

УДК 537



Горский П. В.

Горский П. В., докт. физ.-мат. наук

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,  
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина,  
e-mail: anatysh@gmail.com

**ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ НА  
РЕШЕТОЧНУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ Zn-Cd-Sb**

---

*Рассмотрено влияние дефектов кристаллической структуры, таких как винтовые и краевые дислокации, дефекты упаковки и границы зерен на решеточную теплопроводность системы Zn-Cd-Sb. В процессе расчетов учтено рассеяние фононов друг на друге, обусловленное как нормальными процессами, так и процессами переброса, а также рассеяние фононов на указанных дефектах. Учтены как анизотропия скорости звука, так и анизотропия тензора Грюнайзена. Для расчета времени релаксации фононов используется приближение, в котором это время хотя и анизотропно, но зависит от частоты фонона в целом, а не от составляющих его квазиимпульса по отдельности. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что при достижимых плотностях ощутимое влияние на решеточную теплопроводность монокристаллических термоэлектрических материалов на основе Zn-Cd-Sb в актуальной для практического применения области температур могут оказать только винтовые и краевые дислокации. При этом установлено, что по возрастанию эффективности рассеяния фононов, и, следовательно, степени влияния на решеточную теплопроводность, упомянутые выше дефекты располагаются в следующем порядке: границы зерен, винтовые дислокации, дефекты упаковки, краевые дислокации. Библ. 11, Рис. 2.*

**Ключевые слова:** решеточная теплопроводность, рассеяние фононов, нормальные процессы, процессы переброса, дефекты кристаллической структуры, плотность дефектов, границы зерен, винтовые дислокации, дефекты упаковки, краевые дислокации, плотность дефектов.

**Введение**

Снижение решеточной составляющей теплопроводности термоэлектрических материалов является важным резервом повышения их термоэлектрической добротности. Этот резерв существенен даже для относительно низкоомных материалов, таких, как теллурид висмута и сплавы на его основе [1]. Он еще более существенен для высокоомных материалов, в частности сплавов на основе Zn-Cd-Sb. С целью его использования предпринимаются многочисленные попытки управления дефектностью структуры этих материалов для того, чтобы повысить интенсивность рассеяния фононов. В частности, вместо монокристаллических материалов

используются поликристаллические. Кроме того, рассматриваются возможности создания аморфных либо аморфизированных материалов, а также материалов, которые были бы «фононными стеклами», и при этом «электронными кристаллами» [2]. В то же время для изготовления как термопарных, так, в особенности, анизотропных термоэлементов применяются и монокристаллические материалы на основе *Zn-Cd-Sb*. В силу этого имеет определенный смысл анализ влияния различных дефектов кристаллической структуры на решеточную теплопроводность этих материалов. Такой анализ и составляет цель настоящей статьи.

### Аналитический расчет решеточной теплопроводности ромбических кристаллов с дефектами структуры и обсуждение его результатов

Упомянутый анализ проведем на примере компоненты  $\kappa_{11}$  этой теплопроводности. С учетом влияния дефектов кристаллической структуры аналитическое выражение для нее имеет следующий вид:

$$\kappa_{11} = \frac{\rho h}{64\gamma_{11}^2 \theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \left[ \frac{(v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3}}{x^4 + \mu_{1l} x + \Delta_{11dl}} + \frac{2(v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{1l}) + \Delta_{11dt}} \right]. \quad (1)$$

В этих формулах  $\rho$  – плотность монокристаллического материала;  $v_1, v_2, v_3$  – скорости звука вдоль главных кристаллографических направлений;  $\gamma_{11}$  – компонента тензора Грюнайзена;  $\mu_{1l}$  – компонента тензора коэффициентов переброса;  $T_D$  – калорическая температура Дебая;  $\theta = T/T_D$ ;  $\Delta_{11dl}$  и  $\Delta_{11dt}$  – относительные вклады в вероятности рассеяния фононов на дефектах структуры;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $h$  – постоянная Планка. Индексы  $l, t$  относятся к продольным и поперечным ветвям, компоненты тензоров параметра Грюнайзена и коэффициентов переброса считаются независимыми от поляризации фононов.

