

03,04

Влияние пористости на термоэлектрическую эффективность PbTe

© Л.П. Булат¹, Д.А. Пшенай-Северин^{2,3}, В.Б. Освенский⁴

¹ Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Гиредмет, Москва, Россия

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

(Поступила в Редакцию 3 февраля 2016 г.)

Теоретически исследовано влияние рассеяния электронов и фононов на порах нанометрового размера на термоэлектрические свойства теллурида свинца. Оценки показали, что при оптимальном размере пор порядка нескольких нанометров и пористости около 10% возможно увеличение термоэлектрической эффективности на 20–25% при комнатной температуре и на 5–10% при 600 К. Анализ показал, что увеличение термоэлектрической эффективности за счет дополнительного рассеяния в пористом материале связано со снижением теплопроводности решетки и увеличением коэффициента термоэдс за счет изменения энергетической зависимости времени релаксации. Для оценки многократного рассеяния при большой концентрации пор был проведен расчет решеточной теплопроводности методом молекулярной динамики и длин свободного пробега электронов в приближении когерентного потенциала. Показано, что при указанных значениях размеров и концентрации пор учет многократного рассеяния слабо влияет на термоэлектрические свойства.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (субсидия 14.584.21.0013 и задание 3/912/2014/К).

1. Введение

В последние годы интенсивно исследуется возможность повышения эффективности термоэлектрического преобразования энергии за счет использования наноструктурированных материалов. Термоэлектрическая эффективность $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ определяется величинами термоэдс α , электропроводности σ и теплопроводности κ материала. В применении к термоэлектрикам на основе теллуридов свинца наноструктурирование позволило получить высокие значения термоэлектрической эффективности $ZT = 1.6$ при 600–700 К [1–5]. В ходе наноструктурирования в материале создаются нанонеоднородности, на которых происходит дополнительное рассеяние носителей тока и фононов. Это приводит к снижению теплопроводности решетки и подвижности носителей тока. Если меняется энергетическая зависимость времени релаксации, например, за счет селективного рассеяния носителей тока, то возможно также и изменение коэффициента термоэдс. Теоретический анализ влияния дополнительного рассеяния электронов и фононов на сферических металлических нановключениях в PbTe был проведен в работе [6]. Оценки [6] показали возможность увеличения ZT за счет роста термоэдс и снижения фононного вклада в теплопроводность κ_{ph} . Аналогичные оценки проводились для нановключений в InGaAlAs [7], SiGe [8] и в $Bi_xSb_{1-x}Te_3$ [9]. Во всех случаях одним из факторов, положительно влияющих на величину ZT , было снижение κ_{ph} , а другим, в зависимости от свойств материала и параметров включений, либо более слабое

снижение подвижности [8,9], либо увеличение коэффициента термоэдс [6,7]. Кроме рассеяния на нановключениях, интересно также рассмотреть влияние рассеяния на порах нанометрового размера, которые могут, например, возникнуть в процессе прессования материала. Так, в ряде работ рассматривалось влияние пористости на термоэлектрические свойства кремния [10] и твердых растворов SiGe [11,12]. В [10] с использованием метода молекулярной динамики была исследована зависимость теплопроводности решетки от размера и концентрации пор, в [11] было исследовано поведение электропроводности, а в [12] проведены оценки термоэлектрической эффективности, которые показали увеличение ZT за счет более сильного снижения теплопроводности по сравнению с электропроводностью. Поэтому интересно исследовать влияние пористости на величину ZT и в других термоэлектрических материалах, перспективных с точки зрения наноструктурирования. В настоящей работе были рассчитаны термоэдс, электро- и теплопроводность с учетом дополнительного рассеяния на порах в приближении времени релаксации с учетом непараболичности зонной структуры PbTe. Была рассмотрена зависимость термоэлектрической эффективности от размера пор и их концентрации с целью оптимизации параметров материала. Кроме того, были проведены оценки влияния на результаты расчета эффектов многократного рассеяния при высокой концентрации пор. Для расчета теплопроводности решетки в этом случае использовался метод молекулярной динамики, для анализа электронной составляющей — метод когерентного потенциала.

