

03,04

## Влияние распределения зерен по размерам на решеточную теплопроводность наноструктурированных материалов на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ — $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

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

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ОАО „Гиредмет“, Москва, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 13 мая 2013 г.)

Исследуется изменение решеточной теплопроводности объемных наноструктурированных материалов на основе твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ — $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в зависимости от распределения зерен по размерам. Эти материалы имеют поликристаллическую структуру с размерами зерен от нескольких десятков нанометров до нескольких микрометров. Крупные зерна могут иметь включения или состоять из нескольких более мелких частей, соответствующих областям когерентного рассеяния при дифракции рентгеновских лучей. В работе проводится расчет изменения решеточной теплопроводности за счет дополнительного рассеяния на включениях и межзеренных границах. При этом учитывается влияние распределения наночастиц по размерам. Проводится сравнение расчетных результатов оценок с имеющимися экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-08-00283-а).

### 1. Введение

Объемные наноструктурированные материалы активно исследуются в последние годы в применении к термоэлектрическому преобразованию энергии. Основными методами получения наноструктурированных материалов на основе теллуридов висмута и сурьмы являются измельчение в шаровой мельнице с последующим горячим прессованием или искровым плазменным спеканием [1–8], а также быстрая закалка расплава с последующим измельчением порошка и прессованием или искровым плазменным спеканием [9–11]. С использованием этих методов были получены наноструктурные образцы с максимумом  $ZT$  в диапазоне от 1.1 до 1.5 при 80–100°C [1–11]. Одной из главных причин повышения термоэлектрической эффективности в данных материалах явилось снижение решеточной теплопроводности. Исследования структуры этих материалов методами просвечивающей электронной микроскопии [6,9] и рентгенодифракционными методами [7,8] показали, что она похожа на структуру поликристаллов. Значительная доля зерен имеет размеры порядка нескольких десятков нанометров. Зерна большего размера могут иметь включения в виде наночастиц, отличающихся составом твердого раствора и ориентацией, а также могут состоять из более мелких частей, так называемых областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей

(ОКР) [7,8]. Такое разнообразие структур и их разброс по размерам привели к уменьшению решеточной теплопроводности в нанокристаллических материалах от 0.8–0.9 до 0.5–0.6 W/mK при комнатной температуре [1,2]. В материалах, полученных с помощью быстрой закалки расплава содержатся еще и области аморфной фазы [9] и теплопроводность, по-видимому, может быть уменьшена до 0.4–0.5 W/mK [11]. Можно предположить, что это снижение решеточной теплопроводности  $\kappa_{\text{ph}}$  связано с дополнительным рассеянием на неоднородностях. Предварительные теоретические оценки [5,7] показали возможность такого уменьшения  $\kappa_{\text{ph}}$  при рассеянии на зернах с одинаковым размером порядка 10–20 nm. В то же время в работах [6–8] имеются сведения о реальном распределении размеров зерен и включений в наноструктурированных материалах на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ — $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Поэтому представляет интерес провести расчет и оценки влияния разброса размеров наночастиц на величину решеточной теплопроводности и сравнить полученные оценки с имеющимися экспериментальными данными.

### 2. Рассеяние фононов на границах зерен

В данной работе рассматриваются три различных подхода к описанию рассеяния на границах зерен, ко-

торые позволяют учесть их распределение по размерам. Наиболее простым является метод, основанный на введении дополнительного механизма рассеяния с длиной свободного пробега, равной размеру зерна  $L_{gr}$ , и соответствующего времени релаксации  $\tau_{gr}$  [12,13]

$$\tau_{gr} = L_{gr}/v_D, \quad (1)$$

где  $v_D$  — скорость звука в модели Дебая.

Теплопроводность в этом случае может быть рассчитана по стандартной формуле [12,13]

$$\kappa_{ph} = \frac{k_0}{2\pi^2 v_D} \left( \frac{k_0 T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \tau_{tot}(x) x^2 \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2)$$

где  $\tau_{tot}(x)$  — полное время релаксации, а  $\Theta_D$  — температура Дебая.

В материалах на основе твердого раствора  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  при комнатной температуре, учитывались процессы переброса  $\tau_U = \tau_{0U}(k_0 T/\omega)^2$ , сплавное рассеяние в твердом растворе  $\tau_p = \tau_{0p}(k_0 T/\omega)^4$  [12,13] и использовалась модель Дебая. Тогда время релаксации с учетом граничного рассеяния определяется как  $\tau_{tot}^{-1} = \tau_U^{-1} + \tau_p^{-1} + \tau_{gr}^{-1}$ . Постоянные  $\tau_{0U}$  и  $\tau_{0p}$  можно определить для комнатной температуры по известным значениям теплопроводности вдоль плоскости скола в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$   $\kappa_0 = 1.7-1.9$  W/mK и в твердом растворе  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$   $\kappa_s = 0.9-1.2$  W/mK [14], где небольшой разброс соответствует различным экспериментальным данным. Анизотропия теплопроводности в чистом  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и в твердом растворе составляет 2.38 и 2.22 соответственно [15]. С учетом усреднения по различным данным и по направлениям для расчетов были выбраны значения  $\kappa_0 = 1.4$  и  $\kappa_s = 0.81$  W/mK. Оценки с использованием  $\Theta_D = 160$  K и  $v_D = 2.9 \cdot 10^5$  m/s [14], дают значения  $\tau_{0U} = 1.8 \cdot 10^{-13}$  и  $\tau_{0p} = 1.5 \cdot 10^{-14}$  s.

