

03,10,19

## Исследование фононной теплопроводности твердых растворов CoSi-CoGe с использованием *ab initio* динамики решетки

© Д.А. Пшеная-Северин, П.П. Константинов, А.Т. Бурков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: d.pshenay@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 июля 2022 г.  
В окончательной редакции 11 июля 2022 г.  
Принята к публикации 18 июля 2022 г.

Исследована решеточная теплопроводность твердых растворов на основе моносилцида и моногерманида кобальта. Экспериментально измерены электропроводность и теплопроводность CoSi и твердых растворов  $\text{CoGe}_x\text{Si}_{1-x}$  ( $x = 0.03$  и  $0.07$ ) в диапазоне температур 80–350 К. С помощью методов *ab initio* решеточной динамики были рассчитаны фононные спектры и теплопроводность в твердых растворах  $\text{CoGe}_x\text{Si}_{1-x}$ . Результаты расчета хорошо согласуются с результатами измерений, полученными в настоящей работе, и с литературными данными. Показано, что уже при содержании 10–15 at.% Ge теплопроводность решетки снижается примерно в 2 раза по сравнению с чистым моносилцидом кобальта, а при содержании германия около 70 at.% снижение может достигать 3.5 раз.

**Ключевые слова:** теплопроводность решетки, термоэлектрики, *ab initio* динамика решетки.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53324.434

### 1. Введение

Материалы на основе моносилцида кобальта являются перспективными термоэлектриками, так как обладают высоким фактором мощности, механически прочны и устойчивы при высоких температурах, состоят из дешевых, доступных и нетоксичных компонентов. Для повышения их термоэлектрической эффективности необходимо исследовать возможность снижения теплопроводности решетки.

Моносилцид кобальта кристаллизуется в нецентросимметричной кубической структуре B20 (пространственная группа  $P2_13$ , No.198) [1]. Он обладает высоким фактором мощности, однако теплопроводность решетки в чистом CoSi также высока — примерно  $\kappa_{\text{ph}} = 10.7\text{--}12.3$  W/m K при комнатной температуре [2,3]. Для снижения решеточной теплопроводности можно использовать метод твердых растворов. Ранее наиболее подробно исследовались твердые растворы на основе моносилцида кобальта с замещением кобальта на железо или никель [2,4,5]. Однако в них, кроме изменения теплопроводности решетки, одновременно происходит изменение концентрации носителей тока, термоэдс и электропроводности. Кроме того, различия масс атомов Co и Fe(Ni) невелики, что подразумевает небольшое снижение теплопроводности решетки. Кроме моносилцидов со структурой B20, существуют изоструктурные моногерманиды, например, CoGe. Из-за значительного (примерно в 2.5 раза) различия масс Si и Ge можно ожидать заметного снижения  $\kappa_{\text{ph}}$ . Изoelekтронное замещение кремния германием не должно менять концентрацию носителей

тока, поэтому, в принципе, возникает возможность независимо менять электронные и решеточные свойства, создавая твердые растворы с замещением в обеих подрешетках.

Чистый моногерманид кобальта исследовался ранее в ряде работ [9–13]. В работе [9] изучался полиморфизм моногерманидов при высоком давлении и температуре. Модификация CoGe со структурой B20 может быть получена синтезом при высоком давлении. При нормальном давлении данная модификация существует, но, по-видимому, является метастабильной. В работе [10] указывалось, что в результате отжига при 600°C она переходит в моноклинную модификацию. В работе [10] исследовались также магнитные свойства, электропроводность и термоэдс CoGe, которая при комнатной температуре составила  $-32$   $\mu\text{V/K}$ . При уменьшении температуры до 120 К наблюдался переход от парамагнитного к антиферромагнитному состоянию. В то же время измеренные в [11] зависимости намагниченности от магнитного поля в CoGe при 5 К и 300 К демонстрировали малую диамагнитную восприимчивость. В работах [11,12] также теоретически исследовалась электронная зонная структура, механические и тепловые свойства CoGe в структуре B20, был сделан вывод о достаточной стабильности материала. В работе [13] исследовался CoGe и твердые растворы с замещением Co на Fe или Ni. Наибольшая термоэлектрическая эффективность 0.11 была получена для чистого CoGe при комнатной температуре, а термоэдс оказалось близка к таковой в CoSi и составила  $-80$   $\mu\text{V/K}$ . При полной теплопроводности 9 W/m K, решеточная часть оказалась равной 5.3 W/m K.