2. Моделирование кинетических коэффициентов в приближении времени релаксации

Термоэлектрические свойства теллурида свинца были подробно изучены в работах [13–15]. Зона проводимости в PbTe состоит из четырех эллипсоидов вращения, а спектр электронов описывается кейновским законом дисперсии

$$\frac{\hbar^2 k_l^2}{2m_l} + \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t} = \varepsilon(1 + \varepsilon/\varepsilon_g), \quad (1)$$

где k_l, k_t, m_l и m_t — компоненты волнового вектора и эффективные массы в главных осях эллипсоидов постоянной энергии, ε — энергия электрона, а ε_g — ширина запрещенной зоны. Поскольку материал имеет кубическую кристаллическую решетку, кинетические коэффициенты в нем изотропны, и анизотропия спектра оказывается несущественной. Поэтому в [13–15] используется приближение, в котором эллипсоиды заменяются сферами, а спектр (1) определяется величиной эффективной массы плотности состояний $m_{d1} = (m_l m_t^2)^{1/3}$ в расчете на один эллипсоид: $\hbar^2 k^2 / 2m_{d1} = \varepsilon(1 + \varepsilon/\varepsilon_g)$. При комнатной температуре эффективные массы равны $m_l = 0.24m_0$ и $m_t = 0.0453m_0$ [15] и увеличиваются с температурой пропорционально $T^{0.5}$ [14]. Из-за сложной структуры валентной зоны ширина запрещенной зоны в PbTe увеличивается от 0.19 до 0.315 eV в диапазоне 4.2–300 K и остается постоянной при $T > 400$ K [13–15]. В использованной модели учитывается рассеяние электронов на акустических фононах, полярное и неполярное рассеяние на оптических фононах и рассеяние на близкодествующем потенциале точечных дефектов (вакансий). Соответствующие уравнения выписаны в [6,13–15]. Концентрация вакансий связана с концентрацией носителей, поскольку одна вакансия дает два электрона [6].

Эта модель была успешно использована в работе [6] для описания термоэлектрических свойств наноструктурированного материала. Поэтому она используется и в настоящей работе. Параметры рассеяния электронов были взяты из работ [6,15]. Следуя [6], теплопроводность решетки мы описывали в модели Дебая с учетом фонов-фононного рассеяния, характеризующегося временем релаксации $\tau_V^{-1} = VT\omega^2$, где ω — частота фононов. Коэффициент пропорциональности V в этом выражении определялся по экспериментальному значению теплопроводности решетки при комнатной температуре 2 W/(m·K) [6,14]. Для иллюстрации того, что использованная модель адекватно описывает экспериментальные данные, на рис. 1 приведены температурные зависимости термоэдс, электропроводности и теплопроводности для $n = 2.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. На вставке к рис. 1, a приведены также концентрационные зависимости термоэдс при температуре 300 K. Видно, что расчетные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными [16] до температур 600–700 K, когда начинает проявляться биполярная проводимость, и однозонная модель перестает работать.