В данной модели учет разброса зерен по размерам сводится к замене  $L_{gr}$  средним размером зерна. Часто его вычисляют как кубический корень из среднего объема частицы [16]

$$L_{gr} = \langle L^3 \rangle^{1/3}, \quad (3)$$

где  $L$  — усредняемый размер зерен, символ усреднения определяется как  $\langle L^n \rangle = \int_0^\infty L^n f(L) dL$ , а  $f(L)$  — плотность вероятности для распределения частиц по размерам.

Однако, по-видимому, более обоснованным является средний размер, соответствующий удельной плотности границ [17]

$$L_{gr} = (\langle L^2 \rangle / \langle L^3 \rangle)^{-1}. \quad (4)$$

Применимость такого определения была подтверждена в [17] с помощью численного решения кинетического уравнения методом Монте-Карло. В [17] рассчитана теплопроводность в нанокompозите на основе SiGe с включениями в виде наночастиц различных форм и размеров, как упорядоченных, так и со случайным расположением.

Оказалось, что теплопроводность для композитов различного вида ложится на одну кривую, если в качестве аргумента использовать площадь межзеренных границ в единице объема, т.е. удельную плотность границ. Интересно, что этот вид усреднения может быть получен качественно еще и из следующих рассуждений. Если вероятность рассеяния пропорциональна  $L^{-1}$ , то этот вид усреднения соответствует усреднению вероятности рассеяния с весом, соответствующим объему зерна, т.е.  $L_{gr} = (\langle L^{-1} L^3 \rangle / \langle L^3 \rangle)^{-1}$ .

В качестве плотности вероятности можно использовать логнормальное распределение, которое удобно записать в виде

$$f(x) = \frac{1}{x \sqrt{2\pi \ln(1 + (\delta x/\bar{x})^2)}} \times \exp \left[ -\frac{\ln^2((x/\bar{x}) \sqrt{1 + (\delta x/\bar{x})^2})}{2 \ln(1 + (\delta x/\bar{x})^2)} \right], \quad (5)$$

где  $\bar{x}$  и  $\delta x$  — среднее значение и среднеквадратичное отклонение.

Для этого распределения средний размер зерен, полученный по формулам (3) и (4), будет равен соответственно

$$L_{gr} = \bar{L} \left( 1 + \left( \frac{\delta L}{\bar{L}} \right)^2 \right), \quad (3')$$

$$L_{gr} = \bar{L} \left( 1 + \left( \frac{\delta L}{\bar{L}} \right)^2 \right)^2. \quad (4')$$

Из данных формул видно, что с ростом среднеквадратичного отклонения, т.е. разброса в распределении зерен по размерам, длина свободного пробега, связанная с граничным рассеянием, будет увеличиваться, а, следовательно, интенсивность рассеяния уменьшаться. Поэтому с ростом разброса зерен по размерам влияние граничного рассеяния на теплопроводность должно уменьшаться. Качественно эти выводы совпадают для обоих рассматриваемых методов усреднения, но количественно закон убывания будет различным.

Другая группа методов, используемая для расчета теплопроводности поликристаллов — это различные варианты методов эффективной среды [18–20]. Здесь используется метод, изложенный в [20], который позволяет учесть уменьшение теплопроводности матрицы как за счет рассеяния на границах, так и за счет контактного теплосопrotivления. В этом методе вместо случайного расположения зерен поликристалла считается, что образец можно разбить на слои, каждый из которых состоит из кубиков, представляющих отдельное зерно. Сравнение результатов для теплопроводности, полученных данным методом, с результатами расчетов по методу Монте-Карло для Si и PbTe показало очень хорошее совпадение результатов [20]. В [20] показано, что для вычисления теплопроводности можно использовать обычную формулу (2), если вместо времени релаксации

подставить

$$\tau(\omega) = \frac{\tau_{\text{tot}}(\omega)}{1 + \beta_{gb} \frac{4}{3} \frac{v_D \tau_{\text{tot}}(\omega)}{L_{\text{gr}}}}, \quad (6)$$

где  $\tau_{\text{tot}}^{-1}(\omega) = \tau_U^{-1}(\omega) + \tau_p^{-1}(\omega) + \tau_{\text{gr}}^{-1}(\omega)$ , а параметр  $\beta_{gb}$  определяет величину контактного сопротивления, для диффузного рассеяния в поликристалле он равен 1. Разброс зерен по размерам учитывается в этом методе с помощью понятия об удельной площади межзеренных границ (4).

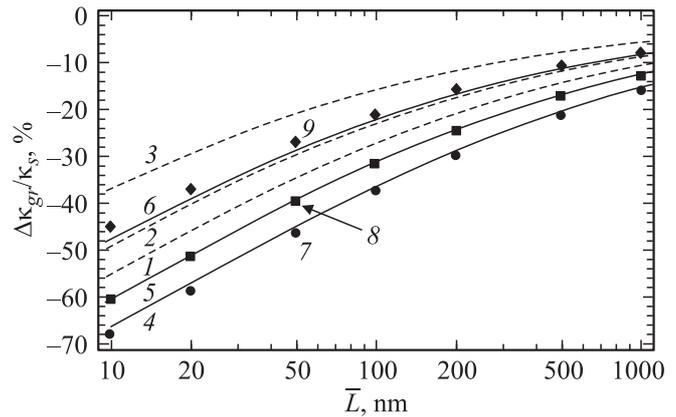
Наконец, третий метод расчета теплопроводности является упрощенным вариантом метода Монте-Карло [21]. В принципе, решения кинетического уравнения для фононов методом Монте-Карло [17,22–24] могут позволить найти теплопроводность поликристалла с учетом граничного рассеяния для произвольной геометрии, однако, они требуют серьезных вычислительных ресурсов, и даже в этом случае расчеты удавалось провести только для упорядоченных геометрий зерен. Упрощение в рассматриваемом в [21] методе достигается за счет предположения, что длина свободного пробега фононов  $l_b$  для обычных механизмов рассеяния распределена с плотностью вероятности, описывающей распределение длин свободного пробега в газах [25]