Определим теперь величины  $\Delta_{dl}$  и  $\Delta_{dt}$  для различных видов дефектов, принимая во внимание модельное выражение [3] для времени релаксации при нормальных процессах рассеяния фононов друг на друге, а также модельные выражения [4] для интенсивности рассеяния фононов на некоторых основных дефектах кристаллической структуры. При этом, поскольку упомянутые выражения приведены для случая простой кубической решетки с одним атомом в элементарной ячейке, обобщим их, условно заменив реальные ячейки антимоноидов цинка и кадмия, а равно тройных сплавов системы *Zn-Cd-Sb* равновеликими кубами. Выполняя указанную замену, пренебрежем малым отличием истинных углов элементарной ячейки от прямых углов.

Например, при рассеянии фононов на границах зерен  $\Delta_{11dl}$  и  $\Delta_{11dt}$  определяются следующим образом:

$$\Delta_{11dl} = \frac{9 \cdot 10^{-2} \rho (v_{1l} v_{2l} v_{3l})^2 h^4 L}{256 \pi^3 k_B T (k_B T_D)^4 \sqrt[3]{a_1 a_2 a_3}}, \quad (2)$$

$$\Delta_{11dt} = \frac{9 \cdot 10^{-2} \rho (v_{1l} v_{2l} v_{3l})^2 h^4 L}{256 \pi^3 k_B T (k_B T_D)^4 \sqrt[3]{a_1 a_2 a_3}}. \quad (3)$$

При этом  $a_1, a_2, a_3$  – постоянные решетки;  $L$  – безразмерный параметр, характеризующий плотность границ зерен:

$$L = N_{gb} \sqrt[3]{a_1 a_2 a_3}, \quad (4)$$

где  $N_{gb}$  – число границ зерен, приходящееся на единицу длины.

При рассеянии фононов на винтовых дислокациях величины  $\Delta_{11dl}$  и  $\Delta_{11dt}$  определяются следующим образом:

$$\Delta_{11dl} = \frac{9 \cdot 10^{-2} \rho h^3 (v_{1l} v_{2l} v_{3l})^{5/3} L}{64 \pi^2 k_B T (k_B T_D)^3} x, \quad (5)$$

$$\Delta_{11dt} = \frac{9 \cdot 10^{-2} \rho h^3 (v_{1t} v_{2t} v_{3t})^{5/3} L}{64 \pi^2 k_B T (k_B T_D)^3} x. \quad (6)$$

В этом случае безразмерный параметр  $L$ , характеризующий плотность дислокаций, определяется следующим образом:

$$L = N_{scr} b^2, \quad (7)$$

где  $N_{scr}$  – количество винтовых дислокаций, приходящееся на единицу площади,  $b$  – вектор Бюргера.

При рассеянии фононов на дефектах упаковки величины  $\Delta_{11dl}$  и  $\Delta_{11dt}$  определяются следующим образом:

$$\Delta_{11dl} = \frac{0.21 \rho h^2 (v_{1l} v_{2l} v_{3l})^{4/3} \sqrt[3]{a_1 a_2 a_3} L}{64 \pi k_B T (k_B T_D)^2} x^2, \quad (8)$$

$$\Delta_{11dt} = \frac{0.21 \rho h^2 (v_{1t} v_{2t} v_{3t})^{4/3} \sqrt[3]{a_1 a_2 a_3} L}{64 \pi k_B T (k_B T_D)^2} x^2. \quad (9)$$

В этом случае безразмерный параметр  $L$ , характеризующий плотность дефектов упаковки, определяется следующим образом:

$$L = N_{sf} \sqrt[3]{a_1 a_2 a_3}, \quad (10)$$

где  $N_{sf}$  – количество дефектов упаковки, приходящихся на единицу длины.