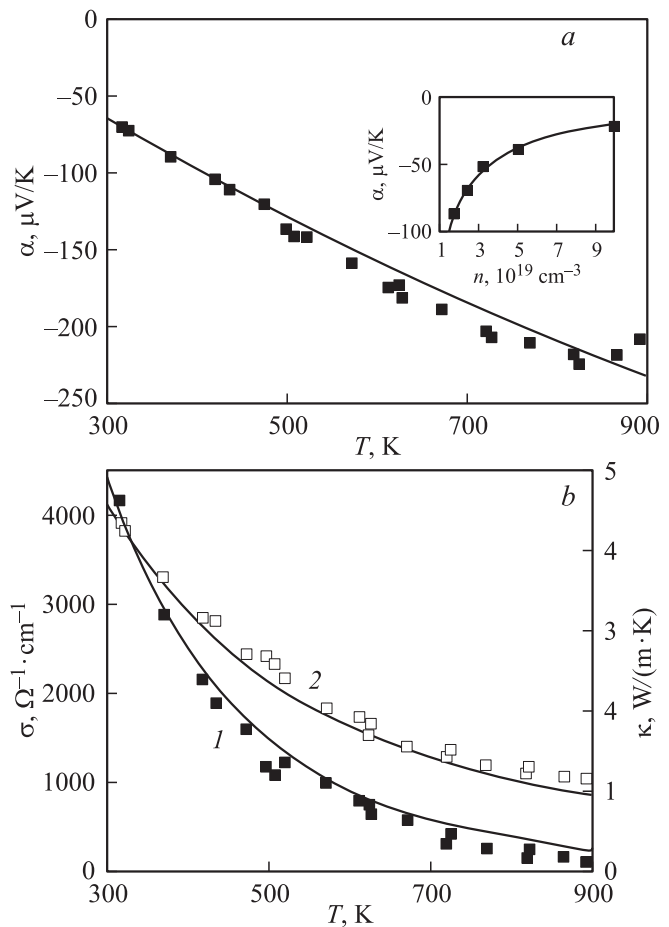


Рис. 1. a — температурная зависимость термоэдс в PbTe (на вставке — концентрационная зависимость при комнатной температуре). b — температурные зависимости электропроводности (1) и теплопроводности (2). Символы — экспериментальные данные [16], сплошные кривые — расчет.

В работе [6] рассеяние электронов на сферических металлических нановключениях радиусом a учитывалось в приближении времени релаксации

$$\tau_{np}^{-1} = n_{np} v \sigma, \quad (2)$$

где $n_{np} = x_V / (4\pi a^3 / 3)$ — концентрация рассеивающих центров, x_V — их объемная доля, v — скорость электрона, а σ — сечение рассеяния. Транспортное сечение рассеяния было рассчитано с использованием разложения по состояниям с определенным угловым моментом l

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} l \sin^2(\delta_l - \delta_{l-1}), \quad (3)$$

где δ_l — фазовый сдвиг радиальной части волновой функции относительно значения в отсутствие рассеивающего потенциала. В работе [6] он определялся путем численного решения уравнения Шредингера. В случае рассеяния на порах рассеивающий потенциал равен работе выхода и составляет несколько электрон-вольт. В то

же время нас интересует в основном вклад в перенос электронов вблизи дна зоны проводимости, поэтому в настоящей работе рассеяние на нанопорах описывалось как рассеяние на непроницаемой сфере. В этом случае нулевое граничное условие при значении радиальной координаты $r = a$ позволяет вычислить фазовый сдвиг

$$\delta_l = \arctg\left(\frac{j_l(ak)}{y_l(ak)}\right), \quad (4)$$

где $j_l(ak)$ и $y_l(ak)$ — сферические функции Бесселя первого и второго рода соответственно. При малых ak сечение рассеяния стремится к значению $4\pi a^3$ [17]. Таким образом, используя (2)–(4), можно рассчитать время релаксации для рассеяния электронов на нанопорах.

Для описания рассеяния фононов на порах нанометровых размеров в литературе использовалось два подхода. В первом рассеяние фононов описывалось подобно рассеянию на нановключениях, интенсивность которого определяется различием плотности и упругих постоянных включения и матрицы [6,12,18]. В случае пор, если учитывать только различие плотностей $\Delta\rho/\rho = 1$, то интенсивность рассеяния определяется выражением

$$\tau_{np1}^{(ph)-1} = n_{np}v_D(2\pi a^2)\left(\left(\frac{2}{9}(qa)^4\right)^{-1} + 1\right)^{-1}, \quad (5)$$

где v_D — скорость звука в модели Дебая, а q — волновой вектор фонона.

Другой подход использовался в работе [10], где методом молекулярной динамики исследовалась зависимость теплопроводности пористого кремния от размера и концентрации пор. Оказалось, что эти зависимости хорошо описываются, если для времени релаксации фононов использовать выражение

$$\tau_{np1}^{(ph)-1} = n_{np}v_D(\pi a^2). \quad (6)$$

Учитывая большое число упрощений, использованных при выводе обеих формул, в настоящей работе были использованы оба подхода, и проведено сравнение полученных результатов друг с другом и с расчетами методом молекулярной динамики.

В работах [10–12] кроме рассеяния на порах учитывается методом эффективной среды изменение электро- и теплопроводности, связанное с тем, что часть образца, занимаемого порами, не дает вклада в перенос заряда и тепла. Расчеты методом эффективной среды [12] с использованием подхода Бергмана–Леви [19] показали, что термоэдс в присутствии пор не меняется, а электро- и теплопроводность умножаются на одну и ту же величину $(1 - 3x_V/2)$. Поэтому оказывается, что хотя учет множителей, связанных с присутствием пор, влияет на абсолютную величину электро- и теплопроводности, они не входят в выражение для термоэлектрической эффективности $Z \sim \sigma/\kappa$ и не влияют на ZT .