Твердые растворы CoSi-CoGe изучались в работах [6,8]. В работе [6] исследовались твердые растворы с содержанием германия до 15 at.% в диапазоне температур ниже и вблизи комнатной. При этом было обнаружено заметное снижение теплопроводности, рост электропроводности при слабом изменении термоэдс, что дало значение термоэлектрической эффективности (figure of merit)  $zT = 0.11$  при 350 K [6]. В работе [8] исследовались составы  $\text{CoGe}_x\text{Si}_{1-x}$  до 50 at.% Ge. Было получено значительное увеличение фактора мощности (до  $6 \text{ mW/m K}^2$ ), максимальная термоэдс (примерно  $-100 \mu\text{V/K}$ ) наблюдалась при добавлении 5 at.% Ge, а также указывалось на возможность заметного снижения теплопроводности в этих твердых растворах, хотя экспериментальные данные не приводились. Значений теплопроводности для твердых растворов  $\text{CoGe}_x\text{Si}_{1-x}$  с высоким содержанием германия в литературе обнаружено не было.

Поэтому интересно более подробно теоретически и экспериментально изучить теплопроводность твердых растворов  $\text{CoGe}_x\text{Si}_{1-x}$ . В данной работе с использованием *ab initio* подхода были рассчитаны фоновые спектры твердых растворов моносилцида и моногерманида кобальта в структуре B20, а также теплопроводность решетки для всего диапазона составов. Экспериментально были измерены электропроводность и теплопроводность образцов CoSi и  $\text{CoGe}_x\text{Si}_{1-x}$  с содержанием 3 и 7 at.% Ge в диапазоне 80–350 K. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными, полученными в данной работе и в литературе.

## 2. Экспериментальное исследование электропроводности и теплопроводности

Образцы чистого CoSi и твердых растворов  $\text{CoGe}_x\text{Si}_{1-x}$  ( $x = 0.03, 0.07$ ) были получены методом прямого сплавления в индукционной печи с последующей кристаллизацией по методу Бриджмена. Анализ структуры, полученный с помощью порошковой рентгеновской дифракции, показал, что образцы являются однофазными с кубической структурой B20. Образцы были поликристаллическими с размером зерен от нескольких десятков микрометров и выше. Измерения теплопроводности проводились стационарным методом. Измерения электропроводности проводились четырехзондовым методом [7]. Для чистого образца результаты измерений хорошо согласуются с результатами, полученными ранее [2,14]. Результаты измерений электропроводности для чистого CoSi и указанных твердых растворов приведены на рис. 1. Во всех образцах электропроводность уменьшается с температурой, что связано с рассеянием носителей тока на фонах. В твердых растворах электропроводность снижается по сравнению с CoSi и ее температурная зависимость становится более полой, что обусловлено дополнительным рассеянием на точечных дефектах.

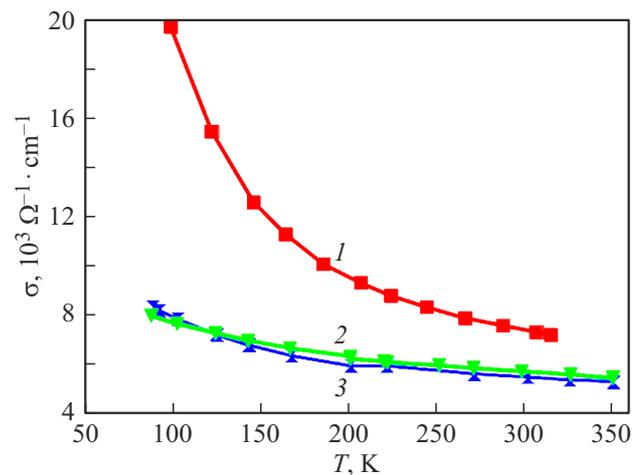


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности для образцов чистого CoSi (1) и твердых растворов с замещением Si 3 at.% (2) и 7 at.% (3) Ge.