При рассеянии фононов на краевых дислокациях величины  $\Delta_{11dl}$  и  $\Delta_{11dt}$  определяются следующим образом:

$$\Delta_{11dl} = \frac{3 \rho h v_{1l} v_{2l} v_{3l} (a_1 a_2 a_3)^{2/3} L}{32 \gamma_{11}^2 k_B^2 T T_D} x^3, \quad (11)$$

$$\Delta_{11dt} = \frac{3 \rho h v_{1t} v_{2t} v_{3t} (a_1 a_2 a_3)^{2/3} L}{32 \gamma_{11}^2 k_B^2 T T_D} x^3. \quad (12)$$

В этом случае безразмерный параметр  $L$ , характеризующий плотность краевых дислокаций, определяется следующим образом:

$$L = N_{ed} (a_1 a_2 a_3)^{2/3}, \quad (13)$$

где  $N_{ed}$  – плотность краевых дислокаций на единицу площади.

Зависимости компоненты  $\kappa_{11}$  от параметра  $L$  для различных видов дефектов в кристаллах  $ZnSb$  при 293 К,  $CdSb$  при 293 К и  $Zn_{0.125}Cd_{0.875}Sb$  при 300 К изображены на рис. 1, 2, 3 соответственно.

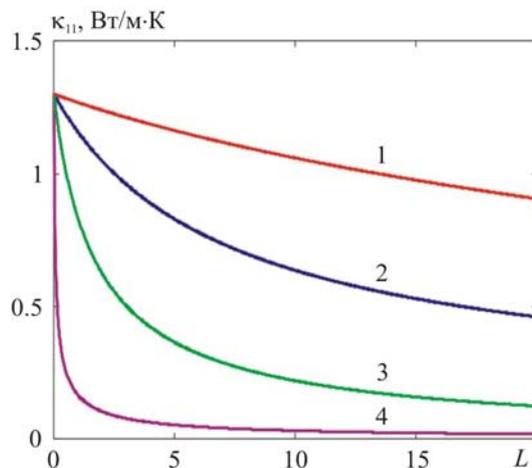


Рис. 1. Зависимость решеточной теплопроводности  $ZnSb$  при 293 К от параметра  $L$  при рассеянии фононов:  
1) на границах зерен; 2) на винтовых дислокациях;  
3) на дефектах упаковки; 4) на краевых дислокациях.

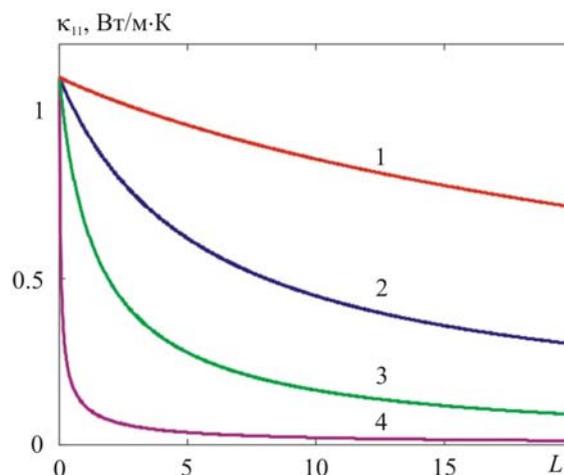


Рис. 2. Зависимость решеточной теплопроводности  $Zn_{0.125}Cd_{0.875}Sb$  при 300 К от параметра  $L$  при рассеянии фононов:  
1) на границах зерен; 2) на винтовых дислокациях;  
3) на дефектах упаковки; 4) на краевых дислокациях.

Числовые данные для расчетов взяты из [5–8]. Из рисунков видно, что во всех случаях наименее эффективно понижает решеточную теплопроводность термоэлектрических материалов системы  $Zn-Cd-Sb$  рассеяние фононов на границах зерен, а наиболее эффективно – на краевых дислокациях. Но для того, чтобы это понижение было значительным при комнатной или более высоких температурах, плотности дефектов должны быть весьма высокими. Так, например, для понижения решеточной теплопроводности вдвое в сравнении с совершенным монокристаллом за счет рассеяния на границах зерен необходимо, чтобы их плотность

превышала  $6.63 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$ . Но столь высокая плотность границ зерен невозможна даже в поликристаллическом материале с зернами, размеры которых измеряются нанометрами. Тем не менее, в таких материалах эффективное понижение решеточной теплопроводности осуществляется вследствие сопоставимости длин свободного пробега фононов с размерами зерен.

