

Ольга Хшановська¹, Мар'ян Галушак², Остап Матківський¹, Ігор Горічок¹

Аналіз механізмів теплопровідності у твердих розчинах PbSnTe

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна,
ostap.matkivskiy@pnu.edu.ua

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна,

В роботі проведено теоретичний розрахунок коефіцієнта теплопровідності твердих розчинів PbSnTe. Встановлено внесок розсіювання фононів на атомах заміщення на ефект зниження теплопровідності. Визначено склад твердого розчину PbSnTe, що характеризується найнижчими значеннями граткової складової коефіцієнта теплопровідності k_{lat} . Розраховано концентрації власних носіїв заряду у твердих розчинах та показано їх вплив на термоелектричні параметри матеріалу.

Ключові слова: термоелектричні матеріали, тверді розчини, коефіцієнт теплопровідності

Подано до редакції 04.04.2023; прийнято до друку 27.09.2023.

Вступ

Сполуки A^4B^6 – відомі термоелектричні матеріали [1-11]. Покращення їх експлуатаційних параметрів може бути досягнуто шляхом створення твердих розчинів. В першу чергу це призводить до зменшення теплопровідності матеріалу, що позитивно впливає на термоелектричну добротність Z ($Z = S^2\sigma/k$ де S – коефіцієнтом Заєбека, σ і k – електропровідність та коефіцієнт теплопровідності, T – абсолютна температура). Проте, при створенні твердих розчинів змінюються і ряд фундаментальних характеристик матеріалу, зокрема ширина забороненої зони, ефективна маса носіїв та ін. А тому важливим є встановлення впливу кожного з цих факторів на величину k , що дозволить ефективно реалізовувати методику створення твердих розчинів для зменшення теплопровідності базового матеріалу.

Оскільки коефіцієнт теплопровідності провідників можна представити у вигляді суми коефіцієнтів електронної та граткової підсистем ($k = k_{el} + k_{lat}$), то зазвичай розрахунок коефіцієнта теплопровідності k зводиться до двох окремих задач. Розрахунок електронної складової практично завжди оснований на використанні закону Відемана-Франца ($k_{el} = L_0 T \sigma$, де L_0 – число Лоренца). А різні

наближення при розрахунку k_{el} відрізняються врахуванням чи не врахуванням виродження носіїв у матеріалі, використанням спрощених виразів для розрахунку числа Лоренца чи послідовного його розрахунку через інтеграли Фермі, коректним врахування особливостей (параболічності чи непараболічності) енергетичних зон. Важливе значення при цих розрахунках має точність визначення рівня Фермі від якого залежатиме значення розрахованих інтегралів Фермі і власне саме число Лоренца [12].

Розрахунок граткової складової коефіцієнта теплопровідності твердих тіл базується на використанні наближення «фононного газу». При цьому коефіцієнт теплопровідності k_{lat} визначається за формулою отриманою в кінетичній теорії газів, але зміст параметрів, що в неї входять певним чином адаптований: $k_{lat} = 1/3 cvl$ або $k_{lat} = 1/3 cv^2\tau$, тут c – теплоємність одиниці об'єму, v – швидкість фононів, l – довжина вільного пробігу фононів, τ – час релаксації. Розрахунок теплоємності базується на використанні континуального наближення [13]. Таке наближення є справедливим для довгих хвиль. Тобто особливості коротких хвиль ігноруються (або точніше, не виділяється їх роль). Попри таке спрощення теорія досить добре пояснює широкий спектр властивостей кристалів, в тому числі і

високотемпературні, при яких відносна кількість коротких хвиль є великою. При розрахунку k_{lat} передбачається знання певних параметрів: температура Дебая θ , параметр Грюнайзена γ , фазова та групова швидкість звуку v_p , v_g . Результат розрахунку коефіцієнта теплопровідності є чутливим до значення цих величин. І якщо дані щодо θ з різних джерел не суттєво відрізняються, то для γ розкид значень отриманих різними авторами є великим [14]. Наприклад, γ згідно [15] рівна 2.18, а [14] – 1.45, v_s згідно [16] – 1.78 km/s, and [17] – 1.92 km/s. А у роботі [18] показано 6 способів розрахунку швидкості звуку у твердих розчинах, які відповідно, будуть призводити і до відмінних числових значень параметрів, що розраховуються на їх основі.

Через складність розрахунку k_{lat} твердих розчинів, часто аналіз впливу складу розчину на величину k зводиться до послідовного розрахунку електронної складової, а тоді розрахунку граткової складової теплопровідності, шляхом віднімання від експериментальних значень k_{exp} теоретично розрахованої в різних наближеннях k_{el} . Такий підхід зумовлений тим, що при створенні твердих розчинів зі зміною складу змінюється ряд параметрів матеріалу необхідних для розрахунку і числові значення зміни цих величин не завжди відомі з потрібною точністю. Причому, це не лише фундаментальні параметри, як ширина забороненої зони, ефективна маса носіїв та ін., але й зазначені вище температура Дебая, параметр Грюнайзена, фазова та групова швидкість звуку.

У даній роботі проведено розрахунок електронної та граткової теплопровідності твердих розчинів PbSnTe з послідовним аналізом впливу точності визначення перелічених параметрів та деяких модельних припущень на отримані результати. Одне з основних завдань, яке при цьому ставилось, проаналізувати достатність врахування розсіювання фононів на фононах та фононів на атомах заміщення для інтерпретації експериментальних даних $k(T)$ для твердих розчинів PbSnTe. Дана задача зумовлена тим, що в літературі часто обговорюються і інші важливі механізми розсіювання фононів, а також участі оптичних фононів у процесах теплопереносу [18, 19]. Крім того, в роботі, розраховано концентрації власних носіїв заряду у розчинах і обговорено їх вплив на термоелектричну добротність. Знання температури при якій починає домінувати власна провідності є важливим, оскільки вона часто визначає верхню температурну межу ефективного застосування матеріалів.

I. Експеримент

Тверді розчини $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0, 0.25$ та 0.5) для досліджень отримували синтезом у вакуумованих і спеціально очищених кварцових ампулах при температурі 1290 К. Отримані злитки подрібнювали і пресували методом SPS. Однофазність отриманих злиwkів і зразків підтверджена за допомогою рентгенівського дифрактометра. Параметр елементарної комірки досліджуваних матеріалів

відповідав у межах похибки залежності $a(x) = 6.461 - 0.145x$ (А), наведеної в роботі [17]. Вимірювання термоелектричних властивостей проводили за допомогою NETZSCH SBA458 та NETZSCH LFA457. Більш детально методика отримання експериментальних зразків та дослідження їх властивостей описана в роботах [17, 20, 21].

Результати вимірювань представлені на рис. 1. Чисельні значення та якісний хід отриманих температурних залежностей параметрів S , σ , k відповідають літературним даним, зокрема роботі [17]. Зокрема, р-тип провідності спостерігається для чистого PbTe до температури близько 550 К, і n-тип при більш високих температурах. Додавання в розчин олова призводить до того, що матеріал характеризується тільки р-типом провідності у всьому діапазоні температур. Із збільшенням вмісту Sn зростає питома електропровідність зразків і зменшується коефіцієнт Зеебека. Коефіцієнт теплопровідності найменший для складу $x = 0,25$.

II. Розрахунок електронної складової коефіцієнта теплопровідності

Методика розрахунку. Виділення електронної складової теплопровідності здійснюється враховуючи закон Відемана-Франца ($k_{el} = L_0 T \sigma$),

$$k = k_{lat} + k_{el} = k_{lat} + L_0 T \sigma \quad (1)$$

де L_0 це число Лоренца. Для двозонної моделі Кейна число Лоренца L_0 виражається через двопараметричні інтеграли Фермі наступним чином [12]:

$$L_0(\eta, \beta) = \left(\frac{k_0}{e_0} \right)^2 \left[\frac{I_{r+1,2}^2(\eta, \beta)}{I_{r+1,2}^0(\eta, \beta)} - \left(\frac{I_{r+1,2}^1(\eta, \beta)}{I_{r+1,2}^0(\eta, \beta)} \right)^2 \right] \quad (2)$$

де k_0 – постійна Больцмана, e_0 – заряд електрона, r – параметр розсіювання, $\eta = \mu/k_0 T$ – приведена енергія Фермі (μ – енергія Фермі), $\beta = k_0 T/E_g$ є непараболічним параметром, $I_{n,k}^m(\eta, \beta)$ – двопараметричний інтеграл Фермі:

$$I_{n,k}^m(\eta, \beta) = \int_0^\infty \left(-\frac{df}{dx} \right) \frac{x^m (x + \beta x^2)^n dx}{(1 + 2\beta x)^k} \quad (3)$$

Приведену енергію Фермі η визначали підгонкою коефіцієнта Зеебека:

$$S = -\frac{k_0}{e} \left[\frac{I_{r+1,2}^1(\eta, \beta)}{I_{r+1,2}^0(\eta, \beta)} - \eta \right] \quad (4)$$

Тобто, для кожного заданого T , величина μ підбиралась таким чином, щоб розраховане за формулою (4) значення S при заданій температурі співпадало з експериментальним. Важливим етапом розрахунку є визначення параметра розсіювання r . Відомо, що домінуючим механізмом розсіювання