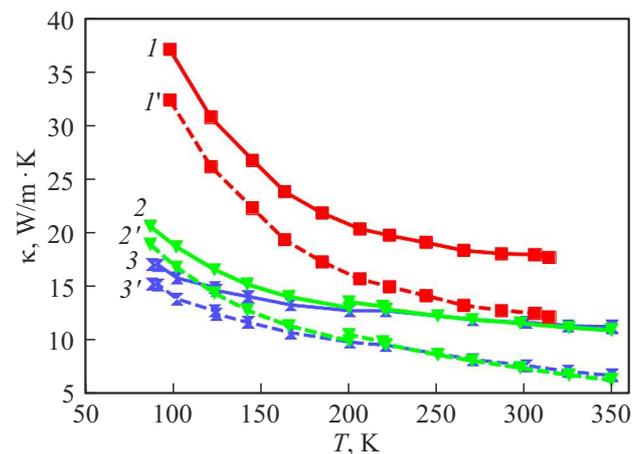


Рис. 2. Температурные зависимости полной (сплошные кривые 1–3) и решеточной (пунктир 1'–3') теплопроводности для образцов чистого CoSi (1, 1') и твердых растворов с замещением Si 3 at.% (2, 2') и 7 at.% (3, 3') Ge.

На рис. 2 приведены зависимости полной и решеточной теплопроводности от температуры. Решеточная теплопроводность выделялась из полной с учетом электронного вклада  $\kappa_e = LT\sigma$ , вычисленного по закону Видемана–Франца с числом Лоренца для вырожденной статистики  $L = \pi^2/3(k_B/e)^2$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $e$  — заряд электрона. Из рисунка видно, что дополнительное рассеяние на точечных дефектах в твердом растворе снижает теплопроводность особенно сильно при низких температурах. Одновременно температурная зависимость теплопроводности становится более плавной. При комнатной температуре теплопроводность решетки чистого CoSi составила  $12.5 \text{ W/m K}$ . В исследованных твердых растворах с 3 и 7 at.% Ge она оказалась примерно одинаковой и равной  $7.3$  и  $7.5 \text{ W/m K}$ . Таким образом, снижение теплопроводности

решетки составило около 40%. Эти результаты согласуются с литературными данными.

### 3. Расчет фононных спектров и теплопроводности решетки

Для расчета фононного спектра и теплопроводности с учетом трехфононных процессов рассеяния необходимо определить тензор силовых постоянных второго и третьего порядков, составленные из коэффициентов разложения полной энергии кристалла в ряд Тейлора по компонентам атомных смещений. Силы межатомного взаимодействия связаны с производными от полной энергии по смещениям атомов, поэтому также выражаются через силовые постоянные и компоненты атомных смещений. Силовые постоянные могут быть определены с использованием метода суперъядейки. В этом методе задаются смещения одного или пары атомов из положения равновесия и с помощью *ab initio* подходов рассчитываются возникающие при этом силы межатомного взаимодействия. Проведя подобные расчеты для ряда атомных конфигураций, можно получить систему уравнений, связывающих силы и смещения, из которой определяются неизвестные силовые постоянные. Этот метод реализован в программе Phono3Py [15,16].

Для расчета сил межатомного взаимодействия была использована кубическая суперъядейка  $3 \times 3 \times 3$  для определения силовых постоянных 2-го порядка и  $2 \times 2 \times 2$  — для силовых постоянных 3-го порядка. Силы межатомного взаимодействия рассчитывались в программе VASP [17,18] в скалярно-релятивистском приближении с использованием градиентного функционала плотности GGA-PBE (граничная энергия 500 eV, сетка в  $k$ -пространстве, эквивалентная  $6 \times 6 \times 6$  для элементарной ячейки). Для CoSi оптимальные параметры решетки ( $a_0 = 4.429 \text{ \AA}$ ,  $x_{\text{Co}} = 0.145$ ,  $x_{\text{Si}} = 0.843$ ), фононный спектр и теплопроводность решетки были рассчитаны нами ранее в работе [14] и хорошо согласуются с экспериментом [1,2]. Для CoGe релаксация атомных позиций и постоянной решетки дала значения  $a_0 = 4.642 \text{ \AA}$ ,  $x_{\text{Co}} = 0.136$ ,  $x_{\text{Ge}} = 0.839$ . В литературе для постоянной решетки приводятся экспериментальные значения  $a_0 = 4.637 \text{ \AA}$  [9] и  $4.631 \text{ \AA}$  [10], а для атомных позиций  $x_{\text{Co}} = 0.135$ ,  $x_{\text{Ge}} = 0.840$  [9]. Таким образом, расчетные значения согласуются с экспериментальными с точностью порядка 0.1%.