$$P(l_b) = \frac{1}{\bar{l}_b(\omega)} \exp\left(-\frac{l_b}{\bar{l}_b(\omega)}\right), \quad (7)$$

где  $\bar{l}_b(\omega)$  — средняя длина свободного пробега, зависящая от частоты фонона.

В этом случае алгоритм вычисления теплопроводности в поликристалле будет следующим. Спектр фононов разбивается на дискретные участки и для каждого значения  $\omega(k)$  методом Монте-Карло проводится  $N_{MC}$  испытаний. В каждом испытании случайным образом выбираются: длина свободного пробега  $l_b$  для рассеяния на фононах и примесях с учетом распределения (7) и значения  $\bar{l}_b(\omega)$ , размер зерна с учетом распределения (5), точка внутри зерна и направление скорости фонона. После этого рассчитывается длина свободного пробега до столкновения с границей зерна, которая в условиях диффузного рассеяния равна длине свободного пробега  $l_{gr}$ . Затем выбирается минимальное значение из  $l_b$  и  $l_{gr}$ , которое и считается длиной свободного пробега  $l(\omega)$  в данном испытании. Для каждого  $\omega(k)$  средняя длина свободного пробега  $\langle l(\omega) \rangle$  определяется с помощью усреднения длин свободного пробега  $l(\omega)$ , полученных в  $N_{MC}$  испытаниях по всем зернам с учетом их объема. Этот тип усреднения соответствует однородному распределению вероятности для появления фонона в любой точке кристалла. Наконец, полная теплопроводность вычисляется по обычным формулам с учетом полученной средней длины свободного пробега  $\langle l(\omega) \rangle$  путем интегрирования по частоте.

Данный метод позволяет непосредственно учесть разброс зерен по размерам. В наших расчетах зерно



**Рис. 1.** Изменение решеточной теплопроводности в наноструктурированном материале на основе твердого раствора  $\text{V}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  за счет граничного рассеяния. Кривые 1–3 получены с использованием времени релаксации (1), 4–6 — по методу эффективной среды [20], а точки 7–9 — результаты расчета по методу Монте-Карло [21]. Значения  $\delta L/\bar{L}$  были равны 0 (1, 4, 7); 0.5 (2, 5, 8) и 1 (3, 6, 9).

имело вид сферы, но в принципе метод может быть обобщен на произвольную геометрию зерна. Дискретизация спектра проводилась по модулю волнового вектора  $dk/k_D = 0.01$ , что давало относительную ошибку вычисления объемной теплопроводности  $2.5 \cdot 10^{-6}$ . Для небольших размеров зерен и малого среднеквадратичного отклонения достаточно было использовать  $N_{MC} = 1000$  испытаний для каждого волнового вектора, как предлагалось в [21]. Вообще, число испытаний зависело от размеров зерен и  $\delta L$  и составляло  $N_{MC} = 10^3 - 10^6$ . Погрешность определения  $\langle l(\omega) \rangle$  по методу Монте-Карло можно определить по стандартному отклонению

$$\Delta(l(\omega)) = \sqrt{\frac{\langle l^2(\omega) \rangle - \langle l(\omega) \rangle^2}{N_{MC}}}$$

Затем, используя это выражение, можно оценить погрешность вычисления интеграла по  $\omega$  для теплопроводности. В расчетах число испытаний выбиралось так, чтобы погрешность вычисления теплопроводности не превышала 1–2%. Соответствующее время расчета на обычном персональном компьютере составляло от нескольких секунд до порядка часа, тогда как время, необходимое для расчетов по стандартной процедуре Монте-Карло [17,22–24], требует значительно больших вычислительных ресурсов.

На рис. 1 приведена зависимость изменения решеточной теплопроводности за счет рассеяния на границах для наноструктурированного материала на основе  $\text{V}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  по сравнению с исходным твердым раствором. Кривые 1–3 рассчитаны по первому методу с использованием для описания граничного рассеяния постоянной длины свободного пробега  $L_{gr}$  (4'). Кривые 5–6 рассчитаны по методу эффективной среды [20],

а точки 7–9 — по методу Монте-Карло [21]. Качественно зависимости имеют одинаковый вид: теплопроводность снижается с уменьшением среднего размера зерна, а увеличение разброса размеров  $\delta L$  снижает влияние граничного рассеяния. Зависимости, рассчитанные по методу эффективной среды и методом Монте-Карло, хорошо согласуются. Однако изменение решеточной теплопроводности, рассчитанной с использованием времени релаксации (1) оказывается примерно на 10% меньше по сравнению с полученным вторым и третьим методами. Это связано с более точным учетом рассеяния на границах и, возможно, с неприменимостью правила Маттисена для граничного рассеяния [21].

