H., Geick R., Kohler H. et al (1981). Generalized phonon density of states of the layer compounds Bi_2Se_3, Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 and $Bi_2(Te_{0.5}Se_{0.5})_3$, $(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2Te_3$. *Sol. St. Phys*., 14, 2705 – 2712.
6. Anatychuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. T. 2. Termoelektricheskiie preobrazovatelu energii [Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectric energy converters].* Kyiv, Chernivtsi: Naukova Dumka.
7. Goldsmid H.J. (1958). Heat conduction of bismuth telluride. *Proc. Phys. Soc. (London),* 72, 17 – 26. http://iopscience.iop.org/0370-1328/72/1/304.

Subminitted: 04.01.2023.