Для понижения решеточной теплопроводности вдвое за счет дополнительного рассеяния фононов на винтовых дислокациях необходимо, чтобы при их плотности, равной, допустим,  $10^{15} \text{ м}^{-2}$  соответствующий вектор Бюргерса равнялся порядка 135 постоянных решетки кристалла. Такой вектор Бюргерса реализуем, если принять во внимание, что отношение пределов упругости сплавов системы *Zn-Cd-Sb* к их модулям сдвига значительно меньше 1/135 [9]. Таким образом, рассеяние фононов на винтовых дислокациях может быть действенным механизмом снижения решеточной теплопроводности антимонидов кадмия и цинка.

Для понижения решеточной теплопроводности вдвое за счет дополнительного рассеяния фононов на дефектах упаковки необходимо, чтобы их плотность превышала  $2.51 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$ . Поэтому эффективное снижение решеточной теплопроводности термоэлектрических материалов за счет дополнительного рассеяния фононов на дефектах упаковки невозможно по тем же причинам, что и за счет их рассеяния на границах зерен (если не учитывать размерных эффектов).

Наконец, для понижения решеточной теплопроводности вдвое за счет дополнительного рассеяния на краевых дислокациях необходимо, чтобы их плотность при наименьшем возможном значении вектора Бюргерса, которое в рамках используемого подхода равно  $\sqrt[3]{a_1 a_2 a_3}$ , превышала  $1.44 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ . С одной стороны, наибольшая обнаружимая с помощью электронного микроскопа плотность дислокаций составляет приблизительно  $10^{16} \text{ м}^{-2}$  [9]. С другой стороны, величина вектора Бюргерса может существенно превышать и, как правило, превышает его наименьшее возможное значение. А необходимая для эффективного снижения решеточной теплопроводности плотность краевых дислокаций при прочих равных условиях убывает обратно пропорционально квадрату длины вектора Бюргерса, и, следовательно, вполне достижима. Таким образом, дополнительное рассеяние фононов на краевых дислокациях также может служить эффективным механизмом снижения решеточной теплопроводности термоэлектрических материалов на основе *Zn-Cd-Sb*.

Следует, однако, отметить, что если бы изменение решеточной теплопроводности сплавов *Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Sb* при изменении их состава объяснялось только накоплением либо «залечиванием» дефектов структуры, то эта теплопроводность должна была бы быть монотонной функцией *x*, изменяясь от теплопроводности *CdSb* при *x* = 0 до теплопроводности *ZnSb* при *x* = 1. Однако экспериментальные данные [10, 11] свидетельствуют о том, что такая монотонность не имеет места. Так, например, в работе [10] показано, что наименьшей теплопроводностью при комнатной температуре обладают сплавы, для которых величины *x* равны 0.35 и 0.45 (теплопроводности этих сплавов соответственно равны 1 и 1.2 Вт/(м·К)). При этом электропроводности указанных сплавов отнюдь не являются наименьшими возможными. Поэтому решающую роль в формировании зависимости между теплопроводностью и составом этих сплавов играет решеточная составляющая теплопроводности, и, особенно, та ее часть, которая обусловлена рассеянием фононов друг на друге с перебросом. Данные работы [10] в

известной степени подтверждаются данными работы [11]. В этой работе показано, что наименьшей теплопроводностью среди исследованных пяти сплавов обладают сплавы состава  $Zn_{0.4}Cd_{0.6}Sb$  и  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}Sb$ . Их теплопроводности одинаковы и приближенно равны 0.712 Вт/м·К, что на 28 % ниже, чем у антимонидов цинка и кадмия. Таким образом, изменение теплопроводности сплавов  $Zn_xCd_{1-x}Sb$  при изменении их состава главным образом обусловлено изменением структуры элементарной ячейки кристаллической решетки, приводящей к изменению величин компонент тензора коэффициентов переброса. Расхождения между данными работ [10] и [11] могут быть объяснены тем, что в первом случае исследованные материалы представляли собой поликристаллические вещества, полученные методом литья в земляную опоку, а во втором – монокристаллы, выращенные методом зонной плавки с применением зонного выравнивания. В первом случае вследствие большей концентрации носителей заряда электропроводность, и, следовательно, полная теплопроводность сплавов оказалась большей, а доля решеточной составляющей в ней – меньшей. Поэтому во втором случае более явно проявилась симметрия значений компонент тензора коэффициентов переброса относительно состава  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Sb$ .