### 3. Рассеяние фононов на нановключениях

Рассмотрим теперь влияние разброса по размерам на рассеяние фононов на включениях, отличающихся составом твердого раствора или ориентацией. Рассеяние длинноволновых фононов на нановключениях или нанопреципитатах с характерным радиусом  $a$  можно описать в приближении упругого континуума. При этом интенсивность рассеяния определяется отличием плотности  $\Delta\rho/\rho$  и скорости звука  $\Delta v/v$  в нановключении от соответствующих параметров матрицы твердого раствора. Сечение рассеяния в этом случае оказывается равным [26,27]

$$\sigma_l = \pi a^2 4/9 (qa)^4 \delta^2, \quad (8)$$

где  $\delta = \sqrt{(\Delta\rho/\rho)^2 + 3(2\Delta v/v)^2}$ ,  $q$  — волновой вектор фонона.

Для рассеяния коротковолновых фононов в пределе, когда размер наночастицы много больше длины волны, а для волнового вектора фонона  $q$  выполняется неравенство  $qa \gg 1$ , сечение рассеяния может быть получено с помощью рассуждений, которые применяются при выводе формул Лоренца–Ми для электромагнитных волн [27,28]. Сечение рассеяния в этом приближении просто равно удвоенному геометрическому сечению рассеяния

$$\sigma_s = 2\pi a^2. \quad (9)$$

Для того чтобы связать эти два предельных случая обычно используется плавная аппроксимация [27,28]

$$\sigma_{\text{ph},np} = (\sigma_s^{-1} + \sigma_l^{-1})^{-1}. \quad (10)$$

При известном сечении рассеяния время релаксации может быть рассчитано по формуле

$$\tau_{np}^{-1} = v_D N_{np} \sigma_{tr}, \quad (11)$$

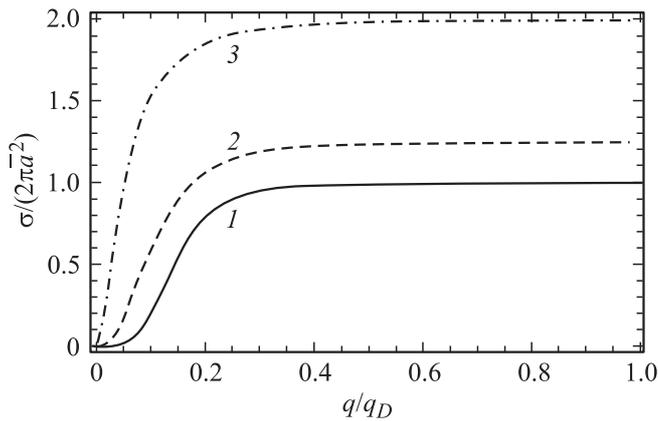
где  $N_{np}$  — объемная концентрация рассеивающих центров. С использованием этого выражения решеточная теплопроводность может быть рассчитана по формуле (2).

Если имеется разброс по размеру частиц  $a$  с плотностью вероятности  $f(a)$ , например, вида (5), которая характеризуется средним значением  $\bar{a}$  и среднеквадратичным отклонением  $\delta a$ , то выражение (11) следует переписать в виде

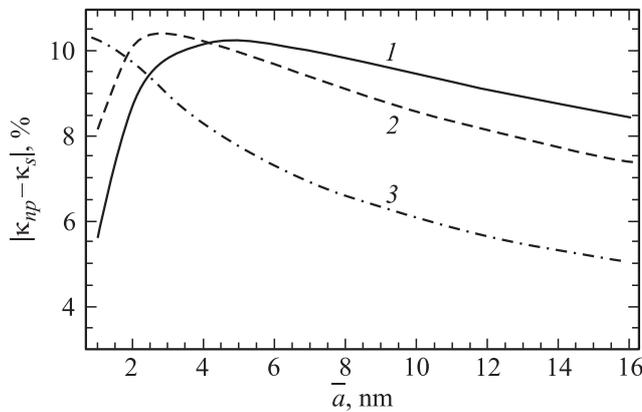
$$\tau_{np}^{-1} = v_D N_{np} \int_0^\infty \sigma_{tr}(a) f(a) da. \quad (12)$$