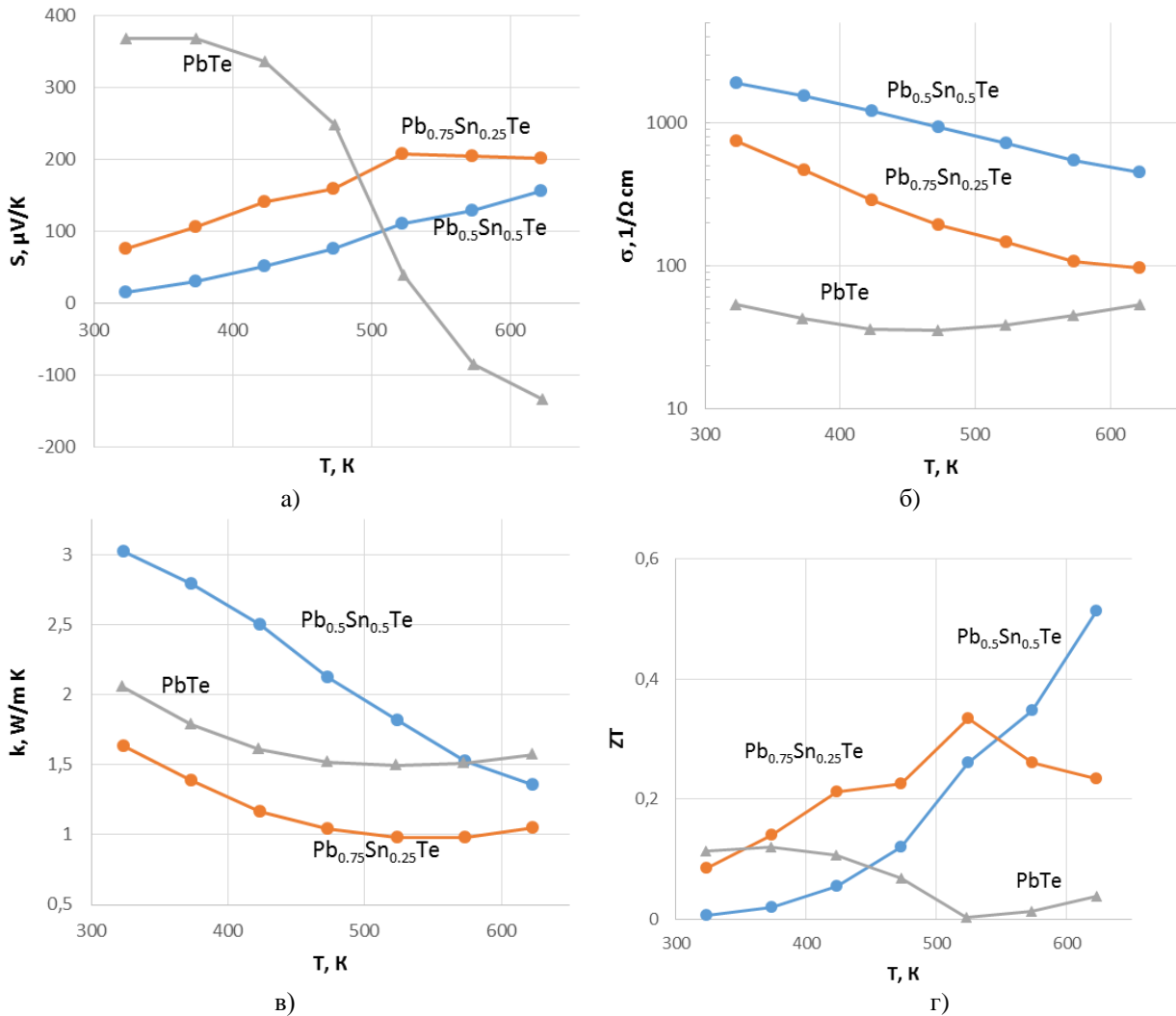


Рис. 1. Температурна залежність коефіцієнта заєбька S (а), електропровідності σ (б), теплопровідності k (в), і параметра ZT (г) зразків $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0, 0.25$ та 0.5).

носіїв заряду у матеріалах A^4B^6 є розсіювання на акустичних фонах, для яких параметр $r = 0$. Якщо провести розрахунок для всіх трьох можливих значень цього параметра ($r = 0, 1, 2$), то лише для випадку $r = 0$ розраховані концентрації носіїв (на основі попередньо розрахованих μ) виходять реалістичними (у діапазоні 10^{18} - 10^{21} cm^{-3}). У випадку $r = 1$ вирахований хімічний потенціал електронів для деяких значень T становить понад 0,3 eV, а при $r = 2$ – понад 1.9 eV, що видається нереальним, і таким чином підтверджує домінування розсіювання носіїв на акустичних фонах.

Результати розрахунку та їх обговорення. Визначені за умови реалізації $r = 0$ значення μ знаходяться в околі стелі валентної зони або нижче (рис. 2). (Для складу $x = 0$ експериментальні точки для ґраткової теплопровідності отримано лише до 450 K, оскільки при вищих температурах необхідно враховувати дві валентні зони, що значно ускладнює розрахунок. В першу чергу мається на увазі розрахунок хімічного потенціалу електронів на основі експериментальних даних $S(T)$. Розрахунок μ проводили в наближенні, що зони непараболічні. Якщо знехтувати непараболічністю валентної зони (для цього достатньо у вище наведених формулах

параметр β вважати рівним нулю), то визначені значення будуть лежати глибше у валентній зоні (рис. 2, б).

Температура інверсії зон, при якій $E_g = 0$ eV, лежить за межами досліджуваного температурного інтервалу, в області більш низьких температур (рис. 2). Проте, в околі температури 320 K для складу $x = 0,5$ E_g становить лише $\approx 0,08$ eV (для $x = 0,25$ – 0,2 eV). І хоча з ростом T це значення збільшуються (приблизно на 0,15 eV), все ж можна очікувати значного впливу власних носіїв на властивості матеріалів таких складів.

На рис. 3 а наведено залежність логарифму концентрації носіїв від оберненої температури розраховану на основі визначених значень μ . Розрахунок p проводили згідно залежності $p = N_V \exp(-\mu/kT)$. При цьому, проведено два розрахунки, в одному з яких ефективна маса вважалась незалежною від температури і концентрації носіїв і рівною 0,17 m_0 для $x = 0,25$ [22] і 0,16 m_0 для $x = 0,5$ [22]. У іншому випадку вважали, що $m^* = m_0 \cdot (1 + 2 \mu/E_g)$. Встановлено, що як і у випадку з врахуванням чи не врахуванням параболічності, кількісні зміни при цьому не є суттєвими, а якісний характер усіх залежностей незмінний.

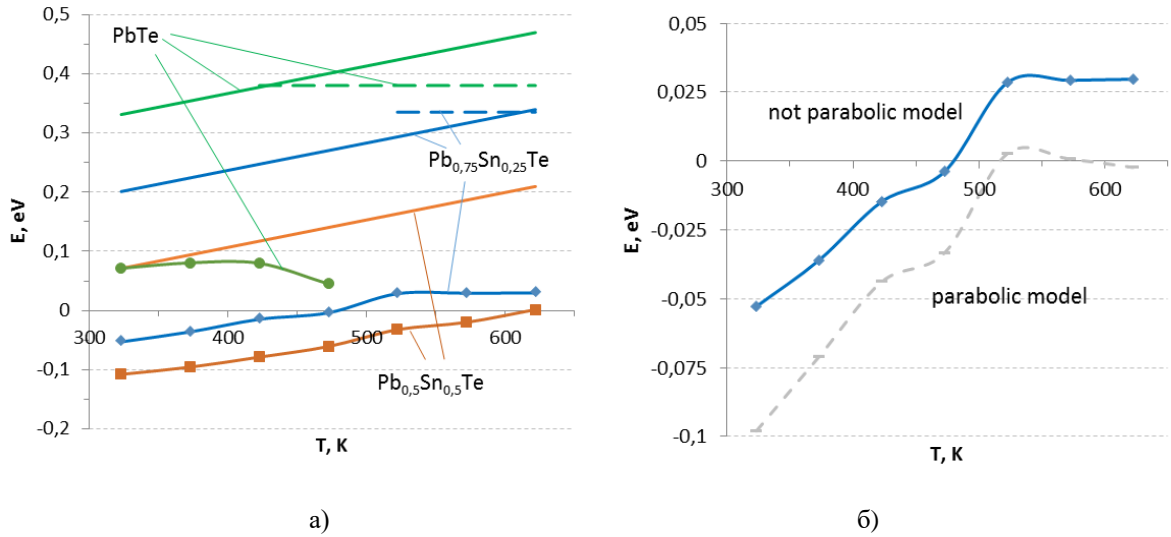


Рис. 2. а) Розрахована в наближенні непараболічних зон на основі експериментальних даних $S(T)$ за формулою (4) енергія Фермі носіїв для PbTe, $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$, $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ (для $\gamma = 0$). Також на рисунку наведено величини заборонених зон між зоною провідності E_C та валентними зонами $E_{V,l}$ і $E_{V,h}$. б) Порівняльні графіки розрахованих залежностей $\mu(T)$ в наближенні параболічних зон (штрихована крива) та непараболічних зон (суцільна крива) (для складу $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$).