Фононные спектры и парциальная плотность фононных состояний приведены на рис. 3 и 4. В CoSi массы атомов кобальта и кремния различаются сильно, поэтому в низкочастотной области фононного спектра основной вклад в плотность состояний дают колебания атомов Co, а в высокочастотной — Si. В CoGe атомные массы составляющих элементов ближе друг к другу, и средняя масса атомов увеличивается по сравнению с CoSi, поэтому диапазон фононных частот уменьшается с 14 THz в CoSi до 9 THz в CoGe, а парциальные вклады

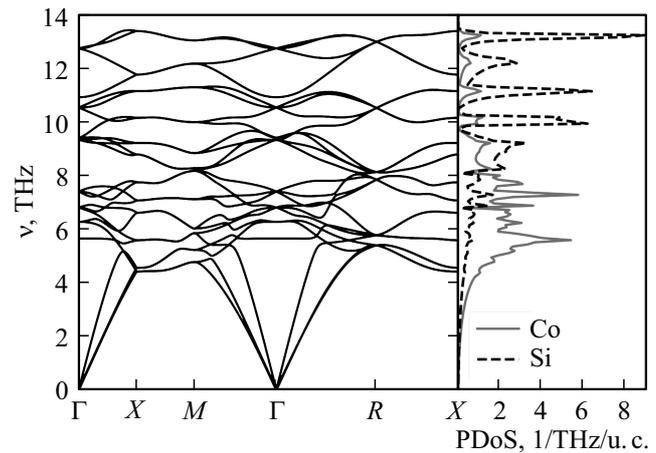


Рис. 3. Фононный спектр в CoSi и вклад в плотность фононных состояний от колебаний Co и Si.

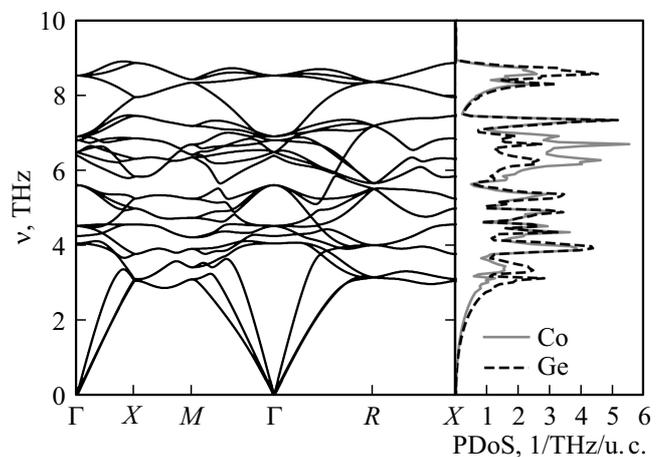


Рис. 4. Фононный спектр в CoGe и вклад в плотность фононных состояний от колебаний Co и Ge.

в плотность состояний от колебаний атомов Co и Ge близки по величине и распределены схожим образом во всем диапазоне частот.

Теплопроводность в CoGe с учетом трехфононных процессов рассеяния в приближении времени релаксации была вычислена на сетке  $25 \times 25 \times 25$ , что обеспечило сходимость по величине  $\kappa_{\text{ph}}$  с точностью 0.1 W/mK. При комнатной температуре было получено значение  $\kappa_{\text{ph}} = 4.8 \text{ W/mK}$ . Это значение хорошо согласуется с экспериментом (примерно на 10% ниже экспериментального 5.3 W/mK из работы [13]). Для CoSi расчетное значение составило 10.8 W/mK, а экспериментальные значения имеют некоторый разброс, от 10.7 [2] до 12.3 [6,3] и 12.5 W/mK в настоящей работе, т.е. ошибка составляет около 10%.