Этот подход к расчету решеточной теплопроводности при рассеянии фононов на нановключениях применялся при рассмотрении включений ErAs в твердом растворе на основе GaS–InAs в [27], а позднее в [28] для оценок влияния рассеяния фононов на включениях силицидов в SiGe и в [29] для нановключений в твердых растворах на основе  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ . В последней работе были проведены оценки параметра  $\delta = 0.16–0.65$ , характеризующего интенсивность рассеяния. Они были основаны на различии скоростей звука и плотности в ряде твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3–\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Для оценки этой величины можно использовать также данные работы [6]. Подробные исследования структуры материала на основе твердого раствора  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ , проведенные в [6], выявили наличие нанопреципитатов четырех типов, отличающихся составом и (или) ориентацией от матрицы твердого раствора. Так, нанопреципитаты первого типа отличаются избытком сурьмы, второго — ориентацией плоскостей спайности относительно матрицы, третьего — и избытком сурьмы и ориентацией и, наконец, преципитаты четвертого типа отличаются составом — содержат только теллур. Состав нанопреципитатов определялся в [6] по EDS-спектрам, из которых можно было сделать вывод, что, если в матрице твердого раствора  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ , состав соответствует  $x_{\text{Bi}} = 0.4$ ,  $x_{\text{Sb}} = 1.6$  и  $x_{\text{Te}} = 3$ , то во включениях 1-го типа, он соответствует  $x_{\text{Bi}} = 0.25$ ,  $x_{\text{Sb}} = 2.4$  и  $x_{\text{Te}} = 2.35$ , а 2-го —  $x_{\text{Bi}} = 0.35$ ,  $x_{\text{Sb}} = 1.75$  и  $x_{\text{Te}} = 2.9$  и близок к составу  $\text{Bi}_{0.35}\text{Sb}_{1.75}\text{Te}_3$ . К сожалению, в [6] не приводится относительная доля преципитатов разных типов. Поэтому перечисленные выше значения можно использовать только для оценки диапазона изменения фактора  $\delta$ . Используя данные по плотности и скорости звука в теллуридах висмута и сурьмы из [29], а также плотность теллура  $6.2 \text{ g/cm}^3$  и температуру Дебая 139 К [30], получим значения  $\delta = 0.1–0.6$  для включений первых трех типов и 0.46 для включений теллура. Таким образом, оба источника дают схожий диапазон изменения  $\delta$ . Будем считать, что эта величина может изменяться от 0.1 до 0.65.

Рассматривая влияние разброса включений по размерам, следует различать два случая. В первом случае полная концентрация нановключений  $N_{np}$  может оставаться постоянной. С другой стороны, возможна ситуация, когда постоянна объемная доля включений  $x_V$ . В первом случае, как было показано в [27], сечение рассеяния возрастает с  $\delta a$  при фиксированном  $\bar{a}$ . Особенно легко это увидеть в пределе коротких волн, когда  $\sigma$  задается



**Рис. 2.** Зависимость сечения рассеяния на нановключениях от волнового вектора фонона для  $\bar{a} = 2$  nm и  $\delta a = 0$  (1),  $0.5\bar{a}$  (2) и  $\bar{a}$  (3);  $\delta = 0.5$ .



**Рис. 3.** Снижения решеточной теплопроводности при рассеянии на нановключениях с объемной долей  $x_V = 0.01$  в зависимости от их среднего размера  $\bar{a}$  для  $\delta a = 0$  (1),  $0.5\bar{a}$  (2) и  $\bar{a}$  (3);  $\delta = 0.5$ .

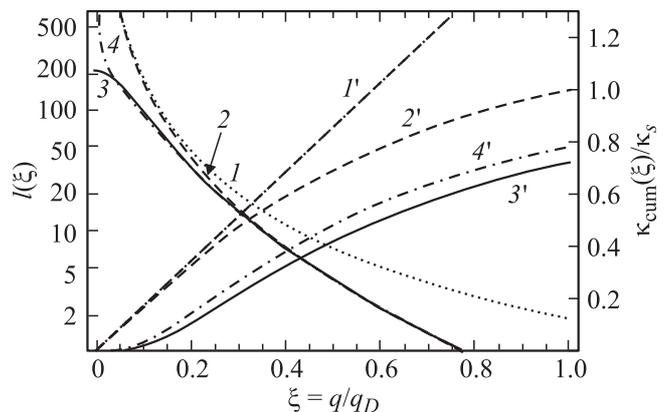
выражением (9). Поскольку  $\langle a^2 \rangle = \bar{a}^2 + \delta a^2$ , то в этом случае  $\sigma$  возрастает с ростом среднеквадратичного отклонения. Это проиллюстрировано на рис. 2, где построена зависимость сечения рассеяния от волнового вектора фонона для фиксированного  $\bar{a}$ . Из рисунка видно, что с ростом  $\delta a$  увеличивается сечение рассеяния для всего диапазона волновых векторов. Если полная концентрация  $N_{np}$  постоянна, то будет увеличиваться и вероятность рассеяния. Поэтому при постоянной концентрации  $N_{np}$  наличие дисперсии в распределении нановключений приводит к дополнительному снижению теплопроводности. В случае, когда в образец вводится фиксированная объемная доля включений, а меняются, например, параметры их помола, ситуация будет более сложной. Этот случай проиллюстрирован на рис. 3.

Объемная концентрация частиц  $N_{np} = x_V / (4\pi \langle a^3 \rangle / 3)$ . Для логнормального распределения  $\langle a^3 \rangle = \bar{a}^3 \times (1 + (\delta a / \bar{a})^2)^3$ . Откуда видно, что в пределе коротких волн обратное время релаксации (12), т.е. интенсив-

ность рассеяния, будет уменьшаться обратно пропорционально  $\bar{a}$ . Это приведет к уменьшению влияния данного типа рассеяния на теплопроводность в области больших размеров наночастиц. В то же время при малых размерах наночастиц большая доля фононов будет рассеиваться по закону (8), когда  $\sigma \sim \langle a^6 \rangle = \bar{a}^6 (1 + (\delta a / \bar{a})^2)^{15}$ , а  $\tau_{np}^{-1} \sim \bar{a}^3 (1 + (\delta a / \bar{a})^2)^{12}$ . В этом случае при увеличении  $\delta a$  рассеяние усилится, и уменьшение теплопроводности будет более заметным, несмотря на снижение концентрации частиц (см. рис. 3).