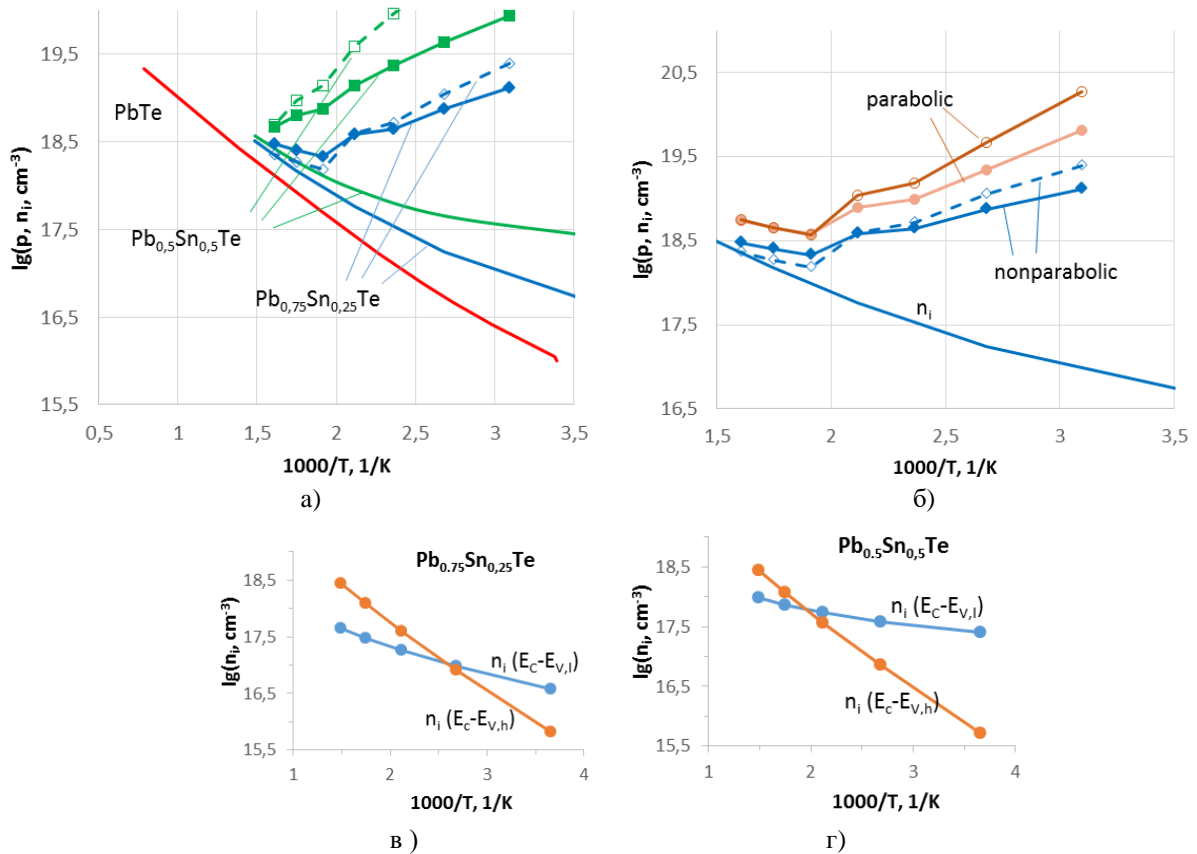


Рис.3. а) Залежність концентрації дірок p від оберненої температури для твердих розчинів $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$, $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ розрахована на основі наведених на рис.2. значень енергії Фермі. Штриховими лініями з відкритими символами показано результат розрахунку p з врахуванням залежності ефективної маси від положення рівня Фермі. Також наведена власна концентрація для вказаних твердих розчинів і бездомішкового PbTe (суцільні криві без точок). б) Залежність $p(T)$ в наближенні параболічних та непараболічних зон для складу $x = 0.25$. в, г) Залежність власної концентрації електронів для $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ (в) та $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ (г) розрахована окремо для зон легких та важких дірок.

На рисунку 3.6 для порівняння наведено концентрації носіїв отримані з врахуванням та не врахуванням непараболічності валентних зон. Видно, що якісний хід залежності $p(T)$ при цьому не змінюється. Слід зазначити, що врахування чи не врахування непараболічності зони провідності E_C не впливає на результат розрахунку, оскільки μ знаходиться далеко від краю цієї зони.

Також на рис. 3 а наведено розраховану власну концентрацію носіїв у твердих розчинах. Розрахунок n_i проводили згідно залежності $n_i = \sqrt{np} = \sqrt{N_C N_V} \exp(-E_g/2kT)$. При цьому, окремо розраховувалась концентрація для $E_g = E_C - E_{V,l}$ та для $E_g = E_C - E_{V,h}$ (рис. 3 в, 3 г). А представлені на рис. 3 а залежності є сумою концентрацій отриманих при цих двох розрахунках. Непараболічність зон (залежність $m^*(\mu)$) при цьому не враховувалась, оскільки μ для власного напівпровідника мав би знаходитися близько середини забороненої зони.

Отже, згідно проведених розрахунків, для складу $x = 0,5$ при низьких T (в околі 300 К) концентрація власних носіїв n_i є більшою (порівняно зі складом $x = 0,25$), що зумовлено меншою шириною забороненої зони (різниця ефективних мас для двох складів не суттєва: 0,17 m_0 для $x = 0,25$ [22] і 0,16 m_0 для $x = 0,5$ [22]). З ростом T відмінність у концентрації n_i для двох складів зменшується і асимптотично наближається до концентрації n_i для PbTe.

Залежність $p(T)$ для складу $x = 0,5$ є спадною. Для складу ж з $x = 0,25$ при $1/T \approx 2$, спостерігається відхилення від монотонного спадання концентрації, проходження через мінімум і подальше зростання. Причому, числові значення концентрації носіїв при температурах вище мінімуму приблизно відповідають власній концентрації носіїв. Вочевидь можна стверджувати, що експериментально спостережуваний вихід на насичення залежності $S(T)$ для складу $x=0,25$ починаючи від $T \approx 500$ К, зумовлений саме власними носіями. Також можна припустити, що й біполярна складова теплопровідності буде суттєвіше впливати на сумарний коефіцієнт теплопровідності для цього складу. Підтвердженням цьому є немонотонна поведінка експериментальної залежності $k(T)$ при $T > 500$ К (рис. 1).

Генерація власних носіїв є лімітуючим фактором, який визначає максимальну температуру ефективного застосування термоелектричного матеріалу. Тобто, матеріал складу $x = 0,25$ буде ефективним (ефективнішим за інші склади) лише до температури близько 550 К. Швидшому прояву n_i у матеріалі складу $x = 0,25$ (порівняно з складом $x = 0,5$), сприяють ряд факторів. По перше, для складу $x = 0,25$ E_g , швидше, тобто при нижчих T , починає проявлятися вплив другої валентної зони (зони важких дірок). Причому, для важких дірок E_g з ростом T не змінюється. А по друге, у складі 0,5 домішкова концентрація носіїв є вищою, внаслідок більшої концентрації вакансій порівняно з складом $x = 0,25$.

Проте, попри прояв власної провідності для складу $x = 0,25$ при нижчих температурах, в цілому

електронна теплопровідність є вищою для складу $x = 0,5$ (рис. 4), що зумовлено вищою концентрацією носіїв. З цих же причин і коефіцієнт Зеебека для даного складу менший. Таким чином, з аналізу електронної складової теплопровідності можна сказати, що склад $x = 0,25$ характеризується високою біполярною складовою теплопровідності, а склад $x = 0,5$ – високою електронною складовою. Тому для отримання матеріалів з меншою теплопровідністю можна або проводити легування донорами складу $x = 0,5$ для зменшення концентрації носіїв (що зокрема зроблено у [17]) і відповідно електронної складової теплопровідності, або використати склади з $x < 0,5$, але $x > 0,25$, щоб вплив біполярної складової був меншим.

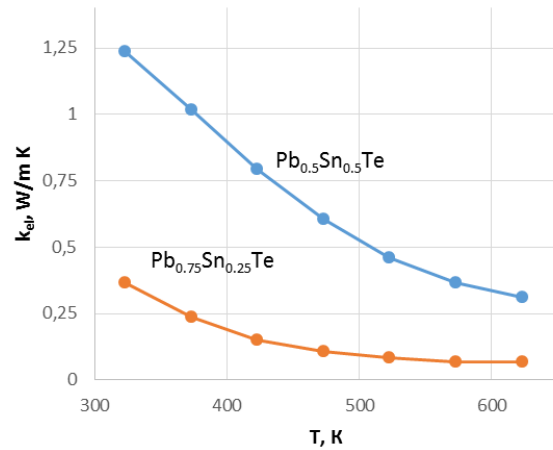


Рис. 4. Температурна залежність електронної складової твердих розчинів Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te, Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te.

III. Розрахунок ґраткової складової коефіцієнта теплопровідності

Методика розрахунку. Теоретичний розрахунок коефіцієнта ґраткової теплопровідності можна провести, виходячи з наступної залежності [19, 23-24]:

$$k_{lat} = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} c_V(\omega) v_s(\omega) l(\omega) d\omega$$

або

$$k_{lat} = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} c_V(\omega) v_g(\omega)^2 \tau(\omega) d\omega \quad (5)$$

Тут, c_V питома теплоємність (одиниці об'єму), v_s – швидкість звуку, v_g групова швидкість звуку, τ – час релаксації фононів, ω_D – частота Дебая. Питома теплоємність при високих температурах ($T > \theta$) можна визначити як:

$$c_V(\omega) = \frac{3k_0\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \quad (6)$$

Основним механізмом розсіювання, який визначає порядок величини коефіцієнта теплопровідності монокристалічних матеріалів є фонон-фононне розсіювання. У взаємодії фононів між собою розрізняють U - та N -процеси. Вважається, що

коефіцієнт теплопровідності визначається в основному U -процесами, оскільки при N -процесах сумарний квазіімпульс взаємодіючих фононів не змінюється [25] [26]. (тобто, N -процеси не створюють теплового опору). У випадку U -процесів передбачається спадна залежність $k(T) \sim 1/T$. При N -процесах $k(T)$ може зростати [25]. Оскільки експериментально спостерігається саме $k(T) \sim 1/T$, то це є основою для нехтування N -процесами при розрахунку коефіцієнта теплопровідності у більшості робіт з розрахунку k .

Час релаксації для фонон-фононного розсіювання (U -процеси) [19]:

$$\tau_U(\omega) = \frac{(6\pi^2)^{1/3}}{2} \frac{Mv_s^3}{k_0 V^{1/3} \gamma^2 \omega^2 T} \quad (7)$$

де M середня атомна маса (враховуючи, що станум і плумбум займають вузли однієї підгратки, M рахували як $1/M = 1/M_{Te} + (1-x)/M_{Pb+x} + M_{Sn}$), V – об'єм одного атома (визначали, як a^3/N , N – кількість атомів у елементарній комірниці, a – параметр елементарної комірки; для PbSnTe $N = 8$, $a(x) = 6.461 - 0.145x$ (Å) [17]), γ параметр Грюнайзена.

Для твердих розчинів значним є також розсіювання фононів на атомах заміщення. Для цього механізму [19]:

$$\tau_{PD}(\omega) = \frac{4\pi v_s^3}{V\omega^4} \left(\sum_i f_i \left(1 - \frac{m_i}{m}\right)^2 + \sum_i f_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2 \right)^{-1} \quad (8)$$

Тут $f_i = x(x-1)$, де x атомна частка домішкових атомів, m_i/m відношення атомних мас між домішковими та матричними атомами, r_i/r відношення атомних радіусів між домішковими та матричними атомами. Тут важливо зазначити, що при малих x часто використовують наближення $f_i = x$, що є некоректним при великих x .