Для расчета теплопроводности решетки в твердых растворах был использован *ab initio* подход, сочетающий метод виртуального кристалла и решеточной динамики (virtual crystal *ab initio* lattice dynamics, VC-ALD).

В этом методе проводится расчет силовых постоянных для крайних составов твердого раствора, после этого силовые постоянные и атомные массы для каждого состава получаются линейной интерполяцией. При вычислении теплопроводности решетки фонон-фононное рассеяние учитывается в приближении виртуального кристалла, однако, как показано в [19–22], оказывается необходимым дополнительно учесть рассеяние фононов на точечных дефектах за счет разности масс ионов. Подобный подход первоначально применялся в рамках модели Дебая к твердым растворам Si-Ge, GaAs-InAs и InP-AsP в работе Абелеса [23]. Для термоэлектрических материалов он применялся, например, для твердых растворов  $Mg_2Si$ - $Mg_2Sn$ ,  $Mg_2Ge$ - $Mg_2Sn$  и  $Mg_2Si$ - $Mg_2Ge$  в работе [24]. Более современный вариант с использованием информации о спектре и фонон-фононном рассеянии из *ab initio* расчетов успешно применялся к ряду материалов, например, к твердым растворам  $PbTe_{1-x}Se_x$  [19],  $Mg_2Si_xSn_{1-x}$  [20], Si-Ge [25], полугейслеровым сплавам [21]. В работе [22] было проведено сравнение результатов расчета в VC-ALD приближении с более точным подходом, основанном на методах молекулярной динамики для двух модельных систем на основе аргона и кремния с искусственно вводимым разупорядочением за счет изменения массы части атомов. Анализ времен релаксации и теплопроводности показал, что расчеты по методу VC-ALD согласуются с результатами молекулярной динамики при отсутствии аномально большого вклада в теплопроводность высокочастотных фононов, который возникал в модельной системе на основе аргона [22]. В присутствии такого вклада происходит сильная недооценка величины теплопроводности, что связано с уменьшением времени релаксации для рассеяния высокочастотных фононов на точечных дефектах [22].

Для CoSi и CoGe парциальные вклады в теплопроводность фононов с различными частотами приведены на рис. 5. Видно, что в CoSi наибольший вклад дают акустические моды в диапазоне до 5.5 THz и среднечастотная область от 5.5 до 8 THz. В этой области преобладает колебательный вклад атомов Co. Область спектра от 8 до 14 THz, соответствующая колебаниям Si, почти не дает вклада в теплопроводность. В CoGe частоты сдвинуты вниз: акустическая область — до 4.5 THz, и средние частоты — от 4.5 до 7 THz. Область от 7 до 11 THz также практически не дает вклада в теплопроводность. Из-за меньшего различия масс в CoGe в акустические моды дают вклады как колебания Co, так и Ge с небольшим преобладанием последнего. Вблизи 6 THz преобладает колебательный вклад от атомов Co. Поскольку на зависимостях (рис. 5) нет выделенного вклада высокочастотных мод в теплопроводность, то, в соответствии с выводами работы [22], можно ожидать, что применение VC-ALD метода для данных твердых растворов должно дать разумные результаты.

С использованием полученных силовых постоянных для CoSi и CoGe, по методу VC-ALD была рассчитана

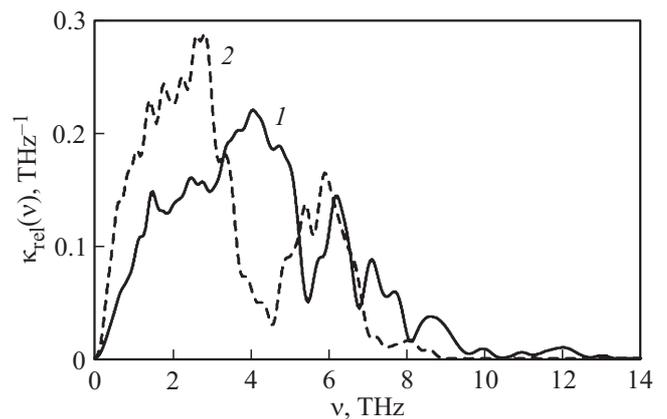


Рис. 5. Относительный вклад фононов с различными частотами в теплопроводность решетки CoSi (1) и CoGe (2).