## Выводы

1. Получены аналитические выражения, описывающие влияние дефектов структуры на решеточную теплопроводность сплавов системы  $Zn-Cd-Sb$ .
2. Установлено, что при достижимых плотностях структурными дефектами, могущими существенно снижать решеточную теплопроводность сплавов системы  $Zn-Cd-Sb$ , являются краевые и винтовые дислокации. В то же время эффективное снижение решеточной теплопроводности при переходе от монокристаллов к поликристаллическим термоэлектрическим материалам возможно главным образом вследствие размерных эффектов, вызванных сопоставимостью размеров кристаллитов с длинами свободного пробега фононов в монокристалле.
3. Показано, что характер изменения теплопроводности монокристаллических материалов системы  $Zn-Cd-Sb$  в зависимости от состава в актуальном для применения интервале температур обусловлен не накоплением либо «залечиванием» структурных дефектов, а перестройкой кристаллической решетки, приводящей к существенным изменениям значений компонент тензора коэффициентов переброса.

## Литература

1. Гольцман Б. М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$  / Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, А. И. Смирнов. – Москва: Наука, 1972. – 320 с.
2. Дмитриев А. В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А. В. Дмитриев, И. П. Звягин. // УФН. – 2010. – Т.180. – С. 821.
3. Горский П. В. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента / П. В. Горский, В. П. Михальченко. // Термоэлектричество. – 2013. – №1. – С. 19-27.
4. Klemens P. D. Thermal conductivity and lattice vibration modes / P. D. Klemens. // In book: Solid state physics. Advances in research and applications. New York: Academic press. Inc., publishers. – Vol. 7. – 1958. – P. 1-98.

5. Бокий Г. Б. Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ / Г. Б. Бокий, И. П. Воронина, Г. Г. Дворянкина. – Москва: Изд-во стандартов. – 1973. – 208 с.
6. Полупроводниковые соединения  $A^{II}B^V$  / В. Б. Лазарев, В. Я. Шевченко, Я. Х. Гринберг, В. В. Соболев. – Москва: Наука, 1978. – 256 с.
7. Михальченко В. П. Рентген-дифрактометрические и акустические исследования некоторых ангармонических эффектов в кристаллах : дис. докт. физ.-мат. наук / Михальченко В. П. – Черновцы, 1976. – 314 с.
8. Анізотропія пружності і мікротвердості монокристалів твердих розчинів системи  $CdSb-ZnSb$  / [В. Н. Балазюк, Б. М. Грицюк, Л. С. Драпак та ін.]. // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2001. – Вип.112. Фізика. Електроніка. – С. 71–74.
9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – Москва: Наука, – 1978. – 792 с.
10. Шмелев Г. И. Материалы для термоэлементов на основе трехкомпонентных интерметаллических соединений / Г. И. Шмелев. // Изд. АН СССР. – М. –Л.: В сб.: Физика твердого тела. – Ч.1. – 1959. – С. 63-75.
11. О некоторых свойствах системы  $CdSb-ZnSb$  / И. М. Пилат, Г. С. Бородинец, Л. А. Косяченко, Г. И. Майко. // ФТТ. – 1960. – Т.П. – Вып.7. – С. 1522–1525.

Поступила в редакцию 17.07.2017

**P. V. Gorskiy** *Doctor fiz.-mat. science*

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1, Nauky Str., Chernivtsi, 58029, Ukraine  
*e-mail: anatykh@gmail.com*

**EFFECT OF STRUCTURE DEFECTS ON THE LATTICE  
THERMAL CONDUCTIVITY OF  $Zn-Cd-Sb$   
THERMOELECTRIC MATERIALS**

*The paper is concerned with the effect of crystal structure defects, such as screw and edge dislocations, packing defects and grain boundaries on the lattice thermal conductivity of  $Zn-Cd-Sb$  system. Calculations are performed with regard to phonon-phonon scattering due to normal and umplapp processes, as well as phonon scattering by the above defects. Both sound velocity anisotropy and the Gruneisen tensor anisotropy are taken into account. To calculate phonon relaxation time, an approximation is used wherein this time, though anisotropic, depends on phonon frequency as a whole, rather than on its quasi-momentum components taken separately. The results of calculations show that at attainable densities, only screw and edge dislocations can have a tangible effect on the lattice thermal conductivity of single-crystal thermoelectric materials based on  $Zn-Cd-Sb$  in the temperature range of relevance for practical applications. In so doing, it was established that according to increase in phonon scattering efficiency, and, hence, the degree of its effect on the lattice thermal conductivity, the above defects are arranged in the following*