Аналіз виразу (7) для часу релаксації при розсіюванні фононів на фононах приводить до відомих вимог до термоелектричних матеріалів, які повинні характеризуватись низьким значенням k_{lat} . Такі матеріали повинні володіти низькою температурою Дебая θ і високим значенням параметра Грюнайзена γ . Крім того, малою приведеною масою M і великим значенням об'єму, що припадає на один атом V . Детальний аналіз цих вимог приводить до висновку про складність їх одночасного виконання. Так, зокрема, меншим значенням приведеної маси, зазвичай, відповідатимуть і менші значення V . Обійти таку закономірність можна у випадку використання матеріалів з дуже порожнистими структурами (малий коефіцієнт упаковки), як наприклад $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ чи деякі інші представлені, зокрема, у [19]. У роботі [19] також продемонстровано залежність коефіцієнта теплопровідності від кількості атомів у елементарній комірниці N . У випадку розсіювання фононів на фононах $k_{lat} \sim N^{-1/3}$, а у випадку розсіювання фононів на границях зерен $k_{lat} \sim N^{-1}$. Така закономірність визначається виразом, що пов'язує швидкість звуку та частоту Дебая: $\omega_D \sim N^{-1/3} v_s$ (додаток 1, формула 3А).

Таке представлення демонструє тенденцію до зменшення об'єму, що припадає на один атом у структурах з великими елементарними комірками.

Більш фундаментальний зв'язок між параметрами θ і γ . Обидва ці параметри, попри те, що експериментально можуть бути визначені незалежно, зв'язані між собою через дисперсійні залежності для фононів $\omega(k)$ (тут k – хвильове число) і їх температурну залежність. Зокрема, згідно [13] існує однозначний зв'язок між ними: $\theta \sim V^{-\gamma}$; а тому при оптимізації властивостей матеріалу, зокрема при створенні твердих розчинів, варто враховувати їх зміну, по перше, одночасно, а по друге, бажано в рамках одного наближення. З аналізу наведеної пропорційності також випливає, що більшим значенням параметра γ відповідатимуть менші значення θ . Зважаючи на те, що $k \sim \theta^3/\gamma^2$, можна стверджувати, що ангармонічність в цілому сприятиме зменшенню коефіцієнта теплопровідності. Цікаві висновки, щодо взаємозв'язку між цими параметрами отримано в роботі [27]. У ній на основі ab initio розрахунків на прикладі оксидів літію, натрію, калію, показано, що збільшення температури призводить до росту γ і зменшення θ (Тобто ріст T додатково зменшує k , не лише внаслідок росту розсіювання фононів на фононах). А от збільшення тиску призводить до росту γ і зменшення θ . Тобто компактніші структури характеризуватимуться вищим коефіцієнтом теплопровідності, що вище вже згадувалось.

З аналізу (8) також випливає, що для інтенсифікації процесів розсіювання фононів у твердих розчинах маси атомів матриці і атома заміщення, як і їх радіуси, повинні відрізнятися якомога сильніше.

Деякі додаткові деталі та модельні припущення методу розрахунку k_{lat} та вибору параметрів наведено у додатку 1.

Результати розрахунку. Потрібні для чисельного розрахунку коефіцієнта теплопровідності твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ числові значення параметра Грюнайзена, частоти Дебая та швидкості звуку для різних значень x , як і в інших аналогічних роботах, зокрема [17], отримували лінійною інтерполяцією відповідних параметрів для бінарних сполук PbTe і SnTe. Розрахований коефіцієнт теплопровідності для складів $x = 0$ та $x = 0,25$ представлено на рис. 5. Отримані криві $k(T)$ відносно добре узгоджуються з експериментальними даними. В області температур $T > 500$ К спостерігається підвищення експериментальних значень k внаслідок прояву біполярної теплопровідності. Оскільки робоча моделі цього не враховує то й і кореляція теоретичної кривої з експериментальними точками в цій області погіршується. Внесок розсіювання фононів на точкових дефектах, згідно з результатами розрахунку, хоч і не є визначальний, проте суттєвий (рис. 6). Зокрема, для складу $x = 0.25$ в околі 300 К його врахування приблизно на чверть змінює числове значення коефіцієнта теплопровідності. З рис. 7. видно, що розрахована залежність $k_{lat}(x)$ при 320 К досить точно співпадає з експериментальним значенням k_{exp} при $x = 0$, проте, при збільшенні x

теоретична крива лежить над усіма представленими на рисунку експериментальними даними.

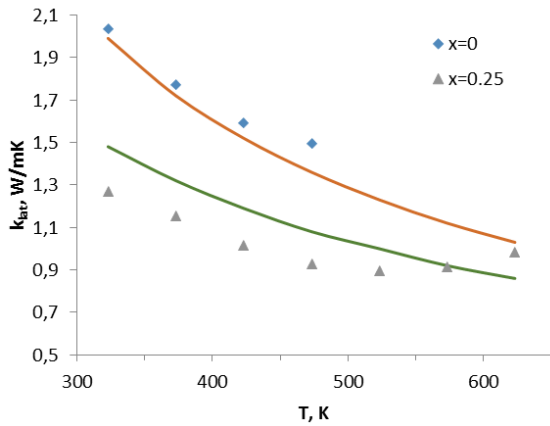


Рис. 5. Температурна залежність граткової складової коефіцієнта теплопровідності для PbTe та Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te. Точки – експериментальні дані визначені як k_{tot} - k_{el} , криві – розрахунок.

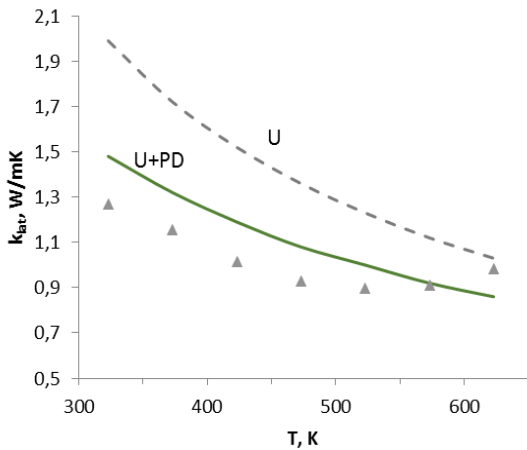


Рис. 6. Температурна залежність граткової складової коефіцієнта теплопровідності для Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te при врахуванні розсіювання фононів на фононах (штрихова крива) та фононів на атомах заміщення (суцільна крива).

Зважаючи на те, що і параметр γ і θ можуть бути визначені через швидкість звуку, то можна проводити розрахунок $k(T)$ використовуючи лише експериментальні значення поздовжньої та поперечної компоненти швидкості звуку: v_L і v_T . Частота Дебая при цьому визначалася згідно (3А, додаток 1), v_s згідно (5А, додаток 1), а параметр Грюнайзена, як $\gamma = 3/2 \cdot (1+\eta)/(2-3\eta)$, де $\eta = 1/2 \cdot ((v_L/v_T)^2 - 2)/((v_L/v_T)^2 - 1)$ – коефіцієнт Пуассона. При $v_L = 3050$ м/с і $v_T = 1730$ м/с [17] для PbTe отримується $\eta = 0.26$, що добре узгоджується з даними [28]. Як і у попередньому варіанті розрахунку, ми використали значення v_L і v_T для PbTe і SnTe з [17] і апроксимували їх лінійною залежністю для отримання відповідних величин для різних складів. Розраховані таким способом значення k для складу $x=0$ менші ніж при використанні вище використаного підходу (рис. 7). Проте в області складів $x = (0.25-0.6)$ теоретична крива $k_{lat}(T)$ значно ближче лежить до експериментальних точок.

Відмінності, що спостерігаються між двома теоретичними кривими можуть мати кілька пояснень.

Але в першу чергу це свідчить про суттєвий вплив на результат розрахунку числових значень параметрів γ , θ , v_s . Щодо конкретних причин розбіжностей. По перше, це може свідчити про недоліки лінійної апроксимації при визначенні параметрів γ , θ , v_s для проміжних складів розчину. Хоча, для параметра елементарної комірки така залежність експериментально підтверджена. Проте, це не означає, що для інших величин вона також буде справедлива.

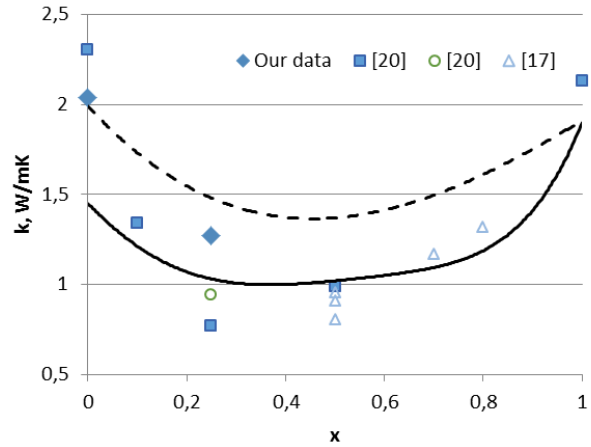


Рис. 7. Концентраційна залежність граткової складової коефіцієнта теплопровідності при 320 К для двох варіантів розрахунку: штрихована крива – параметри θ , γ , V_s взято з окремих експериментальних досліджень; суцільна крива - параметри θ , γ вираховувались через експериментально виміряні v_L і v_T .

По друге, варто враховувати наближеність формули для часу релаксації при розсіюванні на атомах заміщення τ_{RD} (8). Варто згадати, що пропорційність $\tau_{RD} \sim 1/\omega$ отримана в наближенні довгих хвиль [29-30]. Також, дана формула не була теоретично виведена, а «сконструйована» (тут мається на увазі конкретно множник у дужках у формулі (8)) на основі припущень про можливі фактори, які впливатимуть на інтенсивність розсіювання фононів при внесенні домішок. Перші варіанти даної формули враховували лише масовий фактор (m_i/m) [30]. Далі для покращення кореляції розрахунків з експериментом було введено і розмірний фактор (r_i/r) [30]. Значним покращенням могло б бути введення додаткового множника, що враховуватиме і зарядовий стан атомів заміщення. Зокрема у [31] показано, що йонізовані домішки у PbTe значно ефективніше розсіюють фонони внаслідок більшої поляризації кристалічної гратки в околі домішкового дефекту. Так зокрема, для домішки талію у PbTe у нейтральному стані переріз розсіювання фононів становить 0,74, а у йонізованому – 4,7. У твердих розчинах PbSnTe атоми стану перебувають у нейтральному стані. Проте, можливість утворення вакансій металу зарядовими станами -1, -2, -4 [32], може свідчити про суттєві перерозподіли електронної густини навколо атомів, що призводитиме до збільшення перерізу розсіювання.