#### 4. Обсуждение результатов и сравнение с экспериментом

Оценки средней длины свободного пробега акустических фононов в теллуриде сурьмы и в твердом растворе дают 5.5 и 3.2 nm соответственно. Хотя эти значения заметно меньше размеров зерен в рассматриваемом материале, теплопроводность с учетом граничного рассеяния значительно снижается, т.к. длины свободного пробега фононов сильно зависят от их волнового вектора. Чтобы проиллюстрировать это, на рис. 4 приведены зависимости длин свободного пробега  $l$  от относительного волнового вектора  $\xi = q/q_D$  (рис. 4, кривые 1–4). Для оценок было использовано распределение зерен и наночастиц по размерам из [6]. На рис. 4 представлен также кумулятивный вклад в теплопроводность  $\kappa_{cum}(\xi)$  (рис. 4, 1'–4'), т.е. вклад фононов с волновыми векторами от 0 до  $\xi$ . Как известно [31], использование твердых растворов позволяет снизить вклад в теплопроводность коротковолновых фононов (ср. 1' и 2', а так же 1 и 2). В то же время длина свободного пробега при малых  $q$  почти не меняется и может достигать десятков и даже сотен нанометров. В наноструктурированных



**Рис. 4.** Зависимость длины свободного пробега (1–4) и кумулятивного вклада в теплопроводность (1'–4') от волнового вектора фононов. Кривые (1, 1') построены для  $Sb_2Te_2$ , (2, 2') — для твердого раствора  $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ , (3, 3') — с учетом рассеяния на границах зерен при  $L_{gr} = 168$  nm, а (4, 4') — с учетом рассеяния на нановключениях при  $\bar{a} = 8.3$  nm,  $\delta a = 6.9$  nm и  $N_{np} = 6440 \mu m^{-3}$ ,  $\delta = 0.65$ .

материалах вклад длинноволновых фононов эффективно снижается за счет создания поликристаллов с малым размером зерен ( $3, 3'$ ) или введения нановключений ( $4, 4'$ ). Таким образом, влияние дополнительного рассеяния в твердых растворах и в наноструктурированных материалах на их основе дополняют друг друга [13].

Оценим теперь степень применимости приближения времени релаксации для описания рассеяния фононов на нановключениях. Необходимо оценить длину свободного пробега в сравнении с длиной волны фононов, размером наночастиц и средним расстоянием между ними. Из рис. 4 видно, что этот вид рассеяния наиболее значим в области волновых векторов  $q$  от 0.01 до  $0.2q_D$ . Оценки дебаевского волнового вектора [29] дают  $q_D \approx 7.2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ , а соответствующие длины волн составляют 4.4–87 nm. Длина свободного пробега в этой области меняется от 30 nm до нескольких сотен нанометров (рис. 4) и оказывается больше, как длины волны, так и среднего размера наночастиц ( $\bar{a} = 8.3 \text{ nm}$ ). В области больших волновых векторов влияние рассеяния на нановключениях мало, оно теряется на фоне сильного рассеяния на точечных дефектах в твердом растворе. Поэтому, хотя в этой области волновых векторов описание рассеяния на нанопреципитатах с помощью времени релаксации и может стать неприменимым, но связанная с этим ошибка слабо влияет на результаты расчетов. Кроме того, использованное описание предполагает независимость рассеяния на отдельных нановключениях. Для этого необходимо, чтобы среднее расстояние между включениями было бы больше длины свободного пробега. Оценки по экспериментальным данным (рис. 4) дают среднее расстояние между включениями 53 nm, поэтому в области малых  $q$  это требование перестает выполняться. Если не рассматривать других механизмов рассеяния, то в дальнейшем для уточнения оценок необходимо будет учесть влияние многократного рассеяния. С другой стороны, в рассматриваемом материале присутствует достаточно сильное рассеяние на межзеренных границах, которое должно дополнительно уменьшить длину свободного пробега и снизить влияние многократного рассеяния.

Сравним теперь результаты оценок решеточной теплопроводности в наноструктурированном материале на основе  $\text{V}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  с экспериментальными данными [1,2,6]. В работе [6] приводятся распределения зерен в поликристалле и отдельных включений по размерам. Используем их для оценки снижения решеточной теплопроводности и сравним с экспериментально полученным результатом. Экспериментальные данные, приведенные в работах [1,2] тех же авторов, измеренные на аналогичных образцах, указывают, что при комнатной температуре теплопроводность наноструктурированного материала составляет примерно 1.1–1.25 W/mK, а решеточная составляющая оценивается как 0.5–0.6 W/mK, т.е. по сравнению с твердым раствором (0.9 W/mK) решеточная теплопроводность должна уменьшиться на 33–45% [1,2].

Из рис. 1. видно, что стандартный метод оценки позволяет получить снижение теплопроводности на 33% при значении эффективного размера зерна 55 nm, тогда как более точный расчет по методам [21,20] позволяет получить то же значение уже при  $L_{\text{gr}} = 130 \text{ nm}$ . Для снижения на 45% требуются эффективные размеры зерен в 20 и 50 nm соответственно.