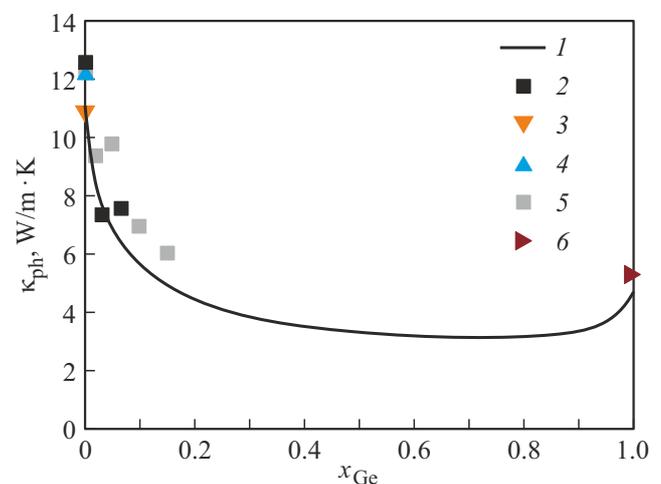


Рис. 6. Зависимость решеточной теплопроводности от состава твердого раствора  $CoGe_xSi_{1-x}$  при 300 К. Сплошная кривая 1 — расчет, символы — экспериментальные данные из настоящей работы (2) и из литературы: 3 [2], 4 [3], 5 [6], 6 [13].

теплопроводность для всего диапазона составов. Результаты приведены на рис. 6. Для сравнения на график помещены также данные для крайних составов и для составов  $CoGe_xSi_{1-x}$  до 15 at.% из работы [6]. Экспериментальные значения, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с литературными данными. За исключением вероятного выброса при 5 at.% [6], отличие расчетных значений от экспериментальных составляет от 10 до 18%. Разброс экспериментальных значений может быть вызван возможным отклонением состава образцов от закладки. Это косвенно подтверждается отличием зависимостей постоянной решетки от состава в работе [6] от данных работы [8]. Если в действительности содержание Ge в [6] оказалось меньше номинального, то экспериментальные точки должны сместиться влево, что улучшит согласие. С точки зрения методики

расчета отклонения от эксперимента, во-первых, связаны с неточностью описания крайних составов, для которых были получены примерно на 10% меньшие значения  $\kappa_{ph}$ . Это может быть связано с неточностью описания фононного спектра, а также использованием для решения уравнения Больцмана приближения времени релаксации. Другой причиной могут быть приближения, используемые в самом методе VC-ALD [20,22]. В частности, возможно, следует уточнить выражения, используемые для расчета вероятности рассеяния на точечных дефектах, которые были первоначально получены для изотопического рассеяния во втором порядке теории возмущений [26]. В данном случае различия масс замещаемых элементов более значительны, чем типичный разброс масс для изотопов. Это может приводить к переоценке влияния рассеяния на точечных дефектах. По-видимому, более последовательный учет изменения спектра и рассеяния должен быть проведен по методу когерентного потенциала.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе экспериментально и теоретически была исследована зависимость теплопроводности решетки от состава в твердых растворах CoSi-CoGe. Полученные экспериментальные данные согласуются с имеющимися в литературе. Был проведен *ab initio* расчет теплопроводности решетки в указанных твердых растворах, который дал хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными. В результате, как экспериментальные данные, так и проведенные оценки говорят о возможности снижения теплопроводности решетки в твердых растворах CoSi-CoGe примерно в 2 раза по сравнению с CoSi при содержании германия уже 10–15%. Максимальное расчетное снижение в 3.5 раза предсказывается при 70 at.% Ge. Однако при большом содержании германия стабильность твердых растворов может оказаться ниже, а дополнительное рассеяние носителей на точечных дефектах может снизить электропроводность. Поэтому, по-видимому, более перспективно для повышения  $zT$  исследовать диапазон составов вблизи CoSi, где наблюдается заметное снижение теплопроводности, а имеющиеся экспериментальные данные говорят о возможности повышения фактора мощности [6,8].