Слід зазначити, що і формула для часу релаксації при розсіюванні фононів на фононах також при високих T і великих частотах може відрізнятися від (7). В першу чергу мається на увазі показник степеня частоти. Згідно робіт [33-35] рівність цієї величини «2» вибрана не на основі строгих виведень з використанням узагальненої моделі і іноді не виконується.

При такій розбіжності між кривими отриманими внаслідок використання різних числових значень і способів розрахунку параметрів γ , θ , v_s , складно стверджувати про наявність чи відсутність додаткових механізмів розсіювання фононів, зокрема участь оптичних фононів. У додатку 2 обговорені також інші фактори, що можуть вплинути на точність розрахунку. Проте, однозначно можна стверджувати, що внесок розсіювання фононів на атомах заміщення є суттєвим і його врахування є необхідним для кількісно правильного опису експериментальних залежностей $k_{lat}(T)$.

Висновки

1. Експериментальна теплопровідність для розчину PbSnTe може бути задовільно пояснена з врахуванням розсіювання фононів на фононах і фононів на точкових дефектах. Похибки в експериментальних даних k , а також точність розрахунку k_{lat} , зумовлена як модельними припущеннями, так і точністю визначення окремих параметрів кристалів, не дозволяють однозначно встановити наявність чи відсутність впливу оптичних фононів на теплопровідність. Але найімовірніше її вплив не є визначальний.

2. Генерація власних носіїв є лімітуючим фактором, який визначає максимальну температуру ефективного застосування термоелектричного матеріалів PbSnTe: для складу $x = 0.25$ – $T \approx 550$ K, а для складу $x = 0.5$ – $T \approx 650$ K.

3. Враховуючи те, що: 1) склад $x = 0.25$ характеризується низькою температурою початку власної провідності; 2) склад $x = 0.5$ володіє високою концентрацією носіїв і відповідно високою електронною теплопровідністю; 3) Згідно розрахунків, найменшою гратковою теплопровідністю володіє склад $x = 0.4$; то ймовірно оптимальних значень k_{tot} варто очікувати для складів саме в околі $x \approx 0.4$. (можливо з додатковим легуванням для оптимізації μ).

4. Розрахунок коефіцієнта теплопровідності вимагає коректного врахування θ , γ , V_s . Але оскільки ці параметри взаємопов'язані аналітичними залежностями то можна використовувати модель у якій єдиним (один замість трьох) параметром буде поперечна та повздовжня швидкість звуку. Такий спосіб розрахунку k є досить практичним підходом, оскільки з усіх трьох параметрів найбільш легко вимірюється, а точність вимірювань не є критичною для наступних розрахунків.

У формулу для коефіцієнта теплопровідності входять три параметри: питома теплоємність, групова швидкість звуку і час релаксації. Аналітичні вирази і числові значення параметрів для їх обчислення отримуються в певних наближеннях. Їх чітке розуміння є необхідне для коректної інтерпретації результатів розрахунку та адекватного вибору числових значень параметрів моделі (в першу чергу γ , θ , v_s).

Питома теплоємність. Питома теплоємність (6) визначена в наближенні Дебая. Основні припущення даної теорії полягають у використанні континуального наближення і використанні припущення про квадратичну залежність густини станів від частоти з деяким максимально можливим значенням ω_D (частота Дебая). Перше наближення теорії передбачає лінійну функціональну залежність частоти від хвильового числа: $\omega = v_s k$ (тут k – хвильове число). Друге наближення аналітично представляється як [25]:

$$\sum_{\alpha=1,2,3} g(\omega) = \frac{3V_{\text{кристала}}}{2\pi^2 v_s^3} \omega^2, \omega \leq \omega_D \quad (1A)$$

Гранична частота Дебая знаходиться з умови рівності кількості мод кількості фононів:

$$\int_0^{\omega_D} \sum_{\alpha=1,2,3} g(\omega) = 3N \quad (2A)$$

Враховуючи попередній вигляд функції g та провівши інтегрування, отримаємо

$$\omega_{max} = \omega_D = \left(\frac{6\pi^2}{V} \right)^{1/3} v_s \quad (3A)$$

Величина ω_D є важливим параметром не лише з огляду на її фундаментальний зміст. Числове значення ω_D визначає верхню межу інтегрування в (5), а тому суттєво впливає на точність розрахунку коефіцієнта теплопровідності.

Повний вираз для теплоємності в наближенні Дебая [19, 25]:

$$c_v(\omega) = \frac{3\hbar^2}{2\pi^2 k_B T^2} \int_0^{\omega_{max}} \frac{\omega^4 \exp(\hbar\omega/kT)}{v_s^3 (\exp(\hbar\omega/kT) - 1)} d\omega \quad (4A)$$

Попри те, що отриманий вираз для теплоємності досить наближено враховує акустичний спектр фононів і не враховує особливості спектру оптичних фононів (рис. 1A) дане наближення досить добре пояснює широкий спектр експериментів і широко використовується для розрахунку, зокрема і коефіцієнта теплопровідності. Такий результат є наслідком використання певних модельних

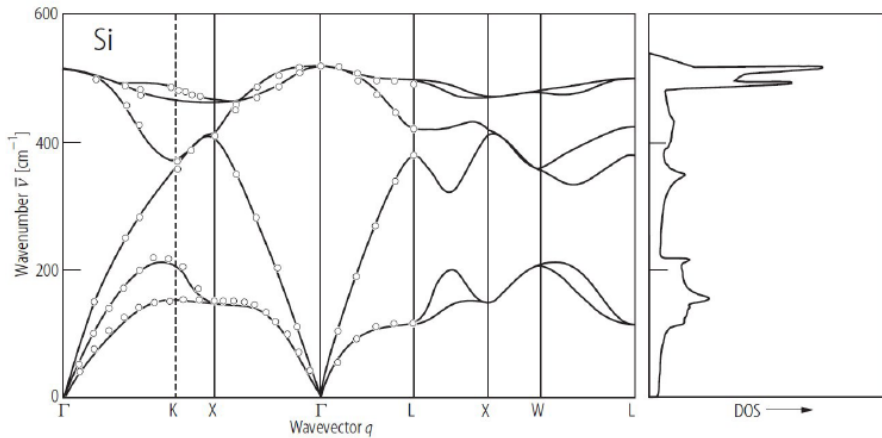


Рис. 1А. Типовий експериментальний фононний спектр твердих тіл та відповідна густина станів (на прикладі кристала кремнію [36]). Видно, що лише в області малих k залежність $\omega(k)$ може вважатись лінійною. Аналогічно для густини станів лише в області малих частот густина станів $\sim \omega^2$.

параметрів, в першу чергу граничної частоти, варіюванням яких можна досягати доброї кореляції теорії з експериментом.

Слід зазначити, що представлена формула для c_V враховує наявність трьох акустичних віток у фононному спектрі – двох поперечних і однієї поздовжньої [13, 25]. В загальному випадку ці три вітки не є тотожними (не співпадають) тому кожна з них мала б характеризуватися своєю швидкістю звуку. Натомість, модель Дебая передбачає використання усередненого значення. Тобто v_s є деяким характеристичним (моделним) параметром теорії. Причому, дана величина v_s однозначно, згідно (3А), зв'язана з іншим параметром моделі – частотою Дебая.

Частота Дебая може бути визначена через температуру Дебая ($k_B \theta_D = \hbar \omega_D$), яка в свою чергу може бути визначена по різному. Найчастіше її вибирають таким чином, щоб узгодити теоретичну залежність питомої теплоємності матеріалу від температури з експериментальною. Для РbТе згідно [37] – 120-125 К, [38] – 130 К. При таких значеннях θ , використовуючи вище наведену формулу, отримується значення частоти Дебая $1.64 \cdot 10^{13}$ Гц.

Інший спосіб визначення θ – через вимірювання швидкості звуку. Вимірювання швидкості звуку проводять, зазвичай, методом Пападакіса [39] на частотах мегагерцового діапазону і нижче. Тобто в області лінійного наближення $\omega = v_s k$ (тут k – хвильове число), де швидкість звуку мала б не залежати від частоти. При цьому вимірюється окремо її поздовжня та поперечна компоненти, а тоді проводиться розрахунок згідно залежності [40]:

$$1/v_s^3 = 1/v_L^3 + 2/v_T^3. \quad (5A)$$

При $v_L = 3050$ м/с і $v_T = 1730$ м/с [17] $v_s = 1333,71$ м/с. А власне частота Дебая визначена за формулою (11) становить $\omega_D = 1,64 \cdot 10^{13}$ Гц.

Тобто з двох різних експериментів (через температуру Дебая і через швидкість поперечної і поздовжньої швидкості звуку) отримується одне й теж значення частоти Дебая. Але тут важливо звернути увагу на коректність розрахунку швидкості

звуку яка повинна входити у розрахункові формули, зокрема і у (3А). Вона повинна розраховуватись саме як (5А), яка є середнім значенням швидкості в розрахунку на одну акустичну вітку [40]. Часто розрахунок v_s проводять використовуючи за аналогічною вищенаведеною формулою, але у чисельнику зліва від знаку рівності стоїть множник 3. Тобто, можна грубо сказати, що розрахунок проводиться не на одну вітку а «на три». Тоді При $v_L = 3050$ м/с і $v_T = 1730$ м/с [17] $v_s = 1920$ м/с. А власне частота Дебая визначена за формулою (11) становить $\omega_D = 2,31 \cdot 10^{13}$ Гц, що не узгоджується з розрахунком через температуру Дебая. Якщо далі вираховувати температуру Дебая при даній частоті, то отримані значення становитимуть ≈ 180 К, що відрізняється від експериментальних 120-130 К [37]. Причина появи цього множника криється в тому чи вважати кількість мод у рівнянні (10) рівною N чи $3N$. У другому випадку отримаємо вираз (5А), у першому – вираз (5А) з додатковим множником. Існують інші формули для розрахунку v_s через поздовжню та поперечну компоненти ($1/v_s^2 = 1/v_L^2 + 2/v_T^2$; $3/v_s^2 = 1/v_L^2 + 2/v_T^2$; $3 \cdot v_s = v_L + 2 \cdot v_T$). Проте з їх використанням не вдається отримати частоту Дебая яка б узгоджувалась з розрахунком через температуру Дебая.