order: grain boundaries, screw dislocations, packing defects, edge dislocations. Bibl. 11, Fig. 2.

**Key words:** lattice thermal conductivity, phonon scattering, normal processes, umklapp processes, crystal structure defects, defect density, grain boundaries, screw dislocations, packing defects, edge dislocations.

## References

1. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov A.I. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektrycheskiye materialy na osnove  $Bi_2Te_3$*  [Semiconductor thermoelectric materials based on  $Bi_2Te_3$ ]. Moscow: Nauka [in Russian].
2. Dmitriiev A.V., Zviagin I.P. (2010). Sovremennyye tendentsii razvitiia fiziki termoelektricheskikh materialov [Modern trends in the development of physics of thermoelectric materials]. *Uspekhi fizicheskikh nauk – Advances in Physical Sciences*, 180, 821 [in Russian].
3. Gorskiy P.V., Mikhalchenko V.P. (2013). Snizhenie reshetочноi teploprovodnosti termoelektricheskogo materiala putem optimizatsii formoobrazuiushchego elementa [Reduction of thermoelectric material lattice thermal conductivity using shape-forming element optimization]. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 1, 19-27 [in Russian].
4. Klemens P.D. (1958). Thermal conductivity and lattice vibrational modes. In: *Solid state physics. Advances in research and applications. Vol. 7*. New York: Academic press.
5. Bokii G.B., Voronina I.P., Dvoriankina G.G. (1973). *Kristallokhimicheskiiye, fiziko-khimicheskiiye i fizicheskiiye svoystva poluprovodnikovyykh veshchestv* [Crystal-chemical, physico-chemical and physical properties of semiconductor substances]. Moscow: Izdatelstvo standartov [in Russian].
6. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grinberg Ya.Kh., Sobolev V.V. (1978). *Poluprovodnikovyye soedineniia  $A^{II}B^V$*  [Semiconductor compounds  $A^{II}B^V$ ]. Moscow: Nauka [in Russian].
7. Mikhalchenko V.P. (1976). Rentgen-difraktoметрические и акустические исследования некоторых ангармонических эффектов в кристаллах [X-ray diffractometric and acoustic studies of some anharmonic effects in crystals]. *Doctor's thesis*. Chernivtsi [in Russian].
8. Balaziuk V.N., Hrytsiuk B.M., Drapak L.S., Lototskiy V.B., Novikov S.M., Rarenko A.I. (2001). Anizotropiia pruzhnosti i microtverdosti monokystaliv tverdyykh rozchyniv systemy  $CdSb-ZnSb$  [Elasticity and microhardness anisotropy of single crystals of  $CdSb-ZnSb$  solid solutions]. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho universitetu. Fizyka. Elektronika – Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Physics. Electronics*, 112, 71-74 [in Ukrainian].
9. Kittel Ch. (1978). *Vvedeniye v fiziku tverdogo tela* [Introduction to Solid State Physics]. Moscow: Nauka [in Russian].
10. Shmelyov G.I. (1959). Materialy dlia termoelementov na osnove trekhkomponentnykh intermetallicheskiykh soedinenii [Materials for thermoelements based on three-component intermetallic compounds]. In: *Physics of the Solid State. Part 1*. Moscow-Leningrad: AN SSSR Publ. [in Russian].
11. Pilat I.M., Borodinets G.S., Kosiachenko L.A., Maiko G.I. (1960). O nekotorykh svoystvakh sistemy  $CdSb-ZnSb$  [On some properties of  $CdSb-ZnSb$  system]. *Fizika tverdogo tela – Physics of the Solid State*, II, 7, 1522-1525 [in Russian].

Submitted 17.07.2017