По данным просвечивающей электронной микроскопии [6] в материале удалось выделить зерна с размерами от 20 nm до 2–3  $\mu\text{m}$ . Примерно 25% зерен имели размеры меньше 200 nm и, если бы весь образец состоял из зерен с таким распределением по размерам ( $L_{\text{gr}} = 168 \text{ nm}$ ), то снижение теплопроводности составило бы примерно 28%, что близко к экспериментальным результатам. Если же рассматривать весь диапазон размеров зерен, то усредненный размер зерна составляет  $L_{\text{gr}} = 1866 \text{ nm}$  и, само по себе, это не может привести к значительному снижению теплопроводности. Поэтому, если исключить возможность значительной погрешности в данных, приведенных в [1,2,6], то величину изменения теплопроводности в 33% вряд ли можно объяснить, если пользоваться полным распределением зерен по размерам из [6]. Однако крупные зерна могут содержать нановключения или состоять из нескольких областей ОКР [7,8].

Если предположить, что большие зерна содержат включения в виде наночастиц, рассмотренные в предыдущем разделе, то по распределению размеров нановключений [6] можно определить  $\bar{a} = 8.3 \text{ nm}$ ,  $\delta a = 6.9 \text{ nm}$  и  $N_{\text{np}} = 6440 \mu\text{m}^{-3}$ . Если рассмотреть материал, состоящий из относительно крупных зерен с включениями, то оценки по приведенным выше формулам дают снижение теплопроводности примерно на 22% при максимальном значении  $\delta = 0.65$  из рассматриваемого диапазона. В этом случае можно было бы рассмотреть эффективную среду, состоящую из двух компонент: крупных зерен с включениями из наночастиц и второй фазы, состоящей из цельных зерен с размерами меньше 100–200 nm. Однако процентная доля наночастиц с малым размером зерен — всего 25%. Это дает исчезающе малую объемную долю данного компонента, поэтому эффективная теплопроводность будет определяться в основном теплопроводностью больших зерен, которая составляет около 22%, что заметно ниже, чем в эксперименте.

Если же предположить, что крупные зерна состоят на самом деле из более мелких частей, вероятность распределения которых по размеру совпадает с использованной для  $L < 200 \text{ nm}$ , то получается хорошее совпадение с результатами измерений в [1,2]. Этот вывод подтверждается, если использовать результаты работ [7,8], где было исследовано распределение ОКР по размерам. Например, для образца, спрессованного при 300 K [7,8], среднее значение размера ОКР было  $\bar{L} = 124 \text{ nm}$ , а среднеквадратичное отклонение  $\delta L = 66 \text{ nm}$ , что дает  $L_{\text{gr}} = 205 \text{ nm}$ . Для образца, спрессованного при 450 K [7,8] эти параметры составляют

$\bar{L} = 60$ ,  $\delta L = 43$  и  $L_{gr} = 128$  nm. Оценки снижения теплопроводности в этом случае дают 29 и 34% соответственно, что хорошо согласуется с результатами измерений.

## 5. Заключение

Таким образом, в работе было рассмотрено влияние рассеяния фононов на межзеренных границах и включениях в наноструктурированных материалах на основе твердого раствора  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  с учетом распределения зерен по размерам. Проведено сравнение оценок решеточной теплопроводности при рассеянии на межзеренных границах, выполненных с использованием трех различных подходов: постоянной длины свободного пробега, равной удельной плотности границ; варианта метода эффективной среды и метода Монте-Карло. Последние два метода дают очень близкие результаты для снижения решеточной теплопроводности при рассеянии на границах. С увеличением разброса зерен по размерам снижение теплопроводности уменьшается. Например, при среднем размере зерен  $\bar{L} = 20$  nm оценки по методу Монте-Карло и эффективной среды дают снижение на 60% в отсутствии разброса и на 51 и 38% при  $\delta L = 0.5\bar{L}$  и  $\delta L = \bar{L}$  соответственно. Результаты более простых оценок с использованием постоянной длины свободного пробега качественно согласуются с ними, но дают примерно на 10% меньшие значения.

В случае рассеяния на нановключениях влияние разброса по размерам на снижение решеточной теплопроводности зависит от условий изготовления образца. Если при изменении среднеквадратичного отклонения  $\delta a$  сохраняется концентрация частиц  $N_{np}$ , то интенсивность рассеяния и снижение теплопроводности возрастают с увеличением  $\delta a$  за счет роста сечения рассеяния. Если же сохраняется объемная доля материала включений  $x_V$ , то этот вывод сохраняется только для небольшого среднего размера включений  $\bar{a}$ , когда преобладает рассеяние в диапазоне  $qa \ll 1$ . Для включений с большим  $\bar{a}$  снижение теплопроводности с ростом  $\delta a$  становится более слабым из-за снижения концентрации частиц  $N_{np}$ .

В работе было проведено сравнение оценок теплопроводности с учетом реального разброса параметров и размеров нановключений по данным работ [6–8] с экспериментальными данными, приведенными в [1,2], которые свидетельствуют о снижении решеточной теплопроводности на 33–45% при комнатной температуре в наноструктурированном материале на основе  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  по сравнению со значением в исходном твердом растворе. Приведенное в [6] распределение зерен по размерам в широком диапазоне от 20 nm до 2–3  $\mu\text{m}$  не дает требуемого снижения теплопроводности. Оценки дают схожие значения для снижения теплопроводности, если только сделать одно из двух предположений о структуре крупных зерен. Первый вариант заключается в том, что крупные зерна имеют включения в виде наночастиц с размерами  $\bar{a} = 8.3$  и  $\delta a = 6.9$  nm из [6]. В этом слу-