Групова швидкість звуку $v_g(\omega)$. У другому множнику під інтегралом у виразі для k необхідно використовувати явну залежність $v_g(\omega)$ визначену експериментально чи теоретично розраховану. Проте, такий підхід значно ускладнює задачу знаходження коефіцієнта теплопровідності. У роботі [41] автори досліджували вплив способів апроксимації реальної дисперсійної залежності $v(k)$ (тут k – хвильове число) різними функціями на результат розрахунку коефіцієнта теплопровідності. Проте це не призводить до суттєвого спрощення процедури розрахунку k . З огляду на сказане, зазвичай, швидкість звуку, що входить у другий (і третій з аналогічних міркувань) множники виразу під інтегралом вибирають такою ж, як і для теплоємності, нехтуючи частотною залежністю. Загальновідомо, що такий підхід дає добрі результати. Але якщо у виразі для теплоємності вибір сталого числового значення швидкості звуку

теоретично обґрунтований і експериментально підтверджена його дієвість, то тут варто окремо обґрунтовувати нехтування внеском коротких хвиль (високих частот) і взагалі частотною залежністю $v_g(\omega)$.

Обґрунтованим підходом до вибору сталого значення швидкості звуку для другого і третього множників, могло б бути використання в якості швидкості звуку величини визначеної при деякій середній частоті фононів $v_g(\langle\omega\rangle)$. На рис. 2А побудована залежність добутку густини станів і функції розподілу (Бозе-Айнштайна) $f(\omega)g(\omega)$. Фактично, це залежність кількості фононів від частоти. Можна бачити, що дана функція є немонотонною з максимумом при частоті вище частоти Дебая. Положення максимуму залежить від температури. Проте він завжди знаходиться при частоті вищій за ω_D . Таким чином кількість фононів з ростом частоти (тобто короткохвильових фононів) зростає у всьому діапазоні частот. Важливо, що частота Дебая може також бути функцією температури. Проте, порядок величини при врахуванні цієї залежності не змінюється.

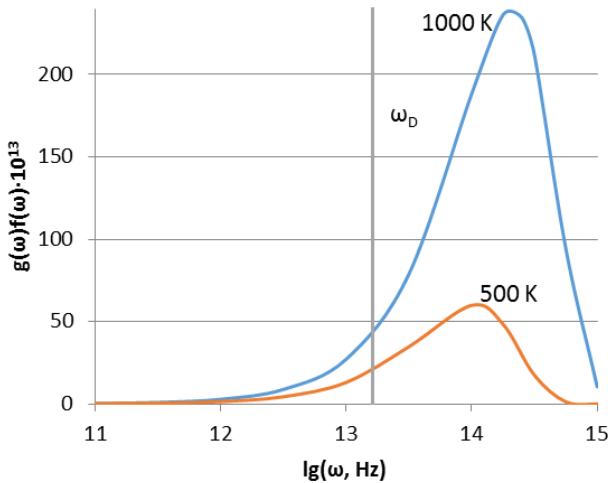


Рис. 2А. Добуток густини станів (ф-ла (9)) на функцію розподілу Бозе-Айнштайна для кристалів PbTe при температурі 500 К і 1000 К. Вертикальною лінією показано частоту Дебая ($1.64 \cdot 10^{13}$ Гц).

Якщо знайти середнє значення частоти фононів згідно залежності :

$$\langle\omega\rangle = \frac{\int_0^{\omega_p} \omega f(\omega) g(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_p} f(\omega) g(\omega) d\omega},$$

де

$$f(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}, \quad (6A)$$

то отримане середнє значення частоти фононів становить $\langle\omega\rangle = 1.08 \cdot 10^{13}$ Гц . Якщо ж врахувати, що короткохвильові фонони розсіюються інтенсивніше ніж довгохвильові шляхом домноження

підінтегральних виразів у чисельнику і знаменнику на час релаксації τ_U (при розсіюванні фононів на фононах), то середнє значення частоти зменшується на два порядки $\langle\omega\rangle \approx 3 \cdot 10^{11}$ Гц. (розрахунок проведено для $T = 1000$ К.). Дане значення відповідає середній частоті фононів наявних у кристалі. Проте, теплопровідність не може бути оцінена за цим значенням, оскільки різні частоти даватимуть різний внесок у теплоємність кристала. Тому, більш коректно шукати середнє значення частоти для цілого виразу к:

$$\langle\omega\rangle = \frac{\frac{1}{3} \int_0^{\omega_p} \omega \cdot c_v(\omega) v_g(\omega)^2 \tau(\omega) d\omega}{\frac{1}{3} \int_0^{\omega_p} c_v(\omega) v_g(\omega)^2 \tau(\omega) d\omega} \quad (7A)$$

Оскільки нас цікавлять температури вище температури Дебая, то зручно використати для визначення теплоємності вираз (6), згідно якого $c_v \sim \omega^2$. Час релаксації взято для випадку розсіювання фононів на фононах (U-процеси). У такому вигляді, легко бачити, що частотна залежність підінтегрального виразу для к повністю визначається частотною залежністю другого множника – групової швидкості звуку (оскільки час релаксації обернено пропорційний квадрату частоти $\tau \sim 1/\omega^2$, а $c_v \sim \omega^2$).

Для акустичних фононів групова швидкість зменшується з ростом частоти від деякого сталого значення при $k \rightarrow 0$ (часто в літературі для його оцінки використовують $v_s = (E/\rho)^{1/2}$, де E – модуль Юнга, ρ – густина [42]) до нуля на краю зони Брілюєна (тобто такі фонони участі в перенесенні тепла взагалі не приймають.). Фазова швидкість при $k \rightarrow 0$ співпадає з групувою, а з ростом k спадає повільніше ніж фазова і на краю зони не дорівнює нулю. Очевидно, що при використанні фазової швидкості у виразі для середнього значення частоти (7A) ми отримаємо більше значення $\langle\omega\rangle$. Тому для оцінки зверху використаємо саме цю величину. В якості аналітичного виразу для $v_s(\omega)$ можна взяти вираз отриманий для моделі лінійного ланцюжка, який передбачає зменшення швидкості зі збільшенням частоти за законом [42]: $v_p/v_s = ((\omega/\omega_D)/\arcsin(\omega/\omega_D))$. Розраховане таким чином середнє значення частоти фононів становить $\langle\omega\rangle \approx 7 \cdot 10^{12}$ Гц.

Таким чином, у якості середнього значення швидкості звуку у кристалі для оцінки коефіцієнта теплопровідності вартувало б брати значення виміряне на частоті близько 10 ТГц. Це приблизно вдвоє менше за частоту Дебая. Чому ж тоді підстановка у (5) значень швидкості звуку виміряних при МГц частотах дає задовільний результат у поясненні експериментальних даних $k(T)$? Відомо, що швидкість звуку зі зміною частоти зменшується навіть не на порядок. Зокрема, у випадку лінійного ланцюжка, числове значення $v_p(\omega)$ в межах першої зони Брілюєна зменшується на $\approx 30\%$. На рис. 3А показано графік такої залежності. Видно, що до частоти $7 \cdot 10^{12}$ Гц, швидкість звуку зменшується не більше ніж на 3% від значень отриманих для $k \rightarrow 0$. Таким чином, внаслідок слабкої частотної залежності

швидкості звуку, виміряні в МГц діапазоні значення v_s не призводять до суттєвих похибок в оцінці величини k . І, отже, в якості швидкості звуку можна використовувати значення отримані при ультразвукових частотах на рівні МГц.

Важливо зазначити, що даний результат отриманий за умови домінування розсіювання фононів на фононах. У випадку домінування розсіювання фононів на атомах заміщення час релаксації обернено пропорційний четвертій степені частоти. У цьому випадку середнє значення частоти визначене за (7А) становитиме $\langle\omega\rangle \approx 2 \cdot 10^6$ Гц. Проте тут варто зазначити, що для даного механізму розсіювання точна величина середнього значення буде суттєво залежати від нижньої межі інтегрування. Тобто від мінімальної частоти фононів, яка визначатиметься розмірами кристала $\omega_{\min} = v_s/L$, де L – розмір зразка. При $L \approx 1$ м, і $v_s \approx 10^5$ м/с $\omega_{\min} \approx 10^5$ Гц. Наведене вище значення відповідає саме такій мінімальній частоті. Якщо $L \approx 1$ мм, і $v_s \approx 10^5$ м/с, то $\omega_{\min} \approx 10^8$ Гц і $\langle\omega\rangle \approx 1 \cdot 10^9$ Гц.

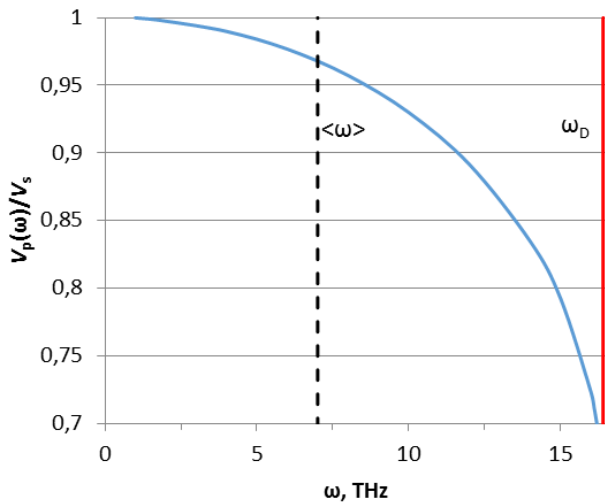


Рис. 3А. Залежність фазової швидкості від частоти (відносна зміна $v_p/v_s = ((\omega/\omega_D)/\arcsin(\omega/\omega_D))$) для моделі лінійного ланцюжка. Вертикальна штрихова лінія – $\langle\omega\rangle$, вертикальна суцільна лінія – ω_D .

