

程序简介

程序准备条件

程序原理公式

平均声速

德拜温度

热导率的非晶极限

杨氏模量 E

剪切模量 G

块体模量 B 计算

体积模量 K 计算

泊松比

格林艾森常数

应力场相关的适配参数 c

deby-callaway模型

参考文献

程序简介

本程序采用python3编写，具体用到的第三方库有numpy，pyyaml，scipy。如有问题，及时联系J.Pe(i@foxmail.com)。

程序准备条件

运行程序前需要明确以下信息:

1. 纵波声速，横波声速 (奥林巴斯超声回声测试仪可测)
2. 样品密度(阿基米德排水法或者Jade分析XRD可知)
3. 单胞中原子个数和原子体积(ICSD数据库或者Jade分析XRD可知)
4. 基体的晶格热导率与温度的关系，并写入到“xxx.dat”文件中。“xxx.dat”文件每行前有 # 表示注释，程序不会读取此行数据。温度与热导率之间需至少一个空格。“xxx.dat”文件格式如下:

```
##
303.2    0.840340632511578
324.5    0.806283215996452
349.2    0.788495783531084
375.6    0.783078527714649
400 0.792257053666418
423.1    0.817909863466827
445.6    0.85217890658237
471 0.907103882898424
496.4    0.977540942490175
522.6    1.06148964846849
548.4    1.16173446302351
573.7    1.24443211859626
```

“xxx.dat”请用“notepad++”或者“gedit”等软件写的，一定不能用Windows下的“记事本”，会报错。

5. 固溶体的化学表达式。

程序原理公式

平均声速¹

$$v_{average} = \left(\frac{1}{3} \left[\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_s^3} \right] \right)^{-\frac{1}{3}}$$

其中， $v_{average}$ 是平均声速， v_l 表示纵波声速， v_s 表示横波声速。

德拜温度¹

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3N}{4\pi V} \right]^{1/3} v_{average}$$

其中， h 为普朗克常量， k_B 为玻尔兹曼常数， N 为单胞中的原子数目， V 为单胞体积。

德拜温度

- 对于各向同性的材料来说²

$$\theta_D = \left(\frac{h}{k_B} \right) \left[\frac{9N}{4\pi V(v_L^{-3} + 2v_S^{-3})} \right]^{1/3}$$

其中 θ_D 代表德拜温度， h 代表普朗克常量， k_B 代表玻尔兹曼常数， N 代表单胞中的原子数目， V 代表晶胞体积， v_L 代表纵向声速， v_S 代表剪切声速

- 德拜温度的实验反推^[4-11]

通过PPMS测试，测得低温下1.8K-300K范围内的低温热容 C_p ，通过 C_p/T 与 T^2 的线性拟合关系，可以推出德拜温度，这里有两种模型，一种是德拜模型，一种是德拜-爱因斯坦模型。

热导率的非晶极限

- Cahill公式

Cahill公式适用的是非晶材料热导率的高温极限(最小热导率不考虑电子热导，仅从晶格热导的角度出发)。

- 简化公式³

$$\kappa_{min} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} k_B V^{-2/3} (2v_t + v_l)$$

其中， κ_{min} 代表热导率的非晶极限， k_B 代表玻尔兹曼常数， V 代表平均原子体积， v_l 代表纵波声速， v_t 代表横波声速。

注:谭刚健⁴等人用的公式与上上不同.具体公式如下:

$$\kappa_{min} = \frac{\pi}{4} k_B V^{-2/3} \nu$$

其中， ν 表示平均声速。

杨氏模量 E

- 对于各向同性的材料来说：⁵

$$E = \frac{G(3v_L^2 - 4v_S^2)}{v_L^2 - v_S^2}$$

其中 E 代表杨氏模量, G 代表剪切模量， v_L 代表纵向声速， v_S 代表剪切声速

- 基于弹性常数的计算⁶

$$E = \frac{C_{44}(3C_{11} - 4C_{44})}{C_{11} - C_{44}}$$

其中， E 代表杨氏模量， C_{11} ， C_{44} 代表不同方向的弹性常数。

剪切模量 G

- 对于各向同性的材料来说：⁵

$$G = \rho v_S^2$$

其中， G 代表剪切模量， ρ 代表样品的密度， v_S 代表剪切声速

块体模量 B 计算⁷

$$B = \rho \left(v_L^2 - \frac{4}{3} v_T^2 \right)$$

通过声速测试得到纵波声速 v_L 和横波声速 v_T ，再乘以密度 ρ 即可得到块体模量 B 。

体积模量 K 计算

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}$$

其中， E 为杨氏弹性模量， ν 为泊松比，本公式选择材料科基。

泊松比

- 对于各向同性的材料来说
 - 基于弹性常数的计算⁶

$$\nu = \frac{C_{11} - 2C_{44}}{2(C_{11} - C_{44})}$$

其中， ν 代表泊松比， C_{11} ， C_{44} 代表不同方向的弹性常数

$$\nu = \frac{\left(\frac{v_L}{v_T}\right)^2 - 2}{2\left[\left(\frac{v_L}{v_T}\right)^2 - 1\right]}$$