На рис. 2 приведены зависимости относительного изменения кинетических коэффициентов и добротности

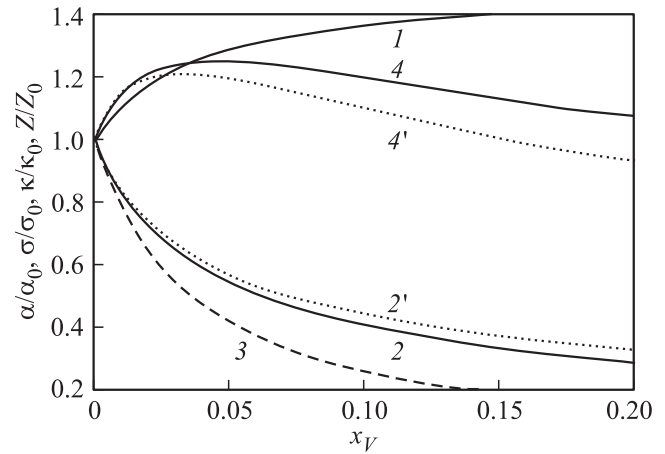


Рис. 2. Относительное изменение коэффициента термоэдс (1), теплопроводности (2, 2'), электропроводности (3) и ZT (4, 4') при увеличении объемной доли пор x_V при комнатной температуре ($a = 2$ nm). Кривые 2, 4 построены с использованием (5), а 2', 4' — (6).

от объемной доли пор x_V при комнатной температуре для радиуса пор 2 nm и $n = 2.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Из рисунка видно, что в PbTe с ростом x_V электропроводность снижается более сильно, чем теплопроводность. Поэтому увеличение добротности связано с ростом коэффициента термоэдс. В отличие от PbTe, аналогичные оценки, проведенные в [12] для SiGe, показали, что в нем рост добротности обусловлен более сильным снижением теплопроводности по сравнению с уменьшением подвижности. В работе [6], где рассматривалось изменение ZT при рассеянии на металлических нановключениях в PbTe, выигрыш в добротности также был связан с ростом термоэдс. В [6] он был вызван сильной энергетической зависимостью вероятности рассеяния на потенциальном барьере, создаваемом нановключением, которая приводит к селективному рассеянию. В рассматриваемом здесь случае селективного рассеяния не происходит, так как из-за большой величины потенциала сечения рассеяния для носителей вблизи дна зоны проводимости слабо зависит от энергии и близко к $4\pi a^2$. При этом энергетическая зависимость времени релаксации (2) в основном определяется энергетической зависимостью скорости электронов в модели Кейна $v(\varepsilon) = \sqrt{2\varepsilon(1 + \varepsilon/\varepsilon_g)}/m_{d1}/(1 + 2\varepsilon/\varepsilon_g)$ [13]. В результате интенсивность рассеяния растет с энергией как $\tau_{np}^{-1} \sim \sqrt{\varepsilon}$ или даже слабее. В то же время для объемных механизмов рассеяния обратное время релаксации растет быстрее, чем корень из энергии, что обусловлено энергетической зависимостью плотности состояний в модели Кейна. Таким образом, в данном случае рост термоэдс также определяется изменением энергетической зависимости времени релаксации, хотя и не связанной с селективным рассеянием.

На рис. 3 приведены зависимости максимального значения термоэлектрической эффективности от радиуса

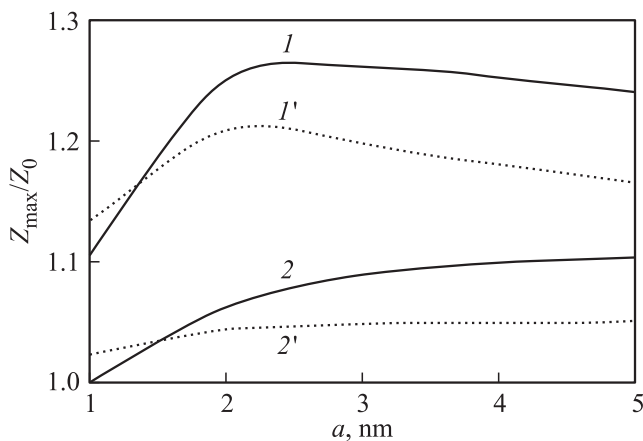


Рис. 3. Зависимость максимальной термоэлектрической эффективности Z от радиуса a при оптимальной объемной доле пор x_V . Кривые $1, 1'$ построены при 300 К, $2, 2'$ — при 600 К; сплошные кривые построены с использованием формулы (5), а пунктирные — (6).