Але, насправді, хоча вплив розсіювання фононів на точкових дефектах і потрібно враховувати для правильної кількісної інтерпретації експериментальних даних, визначальним все ж є розсіювання фононів на фононах. Якщо порівняти час релаксації τ_U та τ_{PD} то можна бачити, що при температурі 500 К та частотах в околі 10^{10} Гц різниця становить 6 порядків. При вищих T ця різниця збільшується. В області ж частот 10^{13} Гц порядки цих двох величини однакові, але τ_U все одно вдвоє менший.

Таблиця

Значення часів релаксації для розсіювання фононів на фононах та фононів на атомах заміщення при двох різних частотах та температурах.

T, K	$\omega = 10^{10}$, Hz		$\omega = 10^{13}$, Hz	
	τ_U , c	τ_{PD} , c	τ_U , c	τ_{PD} , c
500 K	$1,11 \cdot 10^{-6}$	2,16	$1,11 \cdot 10^{-12}$	$2,16 \cdot 10^{-12}$
1000 K	$5,56 \cdot 10^{-7}$	2,16	$5,56 \cdot 10^{-13}$	$2,16 \cdot 10^{-12}$

Параметр Грюнайзена. Особливої уваги при розрахунку коефіцієнта теплопровідності вимагає вибір числового значення параметра Грюнайзена. Параметр γ зумовлений непараболічністю потенціалу міжатомної взаємодії $U(r)$, яка призводить до ангармонічності коливань атомів та теплового розширення кристалічної ґратки. Це в свою чергу призводить до зміни дисперсійних залежностей $\omega(k)$. А тому параметр γ може бути визначений як [13]:

$$\gamma = -\frac{d \ln(\omega)}{d \ln(V)}$$

Грюнайзеном і визначає зміну частот коливань зі зміною об'єму кристалу внаслідок теплового розширення.

Експериментально, величина γ може бути визначена через потенціали міжатомної взаємодії. Зокрема у роботі [17] ця величина визначена з EXAFS. Отримані значення, зокрема для PbTe, становлять 1,54. Можна також розрахувати величину теоретично. Зокрема, у [15] представлено даний параметр розрахований теоретично який становить 2,18. Така суттєва різниця не є наслідком похибок методів, а зумовлена способом розрахунку параметра. Дані величини відрізняються на $\approx 3^{1/3}$ внаслідок того (як і у випадку швидкості звуку), що перше значення ($\gamma = 1,54$) розраховане, як середнє на одну акустичну вітку коливань, а друге ($\gamma = 2,18$), вочевидь, «на 3 вітки».

Варто зазначити, що в загальному можна вводити параметри Грюнайзена і температури Дебая (частоти Дебая) окремо для поперечних T і повздовжніх L фононів. Крім того, можна також враховувати і температурні залежності для $\gamma(T)$, $\theta(T)$ для кожної з цих віток [13, 25]. Проте в такому випадку модель значно ускладнюється і збільшується кількість параметрів. Тому зазвичай оперують одним усередненим по вітках значенням як γ так і θ .

Додаток 2

Окрім обговорених в основній частині факторів, що визначають точність розрахунку $k(T)$ при детальному аналізі процесів теплопереносу варто брати до уваги ще ряд факторів які за певних умов можуть бути суттєвими.

Перед усім варто звернути увагу на два базові модельні питання: по перше, коректний аналіз внеску N-процесів у теплові властивості кристалу; по друге, достатність моделі 3-фононної взаємодії в процесах перенесення тепла.

Щодо першого. Дане питання досліджувалось ще у [34]. Точне визначення співвідношення між кількістю N- та U-процесів є складною задачею [34]. З виведених у роботі залежностей слідує, що якщо у формулах вважати $\tau_U \rightarrow \infty$ (тобто, U процеси відсутні, а присутні лише N) то коефіцієнт теплопровідності прямуватиме до нескінченності $k \rightarrow \infty$. Тобто отримані залежності однозначно підтверджують той факт, що N-процеси не переносять тепло. І це є основою для нехтування N-процесами у більшості робіт. Але, згідно [43], N-процеси призводять до перерозподілу

імпульсу між фононами, що сприяє виникненню нових фононів (з великим k , наприклад), що сприятиме активації U-процесів. Згідно [43] при $T < \theta$ внесок N-процесів (у теплопровідність) у BiSb може становити до 40 %. Також, згідно [43], інтенсифікація розсіювання фононів на дефектах у твердих розчинах підвищує роль N-процесів (автором, щоправда, досліджувався температурний інтервал до 100K, а, згідно [43], при високих T внесок N-процесів зменшується). Тобто, у випадку сильно легованих матеріалів чи твердих розчинів, цей ефект може мати значний вплив на формування числового значення величини k . Важливість врахування N-процесів для отримання числових значень k , що добре співпадають з експериментальними, продемонстрована у [44] на прикладі інтерпретації теплопровідності кристалів Si. Авторами також встановлено домінування U процесів при високих частотах на рівні ТГц і вище, а N процесів – при нижчих частотах. Розрахунок проводився для $T = 300$ К методом *ab initio*.

Щодо другого. Критерієм адекватності 3-фононного наближення є аналітична залежність $k \sim 1/T$, яка отримується для моделі домінування 3-фононних U-процесів. Більшість експериментальних даних в межах похибок вимірювань відповідають саме такій залежності. Відхилення від такої закономірності, зазвичай, розглядається як наслідок впливу додаткових механізмів розсіювання фононів. Проте, згідно [29] при $T > \theta$ суттєвою може бути роль 4-фононних процесів взаємодії. Втім, робіт в яких аналізувалась би така модель практично нема.

Серед інших факторів, які можуть суттєво впливати на процеси розсіювання фононів і формування числового значення k , в першу чергу варто зазначити оптичні фонони. Теорія Дебая, а отже і вираз для теплоємності (6 чи 4A), що входить у рівняння (5), не виділяє їх самостійної ролі у формуванні термодинамічних властивостей. Тобто, теорія Дебая не розділяє окремо оптичні і акустичні фонони. Аргументом на користь не врахування оптичних фононів є їх низька групова швидкість (принаймні менша за швидкість акустичних фононів, що дуже добре проілюстровано, зокрема, у [19]). Відповідно, для оцінки величини k часто можна оптичними фононами знехтувати. Проте, у випадку матеріалів з великою кількістю атомів в елементарній комірці, роль оптичних фононів у формуванні числового значення k зростає, оскільки кількість оптичних віток у фононному спектрі збільшується [19].

При аналізі участі оптичних фононів варто враховувати, що вони не лише сприятимуть перенесенню тепла. На оптичних фононах будуть розсіюватися акустичні фонони. Таким чином ці два ефекти частково скомпенсують один одного.

Відповідно k при цьому зміниться не так суттєво, як можна було б очікувати [18]. Проте цей вплив є. І, зокрема, у роботі [45] на основі теоретичного розрахунку показано важливість врахування цього ефекту на прикладі кристалів кремнію та алмазу. Причому, як показано у роботі, з ростом температури ця взаємодія посилюється. Також автори роблять висновок, що у матеріалах з малою забороненою зоною між акустичними та оптичними фононами коефіцієнт теплопровідності виявляється меншим (в якості прикладу наводиться зокрема і PbTe).

У роботі [18] критерієм вагомості внеску оптичних фононів у процеси перенесення тепла вважається відношення мас катіона та аніона M_1/M_2 . При цьому, якщо дане відношення менше 3, то оптичні фонони можуть розсіювати акустичні, зменшуючи величину k . Якщо більше – то взаємодія акустичних і оптичних фононів стає не суттєвою, але за таких умов оптичні фонони можуть робити суттєвий внесок у перенесення тепла. Зокрема авторами показано, що для PbSe $k_{\text{опт}}/k_{\text{акуст}} \approx 30\%$. Для PbTe цей внесок прогнозується меншим.

Ще один з елементів послідовного аналізу термоелектричних коефіцієнтів, в тому числі і коефіцієнта теплопровідності, є врахування електрон-фононної взаємодії. Проте, як показано в [46] для вироджених напівпровідників цей вклад не суттєвий (у числові значення α , σ , k). Тому можна очікувати, що для слабо вироджених напівпровідників, якими зазвичай є ефективні термоелектричні матеріали, він буде ще менший і можна не враховувати у першому наближенні. Аналогічний висновок отримано і у [47] при експериментальному дослідженні Ge:P. Автором показано, що ефект розсіювання фононів на електронах важливий при $T=1-5$ К

Крім вище обговорюваного механізму, часто аналізується можливість розсіювання фононів на дислокаціях. Проте, як показано зокрема у [48], їх вплив, як і вплив електрон-фононної взаємодії, може бути суттєвим лише при дуже низьких T .

Подяки

Автори висловлюють вдячність професору Я.П. Салію за змістовні дискусії, що сприяли роботі над статтею.

Хиановська О.З. –аспірантка;

Галушак М.О. – доктор фізико-математичних наук, професор;

Матківський О.М. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Горічок І.В. – доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] Y. Liu, H. Xie, Z. Li, Y. Zhang, C. D. Malliakas, M. Al Malki, S. Ribet, S. Hao, T. Pham, Y. Wang, X. Hu, R. dos Reis, G. J. Snyder, C. Uher, C. Wolverton, M. G. Kanatzidis, V. P. Dravid, *Unraveling the Role of Entropy in Thermoelectrics: Entropy-Stabilized Quintuple Rock Salt PbGeSnCd_xTe_{3+x}*, Journal of the American Chemical Society (Accepted/In press) 145(15), 8677 (2023); <https://doi.org/10.1021/jacs.3c01693>.
- [2] G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Complex Thermoelectric Materials*, Nature Materials, 105 (2008): <https://doi.org/10.1038/nmat2090>.