格林艾森常数

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \nu}{2 - 3\nu} \right)$$

应力场相关的适配参数 ε

$$\varepsilon = \frac{2}{9} \cdot \left(\frac{6.4 \times \gamma \times (1 + \nu)}{1 - \nu} \right)^2$$

deby-callaway模型 8 9 10 11

$$\frac{\kappa_L}{\kappa_{L,p}} = \frac{\tan^{-1}u}{u}$$

$$u^2 = \frac{\pi^2 \theta_D \Omega}{h v_{average}^2} \kappa_{L,p} \Gamma$$

$$\Gamma = \Gamma_S + \Gamma_M$$

$$\Gamma_M = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \left(\frac{\overline{M}_i}{\widehat{M}} \right)^2 f_{i,1} f_{i,2} \left(\frac{M_{i,1} - M_{i,2}}{\overline{M}_i} \right)^2}{\sum_{i=1}^n c_i}$$

$$\Gamma_S = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \left(\frac{\overline{M}_i}{\widehat{M}} \right)^2 f_{i,1} f_{i,2} \varepsilon_i \left(\frac{r_{i,1} - r_{i,2}}{\bar{r}_i} \right)^2}{\sum_{i=1}^n c_i}$$

$$\overline{M}_i = \sum_k f_{i,k} M_{i,k}$$

$$\bar{r}_i = \sum_k f_{i,k} r_{i,k}$$

$$\widehat{M} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \overline{M}_i}{\sum_{i=1}^n c_i}$$

其中, κ_L 为固溶体中计算的晶格热导率, $\kappa_{L,p}$ 为基体的晶格热导率(可由SPB模型计算得), u 为无序度因子, θ_D 为德拜温度, Ω 为平均原子体积, h 为普朗克常量, $v_{average}$ 为平均声速, Γ 为散射参数, 可以由质量波动 Γ_M 和应力波动 Γ_S 求得. n 为主晶格中不同原子位置个数, 以(Bi,Sb)2Te3 或者GeTe为例, $n=2$. c_i 为原子占位的简并度, 以GeTe为例, $c_1 = c_2 = 1$; 以(Bi,Sb)2Te3为例, $c_1 = 2$; $c_2 = 3$. \widehat{M} 为该化合物的平均原子质量, \overline{M}_i 和 \bar{r}_i 为第 i 个子晶格的平均原子质量和原子半径, $f_{i,k}$ 为第 i 个子晶格中第 k 个原子的占比分数, 以 $Fe_{0.3}(Bi, Sb)_{1.7}Te_3$ 为例, Fe 的 $f_{i,k} = 0.15$, (Bi,Sb) 的 $f_{i,k} = 0.85$.

参考文献

2. A. Kosuga, M. Uno, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, "Thermoelectric properties of Ag_{1-x}Pb₁₈SbTe₂₀ (x = 0, 0.1, 0.3)," J. Alloys Compd., vol. 387, no. 1-2, pp. 52-55, 2005. [↵](#)
3. A. F. May and G. J. Snyder, "Introduction to Modeling Thermoelectric Transport at High Temperatures," Thermoelectr. Its Energy Harvest., p. 11, 2012. [↵](#)
4. Tan G, Shi F, Doak JW, Sun H, Zhao L-D, Wang P, et al. Extraordinary role of Hg in enhancing the thermoelectric performance of p-type SnTe. Energy Environ Sci 2015;8:267-77. doi:10.1039/C4EE01463D. [↵](#)
5. A. Kosuga, M. Uno, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, "Thermoelectric properties of Ag_{1-x}Pb₁₈SbTe₂₀ (x = 0, 0.1, 0.3)," J. Alloys Compd., vol. 387, no. 1-2, pp. 52-55, 2005. [↵](#) [↵](#)
6. F. Ren, E. D. Case, J. E. Ni, E. J. Timm, E. Lara-Curzio, R. M. Trejo, C. H. Lin, and M. G. Kanatzidis, "Temperature-dependent elastic moduli of lead telluride-based thermoelectric materials," Philos. Mag., vol. 89, no. 2, pp. 143-167, 2009. [↵](#) [↵](#)
7. G. Tan et al., "High Thermoelectric Performance in SnTe-AgSbTe₂Alloys from Lattice Softening, Giant Phonon-Vacancy Scattering, and Valence Band Convergence," ACS Energy Lett., vol. 3, no. 3, pp. 705-712, 2018. [↵](#)
8. 肖钰博士论文 [↵](#)
9. 姚瑶博士论文 [↵](#)
10. Zheng, Z., Su, X., Deng, R., Stoumpos, C. C., Xie, H., Liu, W., ... Tang, X. (2018). Rhombohedral to Cubic Conversion of GeTe via MnTe alloying Leads to Ultralow Thermal Conductivity, Electronic Band Convergence and High Thermoelectric Performance. *Journal of the American Chemical Society*, jacs.7b13611. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b13611> [↵](#)
11. Pan, Y., & Li, J.-F. (2016). Thermoelectric performance enhancement in n-type Bi₂(TeSe)₃ alloys owing to nanoscale inhomogeneity combined with a spark plasma-textured microstructure. *NPG Asia Materials*, 8(6), e275. <https://doi.org/10.1038/am.2016.67> [↵](#)