пор при оптимальной объемной доле x_V . Видно, что с ростом температуры выигрыш в добротности снижается. При комнатной температуре он достигает 20–25% при $a = 2–3$ нм ($x_V = 3–8\%$). При 600 К он составляет 5–10% при несколько больших размерах пор (2–5 нм) и объемных долях (5–20%). Снижение выигрыша в Z связано с уменьшением длин свободного пробега носителей за счет объемных механизмов рассеяния, вследствие чего влияние рассеяния на порах становится более слабым.

Оценки показали, что при комнатной температуре длины свободного пробега электронов l_e составляют 20–40 нм, а при 600 К — 5–10 нм. Диапазон изменения длин свободного пробега фононов l_{ph} более широкий, так как для длинноволновых фононов они сильно возрастают (до сотен нанометров). Поэтому этот диапазон удобно оценивать с учетом вклада в теплопроводность решетки фононов с определенными значениями l_{ph} . Так, более 80% вклада в теплопроводность дают фононы с $l_{ph} < 50$ нм при 300 К и $l_{ph} < 25$ нм при 600 К.

Обсудим теперь применимость использованного подхода. Он подразумевает независимость рассеяния на отдельных порах. Это возможно, если среднее расстояние между порами $L \sim n_{np}^{-1/3}$ заметно превосходит длину свободного пробега l . При больших размерах пор (много больших длины свободного пробега) определяющими будут процессы рассеяния внутри материала, поэтому для учета пористости достаточно использовать метод эффективной среды для кинетических коэффициентов. Поэтому изложенный выше подход имеет смысл при $a < l < n_{np}^{-2/3} = a(4\pi/3x_V)^{1/3}$. Если нарушается первое неравенство, то рассеяние на порах будет несущественным (по крайней мере, при не слишком малых температурах, когда присутствует акустическое рассеяние).

Если же нарушается второе неравенство, то необходимо учитывать многократное рассеяние. Как показали оценки, максимальное увеличение ZT достигается при $a = 2–5$ нм и $x_V = 0.03–0.2$, что дает среднее расстояние между порами 5–15 нм. Поэтому при температуре 600 К рассеяние электронов еще можно считать независимым, хотя и на грани применимости модели, а при комнатной температуре условие независимости рассеяния перестает выполняться. Для большей части фононов это условие не выполняется во всем диапазоне температур. Таким образом, интересно понять, в какой степени учет многократного рассеяния может повлиять на сделанные выводы.

3. Расчет теплопроводности решетки методом молекулярной динамики

Для оценок влияния многократного рассеяния фононов на порах был использован метод молекулярной динамики с классическим межатомным потенциалом. Как было сказано выше, подобный подход использовался в работе [11] для изучения теплопроводности решетки в пористом кремнии. Метод молекулярной динамики позволяет одновременно учесть особенности фононного спектра, влияние объемных механизмов рассеяния и рассеяния на порах. Поскольку температура Дебая составляет 130 К [14], то при комнатной температуре квантовомеханические поправки пренебрежимо малы и не учитывались в расчетах. В работе использовались параметры классического межатомного потенциала для РbТе из работы [20], в которой проводился расчет теплопроводности решетки с использованием формулы Кубо–Гринвуда [21]

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3k_0VT^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(t)\mathbf{J}(0) \rangle dt, \quad (7)$$

где k_0 — постоянная Больцмана, $\mathbf{J}(t)$ — тепловой поток, а V — объем суперячейки.

