

## Расчет теплопроводности наноструктурированного $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ с учетом реального фононного спектра

© Л.П. Булат<sup>1</sup>, Д.А. Пшеная-Северин<sup>2,3</sup>, В.Б. Освенский<sup>4</sup>, Ю.Н. Пархоменко<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО,  
191002 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> ОАО „Гиредмет“,  
119017 Москва, Россия

E-mail: d.pshenay@mail.ru, girlab22@mail.ru

(Получена 12 декабря 2016 г. Принята к печати 19 декабря 2016 г.)

Приведены результаты расчета теплопроводности решетки в теллуриде висмута и оценки ее снижения в наноструктурированном материале за счет граничного рассеяния. Расчет проводился с использованием метода решеточной динамики с учетом реального спектра фононов и фонон-фононного взаимодействия. Его результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными для кристаллического материала. Оценки для наноструктурированного материала дали снижение теплопроводности на 30% при размерах зерен 20 нм. Проводится сравнение данного метода расчета с расчетами, использующими приближенные методы описания спектра и процессов рассеяния. Показано, что наименьшее отличие в оценках (около 10%) может быть получено при использовании приближения постоянного матричного элемента фонон-фононного рассеяния с коррекцией частотной зависимости для акустических мод.

DOI: 10.21883/FTP.2017.06.44544.03

### 1. Введение

Наноструктурирование широко используется в последние десятилетия для повышения эффективности термоэлектрического преобразования энергии. Для материалов на основе теллуридов висмута повышение эффективности связано в основном с уменьшением теплопроводности решетки  $\kappa_{\text{ph}}$  за счет рассеяния фононов на нанонеоднородностях [1–3]. Длины свободного пробега фононов  $l$  зависят от частоты, а дополнительное рассеяние на границах нанозерен с размером  $L$  подавляет вклад в  $\kappa_{\text{ph}}$  фононов с  $l > L$ . Поэтому для оценок влияния наноструктурирования важно правильно описать не только величину теплопроводности, но и распределение вкладов в  $\kappa_{\text{ph}}$  по частотам и длинам свободного пробега с учетом возможно более точного описания спектра и процессов рассеяния фононов.

Экспериментальные значения теплопроводности решетки в кристаллических образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при комнатной температуре в плоскости скола варьируются от 1.2–1.4 [4,5] до 1.7 Вт/мК [6]. В направлении тригональной оси она примерно в 2 раза ниже [4,6]. Расчеты по методу молекулярной динамики с использованием классических межатомных потенциалов дали значения  $\kappa_{\text{ph}}$  в плоскости скола 2.4 [7] и 1.3 Вт/мК [8]. В [9] было экспериментально получено сильное снижение теплопроводности (до 0.2–0.31 Вт/мК) в наноструктурированных тонких пленках твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Расчеты в рамках модели Дебая–Каллавея в [9] дали хорошее согласие с экспериментом при условии ис-

пользования более низких значений температур Дебая 96 и 62 К для продольных и поперечных акустических мод, полученных из расчетов фононного спектра [7], по сравнению с часто используемым значением 155.5 К [4], соответствующим всему диапазону частот фононных мод. Это наиболее простой подход, учитывающий особенности фононного спектра при расчете  $\kappa_{\text{ph}}$ . В [10] на основе классического межатомного потенциала из [8] был проанализирован парциальный вклад в теплопроводность фононных мод различного типа. Было показано, что фононы с длиной свободного пробега от 1 до 10 нм дают около 80% теплопроводности решетки. Поэтому для эффективного снижения теплопроводности в наноструктурированном материале размеры зерен должны быть соответствующими. Схожий вывод был сделан и в работе [11], где спектр и фонон-фононные взаимодействия описывались из первых принципов. С другой стороны, оценки в рамках модели Дебая–Каллавея предсказывают сильное снижение теплопроводности при больших размерах зерен [9]. Оценки влияния рассеяния на нановключениях с учетом нелинейности фононного спектра в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  проводились также в [12,13]. Несмотря на то что они были основаны на различных моделях фононного спектра, эти оценки предсказывали значительное снижение  $\kappa_{\text{ph}}$  (на 20 [13] и 40–50% [12]). Таким образом, результаты оценок зависят как от способа описания межатомных взаимодействий, так и от использованных приближений для спектра и рассеяния фононов. В данной работе для описания межатомных взаимодействий в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  использовался

классический потенциал с параметрами из [8]. Хотя расчеты из первых принципов [11] могут дать большую точность для описания межатомных взаимодействий, вычисление силовых постоянных 3-го порядка при этом требует значительно больших компьютерных ресурсов. Как будет показано далее, результаты расчетов в данной работе неплохо согласуются с [11] и с экспериментом. Основной целью данной работы является сравнение различных приближений для описания спектра и рассеяния фононов в процессе вычисления теплопроводности в объемном и наноструктурированном материале при использовании одной и той же модели межатомного взаимодействия.