- [3] X.L. Shi, J. Zou, Z. G. Chen, *Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices*, Chem. Rev., 120 (15), 7399 (2020).
- [4] T. Parashchuk, B. Wiendlocha, O. Cherniushok, R. Knura, K. T. Wojciechowski, *High Thermoelectric Performance of p-Type PbTe Enabled by the Synergy of Resonance Scattering and Lattice Softening*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 13(41), 49027 (2021); <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.1C14236>.
- [5] Q.H. Zhang, X.Y. Huang, S.Q. Bai, X. Shi, C. Uher, L. D. Chen. *Thermoelectric Devices for Power Generation: Recent Progress and Future Challenges*. Adv. Eng. Mater., 18 (2), 194 (2016); <https://doi.org/10.1002/adem.201500333>.
- [6] J. Shuai, Y. Sun, X. Tan, T. Mori. *Manipulating the Ge Vacancies and Ge Precipitates through Cr Doping for Realizing the High-Performance GeTe Thermoelectric Material*. Small, 16 (13) (2020); <https://doi.org/10.1002/SMLL.201906921>.
- [7] O. Khshanovska, T. Parashchuk, I. Horichok, *Estimating the upper limit of the thermoelectric figure of merit in n- and p-type PbTe*, Materials Science in Semiconductor Processing, 160, 107428 (13p) (2023); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107428>.
- [8] Ya. Saliy, L. Nykyruy, G. Cempura, O. Soroka, T. Parashchuk, I. Horichok. *Periodic nanostructures induced by point defects in $Pb_{1-x}Sn_xTe$* , Physics And Chemistry Of Solid State, 24 (1), 70 (2023); <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.70-76>.
- [9] O.M. Matkivskiy, V.I. Makovyshyn, T.I. Kupchak, G.D. Mateik, I.V. Horichok. *Thermoelectric properties of composite materials based on lead telluride*, Physics And Chemistry Of Solid State, 23 (2), 368 (2022); <https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss/article/view/5836>.
- [10] O.M. Matkivsky, Y.P. Saliy, I.V. Horichok. *Scattering Mechanisms in pressed PbTe*, Physics And Chemistry Of Solid State, 21 (1), 82 (2020); <https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss/article/view/2974/3759>.
- [11] D.M. Freik, S.I. Mudryi, I.V. Gorichok, R.O. Dzumedzey, O.S. Krunutcky, T.S. Lyuba, *Charge carrier scattering mechanisms in thermoelectric PbTe:Sb*, Ukr. J. Phys., 59 (7), 706 (2014).
- [12] B. M. Askerov, *Electron Transport Phenomena in Semiconductors*, 1994; <https://doi.org/10.1142/1926>.
- [13] L. Zhirifalko, *Statistical Physics of Materials*, Wiley, New York, 1973.
- [14] H. Wang, Y. Pei, A. D. LaLonde, and G. J. Snyder, *Heavily Doped p-Type PbSe with High Thermoelectric Performance: An Alternative for PbTe*, Adv. Mater., 23, 1366 (2011). <https://doi.org/10.1002/adma.201004200>.
- [15] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang and P. R. C. Kent, *Thermodynamic properties of PbTe, PbSe, and PbS: First principles study*, Phys. Rev. B: Condens. Matter, 80, 024304 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.024304>.
- [16] H. Wang , Y. Pei , A. D. LaLonde , and G. J. Snyder, *Heavily Doped p-Type PbSe with High Thermoelectric Performance: An Alternative for PbTe*, Adv. Mater., 23, 1366–1370 (2011). <https://doi.org/10.1002/adma.201004200>.
- [17] R. Knura, T. Parashchuk, A. Yoshiasa and K.T. Wojciechowski, *Origins of low lattice thermal conductivity of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ alloys for thermoelectric applications*, Dalton Trans., 50, 4323 (2021); <https://doi.org/10.1039/d0dt04206d>.
- [18] Алексеева Г.Т. *Теплопровідність халькогенідів свинцю і їх твердих розчинів на основі PbTe*, Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Л. 1984.
- [19] E. S. Toberer, A. Zevalkink, G. J. Snyder, *Phonon Engineering through Crystal Chemistry*, J. Mater. Chem., 21 (40), 15843 (2011); <https://doi.org/10.1039/c1jm11754h>.
- [20] R. Knura, T. Parashchuk, A. Yoshiasa, and K. T. Wojciechowski, *Evaluation of the double-tuned functionally graded thermoelectric material approach for the fabrication of n-type leg based on $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$* , Appl. Phys. Lett., 119, 223902 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0075126>.
- [21] T. Parashchuk, L. Chernyak, S. Nemov, and Z. Dashevsky, *Influence of Deformation on $Pb_{1-x}In_xTe_{1-y}I_y$ and $Pb_{1-x-y}Sn_xIn_yTe$ Films*, Phys. Status Solidi B, 2000304 (2020). <https://doi.org/10.1002/pssb.202000304>.
- [22] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова, *Напівпровідникові матеріали на основі сполук A^4B^6* . М.: Наука, 1975. 195с.
- [23] T. Tritt, *Thermal conductivity: theory, properties, and applications*, Edited by Terry Tritt, Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, 2004. ISBN 0-306-48327-0
- [24] R.P.Tye, *Thermal conductivity*. Edited by R.P.Tye, Dynatech Corporation, Cambridge Massachusetts, USA, Academic press. London and New York, V.1. 1969.
- [25] А.М. Косевич, *Основи механіки кристалічної ґратки*, М. Наука. 1972.
- [26] P.G. Klemens, *Thermal Resistance due to Point defects at high temperatures*, Phys.Rev., 119 (2), 507 (1960).
- [27] Yu.N. Zhuravlev, D.V. Korabelnikov, M.V. Aleinikova. *Ab initio calculations of the thermodynamic parameters of lithium, sodium, and potassium oxides under pressure*, Physics of the Solid State, 54 (7), 1518 (2012).
- [28] F. Ren, E.D. Case, J.R. Sootsman, M. G. Kanatzidis, H. Kong, C. Uher, E. Lara-Curzio, R. M. Trejo, *The high-temperature elastic moduli of polycrystalline PbTe measured by resonant ultrasound spectroscopy*, Acta Materialia, 56, 5954 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.07.055>.
- [29] P.G. Klemens. *The thermal conductivity of dielectric solids at low temperature*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 208(1092), 108 (1951), <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0147>.
- [30] P. G. Klemens, *The scattering of lowfrequency lattice waves by static imperfections*, Proc. Phys. Soc., London, Sect. A, 68, 1113 (1955).

- [31] M. K. Zhitinskaya, S. A. Némov, Yu. I. Ravich, *Effect of phonon scattering from neutral and charged impurity centers on the lattice heat conductivity of PbTe:(Tl, Na)*, Physics of the Solid State, 40 (7), 1098 (1998).
- [32] V.V. Prokopiv, L.V. Turovska, L.I. Nykyruy, I.V. Horichok, *Quasichemical modeling of defect subsystem of tin telluride crystals*, Chalcogenide letters, 13 (7), 309(2016).
- [33] G. A. Slack and S. Galginaitis, *Thermal conductivity and phonon scattering by impurities in CdTe*, Phys. Rev., 133, A253 (1964).
- [34] J. Callaway, *Model for lattice thermal conductivity at low temperatures*, Phys. Rev., 113, 1044 (1959).
- [35] M. Roufosse and P. G. Klemens, *Thermal conductivity of complex dielectric crystals*, Phys. Rev. B: Solid State, 7, 5379 (1973).
- [36] Dissertation présentée par Tania Claudio Weber en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences. Lattice Dynamics of Nanostructured Thermoelectric Materials // Julich Centre for Neutron Science JCNS and Peter Grunberg Institut PGI. Année académique 2012-2013.
- [37] Л.Е. Шелимова. *Температура Дебая напівпровідникових сполук A^4B^6* . НМ, 24, 1597 (1988).
- [38] T. Chonan and S. Katayama, *Molecular-Dynamics simulation of lattice thermal conductivity in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ and $Pb_{1-x}Ge_xTe$ at high temperatures*, J. Phys. Soc. Jpn., 75 (6), 064601 (2006), <https://doi.org/10.1143/JPSJ.75.064601>.
- [39] E. P. Papadakis, *Ultrasonic Phase Velocity by the Pulse-Echo-Overlap Method Incorporating Diffraction Phase Corrections*, J Acoust. Soc. Am., 42, 1045 (1967). <https://doi.org/10.1121/1.1910688>.
- [40] O. Madelung, *Festkörpertheorie I, II*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1972.
- [41] J.D. Chung, A.J.H. McGaughey, M. Kaviani, *Role of Phonon dispersion in Lattice Thermal Conductivity Modeling*, Transactions of the ASME, 126, 376 (2004).
- [42] І. Болеста, *Фізика твердого тіла. Навчальний посібник*, Львів, Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. 2003.
- [43] S. A. Aliev, R. I. Selim-zade, S. S. Ragimov. *Heat-transfer phenomena in alloys $Bi_{1-x}Sb_x$* , Semiconductors, 44 (10), 1275 (2010).
- [44] A. Ward and D. A. Broido, *Intrinsic phonon relaxation times from first-principles studies of the thermal conductivities of Si and Ge*, Phys. Rev. B, 81, 085205 (2010).
- [45] A. Ward, D. A. Broido, D. A. Stewart, G. Deinzer. *Ab initio theory of the lattice thermal conductivity in diamond*, Phys. Rev. B, 80, 125203 (2009).
- [46] I. G. Kuleev, *Electron-phonon entrainment, thermodynamic effects, and the thermal conductivity of degenerate conductors*, Physics of the Solid State, 41 (10), 1608 (1999).
- [47] H.H. Boghossian, K.S. Dubey. *Peripheral phonons and phonon conductivity of the doped semiconductor*, Solid State Communication, 27, 1065 (1978).
- [48] D. Greig, *Thermoelectricity and Thermal conductivity in the Lead Sulfide Group of semiconductors*, Phys. Rev., 120 (2), 358 (1960).

O.Z Khshanovska¹, M.O. Halushchak², O.M. Matkivskyi¹, I.V. Horichok¹

Analysis of heat conduction mechanisms in PbSnTe solid solutions

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, ostap.matkivskyi@pnu.edu.ua

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, Ukraine

In the paper, a theoretical calculation of the coefficient of thermal conductivity of solid solutions of PbSnTe was carried out. The contribution of phonon scattering on substitution atoms to the effect of reducing thermal conductivity has been established. The composition of the PbSnTe solid solution, characterized by the lowest values of the lattice component of the thermal conductivity coefficient K_{lat} , was determined. The concentration of intrinsic charge carriers in solid solutions is calculated and their influence on the thermoelectric parameters of the material is shown.

Keywords: thermoelectric materials, solid solutions, thermal conductivity coefficient.