Для моделирования использовался пакет LAMMPS [22], шаг интегрирования уравнений движения был равен 0.246 fs. Результаты расчета усреднялись по 3–10 реализациям в зависимости от размера суперячейки (от $4 \times 4 \times 4$ до $10 \times 10 \times 10$ кубических ячеек). На первом этапе с использованием моделирования при фиксированном числе частиц, давлении и температуре ($4 \cdot 10^5$ шагов) была определена равновесная постоянная решетка при 300 К, которая оказалась равна 6.5695 Å и неплохо согласуется с литературными данными 6.5 Å [14]. После этого проводилось моделирование в каноническом ансамбле ($4 \cdot 10^5$ шагов) для установления равновесия при комнатной температуре, а затем накапливались данные по временной зависимости теплового потока в микроканоническом ансамбле ($1.5–4.5 \cdot 10^6$ шагов). Автокорреляционная функция теплового потока вычислялась с использованием быстрого

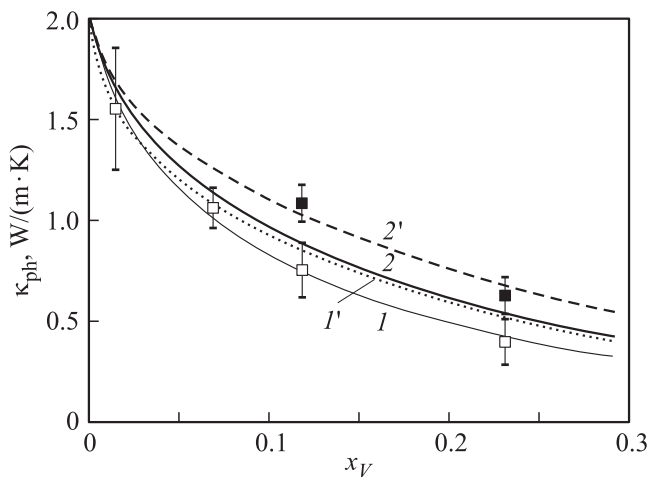


Рис. 4. Зависимость теплопроводности решетки от объемной доли пор при 300 К для $a = 1$ нм (1, 1', белые квадраты) и 2 нм (2, 2', черные квадраты). Символы — результаты расчета методом молекулярной динамики, кривые — оценки в приближении времени релаксации (см. пояснения в тексте).

преобразования Фурье [23] и аппроксимировалась двумя затухающими экспонентами [24]. Тестовые расчеты показали, что результаты практически не зависят от времени интегрирования в диапазоне 20–75 ps. Поскольку в расчетах использовались периодические граничные условия на границе суперячейки, было проведено сравнение величин теплопроводности, рассчитанных для кубических суперячеек $4 \times 4 \times 4$ и $6 \times 6 \times 6$. Для объемного материала были получены близкие результаты: 2.32 и 2.63 W/(m·K) соответственно. Отличие находится в пределах 12% и меньше, чем разброс по различным реализациям, что говорит о слабой зависимости от размера суперячейки. Полученные значения можно сравнить с экспериментальным значением 2 W/(m·K) [14]. Значения, полученные методом равновесной молекулярной динамики, оказываются на 15–30% больше экспериментальных. Они согласуются с приведенными в работе [20], где отличие связывается с отсутствием дефектов в модельном материале. При расчетах в пористом материале, как показали результаты настоящей работы, такая коррекция не требуется из-за сильного снижения теплопроводности. По той же причине в присутствии дополнительного рассеяния на порах зависимость от размера суперячейки должна проявляться слабее.

Для моделирования пористого материала были проведены аналогичные расчеты для пор радиуса $a = 1$ и 2 нм при комнатной температуре. Зависимость от объемной доли пор моделировалась с помощью изменения размера суперячейки. Расчеты для суперячеек различного размера охватывали диапазон пористости от $x_V = 0.015$ до 0.23. Полученные данные приведены на рис. 4 (символы) вместе с результатами оценок в модели Дебая с учетом поправок в рамках метода эффективной среды и с использованием времен релак-

сации (5) (кривые 1, 2) и (6) (кривые 1', 2'). Все три варианта расчета достаточно хорошо согласуются друг с другом. Различия между оценками по формулам (5) и (6) лежат в диапазоне погрешности расчета методом молекулярной динамики, что позволяет сделать вывод об адекватности оценок решеточной теплопроводности, полученных в предыдущем разделе.