## 2. Расчет теплопроводности решетки

Силы межатомного взаимодействия и тензор упругих напряжений вычислялись с помощью программы GULP [14]. Полученные равновесные параметры ромбоэдрической решетки ( $a = 10.429 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 23.847^\circ$ ) близки к экспериментальным значениям ( $10.477 \text{ \AA}$ ,  $24.159^\circ$  [4]). Силовые постоянные 2-го и 3-го порядков, необходимые для описания фононного спектра и параметров трехфононных процессов рассеяния, были вычислены с использованием программы Phonopy [15,16]. Расчеты проводились для ромбоэдрической суперъчейки  $3 \times 3 \times 3$ , а времена жизни фононов вычислялись на сетке  $35 \times 35 \times 35$  в обратном пространстве. Полученный фононный спектр согласуется с приведенным ранее в [8]. Для вычисления теплопроводности использовалось приближение одномодового времени релаксации (ОМВР) [16]. В результате значения теплопроводности решетки оказались равными 1.59 и 0.9 Вт/мК в плоскости скола и вдоль тригональной оси соответственно. Сходимость по размеру суперъчейки и по сетке в обратном пространстве для теплопроводности была на уровне 1–2%. Полученные значения теплопроводности неплохо согласуются с экспериментальными данными.

На рис. 1, *a, b* приведены парциальные вклады в теплопроводность фононов с различными частотами. Кривые *I* (*I'*) соответствуют  $\kappa_{\text{ph},1(3)}$ , вычисленной в описанном выше приближении ОМВР. Три акустические ветви ( $\nu < 1.8 \text{ Гц}$ ) дают около 65% вклада в теплопроводность. Вклад трех низкочастотных оптических ветвей ( $1.8 < \nu < 2.3 \text{ ТГц}$ ) составил 21.6%, а остальные 13.4% соответствуют вкладу оставшихся 9 высокочастотных оптических ветвей, что неплохо согласуется с более точными первопринципными расчетами [11].

На рис. 2 приведены зависимости кумулятивной теплопроводности от длины свободного пробега. Эта величина характеризует вклад в теплопроводность фононов с длиной пробега меньше заданной. В описанном выше расчете спектр, времена жизни фононов и величина теплопроводности определялись только моделью межатомного взаимодействия. Результаты данного расчета соответствуют кривым *I*, *I'* и *I''* для теплопроводностей

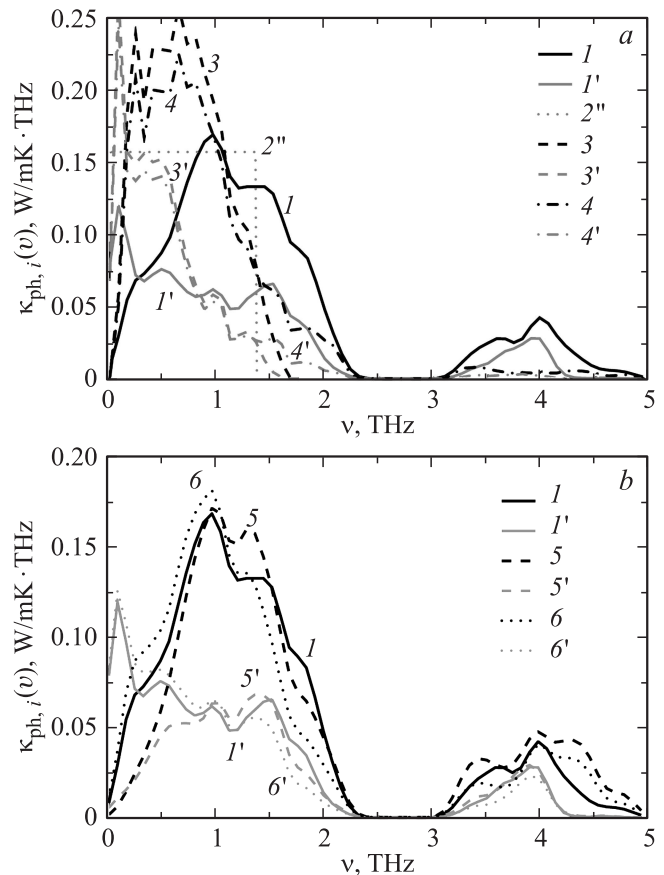


Рис. 1. *a, b* — парциальные вклады в теплопроводность фононов с различными частотами, вычисленные с использованием рассматриваемых моделей (см. пояснения в тексте).