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] П.В. Гельд, Ф.А. Сидоренко. Силициды переходных металлов четвертого периода. Металлургия, М. (1971). 584 с.
- [2] M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev. In: CRC Handbook of Thermoelectrics/Ed. D.M. Rowe. CRC Press, Boca Raton (1995). Ch. 27.

- [3] C.S. Lue, Y.-K. Kuo, C.L. Huang, W.J. Lai. Phys. Rev. B **69**, 12, 125111 (2004).
- [4] S. Asanabe, D. Shinoda, Y. Sasaki. Phys. Rev. **134**, 3A, 774 (1964).
- [5] A. Sakai, F. Ishii, Y. Onose, Y. Tomioka, S. Yotsushashi, H. Adachi, N. Nagaosa, Y. Tokura. J. Phys. Soc. Jpn **76**, 9, 093601 (2007).
- [6] K. Kuo, K.M. Sivakumar, S.J. Huang, C.S. Lue. J. Appl. Phys. **98**, 12, 123510 (2005).
- [7] M.V. Vedernikov, P.P. Konstantinov, A.T. Burkov. In: Proc. of Eighth Int. Conf. Thermoelectric Energy Conversion. Nancy, France. July 10–13 (1989). P. 45–48.
- [8] E. Skoug, C. Zhou, Y. Pei, D.T. Morelli. Appl. Phys. Lett. **94**, 2, 022115 (2009).
- [9] V.I. Larchev, S.V. Popova. J. Less Common Metals **87**, 1, 53 (1982).
- [10] H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, M. Shimada. J. Solid State Chem. **73**, 1, 40 (1988).
- [11] J.F. DiTusa, S.B. Zhang, K. Yamaura, Y. Xiong, J.C. Prestigiacomo, B.W. Fulfer, P.W. Adams, M.I. Brickson, D.A. Browne, C. Capan, Z. Fisk, J.Y. Chan. Phys. Rev. B **90**, 14, 144404 (2014).
- [12] M.A. Timaoui, H. Bouafia, B. Sahli, S. Hiadsi, B. Abidri, A. Bouaza, A. Akriche, D. Kerroum. Mater. Sci.-Poland **35**, 3, 548 (2017).
- [13] N. Kanazawa, Y. Onose, Y. Shiomi, S. Ishiwata, Y. Tokura. Appl. Phys. Lett. **100**, 9, 093902 (2012).
- [14] D.A. Pshenay-Severin, Y.V. Ivanov, A.T. Burkov, S.V. Novikov, V.K. Zaitsev, H. Reith. J. Electron. Mater. **47**, 6, 3277 (2018).
- [15] A. Togo, I. Tanaka. Scripta Mater. **108**, 1 (2015).
- [16] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka. Phys. Rev. B **91**, 9, 094306 (2015).
- [17] G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B **54**, 16, 11169 (1996).
- [18] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 3, 1758 (1999).
- [19] Z. Tian, J. Garg, K. Esfarjani, T. Shiga, J. Shiomi, G. Chen. Phys. Rev. B **85**, 18, 184303 (2012).
- [20] W. Li, L. Lindsay, D.A. Broido, D.A. Stewart, N. Mingo. Phys. Rev. B **86**, 17, 174307 (2012).
- [21] S. Eliassen, A. Katre, G. Madsen. Phys. Rev. B **95**, 4, 045202 (2017).
- [22] J. Larkin, A. McGaughey. J. Appl. Phys. **114**, 023507 (2013).
- [23] B. Abeles. Phys. Rev. **131**, 5, 1906 (1963).
- [24] В.К. Зайцев, Э.Н. Ткаленко, Е.Н. Никитин. ФТТ **11**, 2, 274 (1969).
- [25] J. Garg, N. Bonini, B. Kozinsky, N. Marzari. Phys. Rev. Lett. **106**, 4, 045901 (2011).
- [26] S. Tamura. Phys. Rev. B **27**, 2, 858 (1983).

Редактор Е.В. Толстякова