чае оценки снижения теплопроводности дают несколько меньшую величину (22%) по сравнению с результатами измерений. Во втором варианте предполагается, что зерна большого размера, в свою очередь, состоят из более мелких частей, областей когерентного рассеяния (ОКР), распределение которых было исследовано в [7,8]. В этом случае оценки дают наиболее близкий к эксперименту результат (снижение  $\kappa_{ph}$  примерно на 29–34%). Расхождения с экспериментом могут быть связаны с неточностями при определении распределения зерен и включений по размерам [6–8], с большой погрешностью измерения теплопроводности при использовании установки на основе лазер-флеш метода (LFA), а также с приближениями, использованными в расчетах. Так, например, в [29] указывалось на необходимость учета реального спектра фононов вместо модели Дебая, что может повлиять на оценки времен релаксации в исходном материале. Кроме того, при рассеянии на нановключениях может возникнуть необходимость учета многократного рассеяния. Все это позволит в дальнейшем уточнить полученные расчетом оценки теплопроводности.

## 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. *Zh. Ren. Science* **320**, 634(2008).
- [2] Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen. *Zh. Ren. Nano Lett.* **8**, 2580 (2008).
- [3] L.P. Bulat, V.B. Osvensky, G.I. Pivovarov, A.A. Snarskii, E.V. Tatyani, A.A.O. Tay. *Proc. 6th Eur. Conf. Thermoelectr.* (2008). P. 12.
- [4] L.P. Bulat, V. Bublik, I. Drabkin, V. Karatayev, V. Osvensky, G. Pivovarov, D. Pshenai-Severin, E. Tatyani, N. Tabachkova. *J. Thermoelectr.* **3**, 67 (2009).
- [5] Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Д.А. Пшенай-Северин. *ФТТ* **52**, 1712 (2010).
- [6] Y. Lan, B. Poudel, Y. Ma, D. Wang, M.S. Dresselhaus, G. Chen, *Z.F. Ren. Nano Lett.* **9**, 1419 (2009).
- [7] Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Ю.Н. Пархоменко, Д.А. Пшенай-Северин, Г.Н. Пивоваров, Н.Ю. Табачкова. *ФТТ* **53**, 29 (2011).
- [8] L.P. Bulat, I.A. Drabkin, V.V. Karataev, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, M.G. Lavrentev, A.I. Sorokin, D.A. Pshenay-Severin, V.D. Blank, G.I. Pivovarov, V.T. Bublik, N.Yu. Tabachkova. *J. Electron. Mater.* (2013). Online first: DOI 10.1007/s11664-013-2536-9.
- [9] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T.M. Tritt. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 102 111 (2009).
- [10] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T.M. Tritt. *J. Appl. Phys.* **105**, 113 713 (2009).
- [11] W. Xie, J. He, H.J. Kang, X. Tang, Zh. Song, M. Laver, Sh. Wang, J. Copley, C. Brown, Q. Zhang, T.M. Tritt. *Nano Lett.* **10**, 3283 (2010).
- [12] J. Callaway. *Phys. Rev.* **113**, 1046 (1959).
- [13] H.J. Goldsmid, H.B. Lyon, E.H. Volckmann. *Proc. 14th Int. Conf. Thermoelectr. IEEE, St. Petersburg* (1995). P. 16.

- [14] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Наука, М. (1972). 320 с.
- [15] K. Stecker, H. Sussmann, W. Eichler, W. Heiliger, M. Stordeur. *Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle/Wittenberg, Math-Naturwiss.* **R 27**, 5, 5 (1978).
- [16] G. Dezanneau, A. Morata, A. Tarancon, M. Salleras, F. Peiro, J.R. Morante. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 141 920 (2006).
- [17] M.-S. Jeng, R. Yang, D. Song, G. Chen. *J. Heat Transf.* **130**, 042 410 (2008).
- [18] А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, А.Н. Лагарьков. *ФТП* **46**, 677 (2012).
- [19] A. Minnich, G. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 073 105 (2007).
- [20] Q. Hao. *J. Appl. Phys.* **111**, 014 307 (2012).
- [21] A.J.H. McGaughey, A. Jain. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 061 911 (2012).
- [22] A. Pattamatta, C.K. Madnia. *Int. J. Heat Mass Trans.* **52**, 860 (2009).
- [23] Y. Xu, G. Li. *J. Appl. Phys.* **106**, 114 302 (2009).
- [24] W. Tian, R. Yang. *J. Appl. Phys.* **101**, 054 320 (2007).
- [25] S.J. Jeans. *An introduction to the kinetic theory of gases.* Cambridge University Press, Cambridge. (1940). 311 p.
- [26] P.G. Klemens. *Proc. Phys. Soc. London. Sect A* **68**, 1113 (1955).
- [27] W. Kim, A. Majumdar. *J. Appl. Phys.* **99**, 084 306 (2006).
- [28] N. Mingo, D. Hauser, N.P. Kobayashi, M. Plissonnier, A. Shakouri. *Nano Lett.* **9**, 711 (2009).
- [29] L.P. Bulat, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, D.A. Pshenay-Severin. *Proc. 9th Eur. Conf. Thermoelectr.* (2011). P. A02P.
- [30] L.K. Walford, G.J. Carron, J.A. Schoeffel. *Mater. Res. Bull.* **3**, 911 (1968).
- [31] А.Ф. Иоффе, С.В. Айрапетянц, А.В. Иоффе, Н.В. Коломоец, Л.С. Стельбанс. *Докл. АН СССР* **106**, 981 (1956).