в плоскости скола  $\kappa_{\text{ph},1}$ , вдоль тригональной оси  $\kappa_{\text{ph},3}$  и усредненной по направлениям величины  $\kappa_{\text{ph},a}$ . Для типичных размеров зерен  $L = 20 \text{ нм}$  вклад фононов с  $l < L$  составляет 78 (58, 70)% для  $\kappa_{\text{ph},1(3,a)}$  соответственно. Поскольку объемные наноструктурированные материалы обычно изотропны, можно ожидать снижения теплопроводности при таких размерах зерен на 30%.

Поскольку расчет спектра и особенно времен жизни фононов является ресурсоемкой задачей, для оценок используются и другие модели. В наиболее простой модели Дебая (кривая *2''* на рис. 2, *a*) вклад в  $\kappa_{\text{ph},a}$  а фононов с  $l < L$  составляет около 55%, что соответствует снижению теплопроводности на 45%. В следующем по сложности подходе учитывается только реальный спектр фононов, а параметр  $A_i$  в выражении для времени релаксации при фонон-фононных процессах  $\tau_i = A_i \omega^{-2}$  определяется из величины  $\kappa_{\text{ph},i}$  (кривые *3, 3'* на рис. 2, *a*). Для теллурида висмута и сурьмы такой подход использовался в [13] с учетом только акустических мод. Для Si,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и ZnSb подобный подход использовался в работе [17], но степенная зависимость для времени релаксации экстраполировалась на весь спектр частот. Этому приближению соответствуют кривые *4, 4'* на

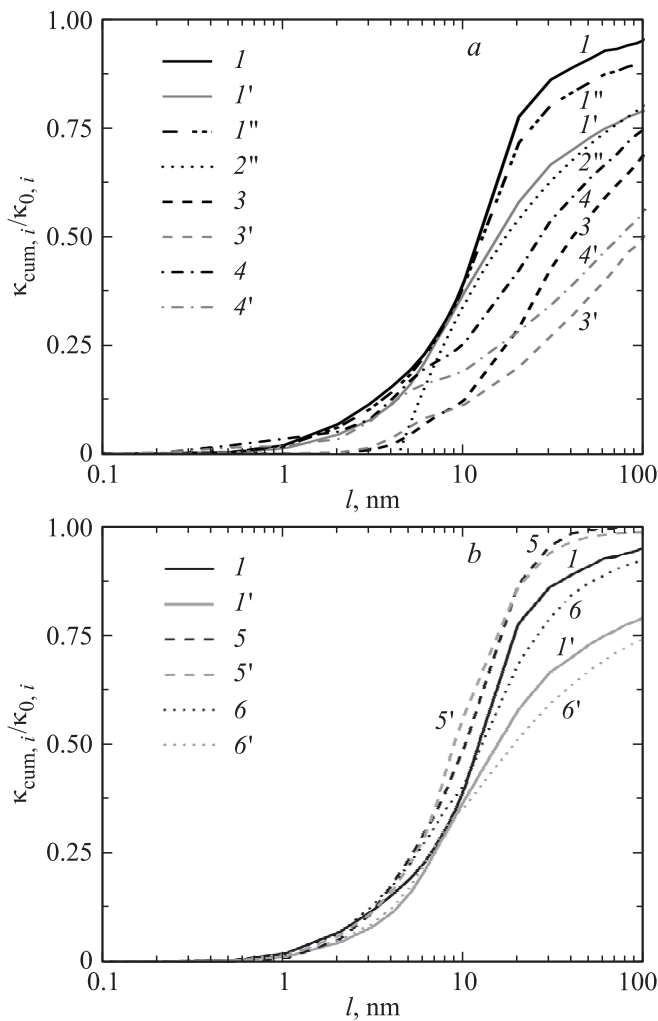


Рис. 2. Кумулятивная теплопроводность (см. пояснения в тексте).

рис. 2,а. Последние два подхода дают для  $\kappa_{cum,1(3)}$  30 (20) и 40 (30)% соответственно. В результате предсказанное снижение теплопроводности оказывается заметно бóльшим, чем в более точном расчете (ОМВР). Как видно из рис. 1,а (ср. кривые 2'', 3, 4 (3', 4') с 1 1')), это связано с тем, что указанные приближения практически не учитывают вклад оптических фононов в теплопроводность и поэтому завышают вклад акустических мод.

В области высоких частот спектральная зависимость более точно описывается в приближении постоянного матричного элемента  $\Phi_0$  для трехфононных процессов (кривые 5, 5' на рис. 1,б, 2,б). Однако при этом не учитывается рост времени релаксации при малых частотах акустических фононов. Как было показано в [18], для акустических мод матричные элементы рассеяния пропорциональны частоте. Поэтому с помощью небольшой модификации программы Phopору был проведен также расчет, в котором матричные элементы  $\Phi_0$  умножались на корректирующий множитель  $\omega_v(\mathbf{q})/\omega_D$  для

случая, когда  $\nu$  соответствовало акустическому фонону. Результаты, полученные таким методом, приведены на рис. 1, б, 2, б (кривые 6, 6') и лучше всего согласуются с наиболее точным расчетом (кривые 1, 1'). Помимо этого, последний вариант лучше учитывает анизотропию теплопроводности (ср. кривые 6 (6') с 1 (1') на рис. 2, б).

### 3. Заключение

Таким образом, в данной работе было проведено сравнение различных методов оценок теплопроводности в наноструктурированном материале на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Все рассматриваемые варианты расчетов основывались на одной и той же модели для описания межатомного взаимодействия. В наиболее точном варианте расчета учитывался как реальный спектр фононов, так и времена жизни, рассчитанные с использованием силовых постоянных 3-го порядка. Оценки с использованием этого подхода дают снижение теплопроводности на 30% при размерах зерен 20 нм. Расчеты в модели Дебая, а также с учетом реального спектра фононов, но с использованием степенной зависимости времени релаксации, дают на 30–40% бóльшие величины снижения теплопроводности. Это отклонение можно уменьшить до 10%, если при вычислении времени жизни фононов использовать приближение постоянного матричного элемента с коррекцией частотной зависимости для акустических мод.

Авторы выражают благодарность проф. Г.Д. Снайдеру (G.J. Snyder) за обсуждение работы.

### Список литературы

- [1] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren. *Science*, **320**, 634 (2008).
- [2] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T.M. Tritt. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 102111 (2009).
- [3] L.P. Bulat, I.A. Drabkin, V.V. Karataev, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, M.G. Lavrentev, A.I. Sorokin, D.A. Pshenai-Severin, V.D. Blank, G.I. Pivovarov, V.T. Bublik, N.Yu. Tabachkova. *J. Electron. Mater.*, **42**, 2110 (2013).
- [4] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$*  (М., Наука, 1972). [Пер.: В.М. Goltsman, B.A. Kudinov, I.A. Smirnov. *Semiconductor Thermoelectric Materials Based on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$*  (Moscow, Nauka, 1972)].
- [5] H.J. Goldsmid. *Proc. Phys. Soc. B*, **69**, 203 (1956).
- [6] C.B. Satterthwaite, J.R.W. Ure. *Phys. Rev.*, **108**, 1164 (1957).
- [7] B.-L. Huang, M. Kaviany. *Phys. Rev. B*, **77**, 125209 (2008).
- [8] B. Qiu, X. Ruan. *Phys. Rev. B*, **80**, 165203 (2009).
- [9] C. Chiritescu, C. Mortensen, D.G. Cahill, D.G. Cahill, D. Johnson, P. Zschack. *J. Appl. Phys.*, **106**, 073503 (2009).
- [10] Y. Wang, B. Qiu, A.J.H. Mc Gaughey, X. Ruan, X. Xu. *J. Heat Transf.*, **135**, 091102 (2013).
- [11] O. Hellman, D. Broido. *Phys. Rev. B*, **90**, 134309 (2014).
- [12] N.A. Katcho, N. Mingo, D.A. Broido. *Phys. Rev. B*, **85**, 115208 (2012).

- [13] L.P. Bulat, V.B. Osvenskii, D.A. Pshenay-Severin. J. Electron. Mater., **43**, 3780 (2014).
- [14] J.D. Gale. JCS Faraday Trans., **93**, 629 (1997).
- [15] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka. Phys. Rev. B, **78**, 134106 (2008).
- [16] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka. Phys. Rev. B, **91**, 094306 (2015).
- [17] L. Bjerg, B.B. Iversen, G.K.H. Madsen. Phys. Rev. B, **89**, 024304 (2014).
- [18] P.G. Klemens. Sol. St. Phys., **7**, 1 (1958).

Редактор Г.А. Оганесян

### Calculation of thermal conductivity in nanostructured Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> taking into account real phonon spectrum

L.P. Bulat<sup>1</sup>, D.A. Pshenay-Severin<sup>2,3</sup>, V.B. Osvenskii<sup>4</sup>, Yu.N. Parkhomenko<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ITMO University,  
191002 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> Peter Great St. Petersburg Polytechnic University,  
195251 St. Petersburg, Russia

<sup>4</sup> „Giredmet“ Ltd.,  
119017 Moscow, Russia

**Abstract** In this work the results of lattice thermal conductivity calculations in bismuth telluride and its decrease in nanostructured material due to boundary scattering are presented. The calculations were performed using lattice dynamics method with the account of real phonon spectrum and phonon-phonon interactions. The results quite well agree with experimental data for crystalline material. The estimations for nanostructure material gave thermal conductivity decrease of 30% at 20 nm grain size. The comparison was made with other methods using approximate description of spectrum and phonon scattering. It was shown that the smallest deviation in estimations (about 10%) can be obtained using approximation of constant matrix element for phonon-phonon scattering with the correction of frequency dependence for acoustic modes.