4. Оценки влияния многократного рассеяния электронов на порах

Как было сказано выше, при небольшой объемной доле пор расстояние между ними больше, чем длина свободного пробега, и рассеяние на порах можно считать независимым. Если же объемная доля пор возрастает выше 1%, то начинают проявляться эффекты когерентного рассеяния на нескольких порах [25,26]. Эти эффекты в применении к нановключениям в GaAs были рассмотрены в работе [26] с использованием приближения когерентного потенциала. Необходимость использования этого приближения была обусловлена тем, что в GaAs длина свободного пробега электронов при комнатной температуре составляет порядка 30 нм, т.е. больше расстояния между включениями, как и в рассматриваемом здесь случае PbTe. В работе [26] использовался подход, описанный в [27,28].

Смысл приближения когерентного потенциала заключается в том, что вместо исходной среды со случайным распределением неоднородностей вводится эффективная среда, в которой взаимодействие электрона с системой описывается с помощью комплексной собственно энергетической функции $\Sigma(\varepsilon)$. Она выбирается самосогласованно таким образом, чтобы в эффективной среде в среднем отсутствовало рассеяние на неоднородностях. В нашем случае исходная задача описывается гамильтонианом $H = H_0 + V(\mathbf{r})$, где H_0 — гамильтониан в отсутствие центров рассеяния, а $V(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия, соответствующая случайному распределению рассеивателей. Гамильтониан для эффективной среды имеет вид $H_e = H_0 + \Sigma$. Рассеяние в эффективной среде описывается T -матрицей T' , соответствующей гамильтониану H_e с возмущением $H' = H - H_e$. Тогда условие самосогласования в приближении когерентного потенциала сводится к равенству

$$\langle T' \rangle = 0, \quad (8)$$

где усреднение производится по случайным конфигурациям рассеивателей. Как показано в [28], достаточно добиться выполнения этого условия для рассеяния вперед. Определенная из (8) собственно энергетическая функция $\Sigma(\varepsilon)$ позволяет вычислить длину свободного пробега для рассеяния на нановключениях [27,28]

$$l_{np} = \frac{\hbar v}{2|\text{Im}\Sigma(\varepsilon)|} \quad (9)$$

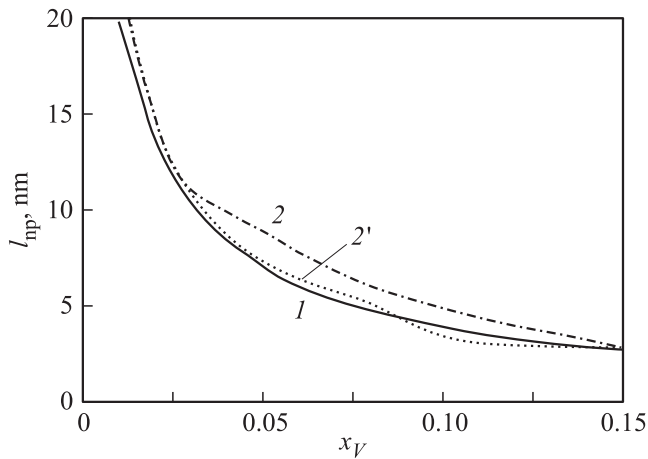


Рис. 5. Зависимость от объемной доли пор длины свободного пробега, связанной с рассеянием на порах, вычисленной в приближении независимого рассеяния (1) и в приближении когерентного потенциала для $\delta a_e = 0.1a_e$ (2) и $\delta a_e = 0.2a_e$ (2').

и плотность состояний в эффективной среде

$$g(\varepsilon) = -\frac{\text{Im}\Sigma(\varepsilon)}{\pi} \int \frac{g_0(\varepsilon')}{(\varepsilon - \text{Re}\Sigma(\varepsilon) - \varepsilon')^2 + (\text{Im}\Sigma(\varepsilon))^2} d\varepsilon', \quad (10)$$

где $g_0(\varepsilon)$ — плотность состояний в исходной системе.

В нашем случае рассматривалась эффективная среда, описываемая собственно энергетической функцией $\Sigma(\varepsilon)$, и моделировалось случайное распределение в пространстве пор одинакового радиуса a . Для этого в среде выделяется сфера радиуса a_e , содержащая одну пору. Считалось, что размеры пор распределены случайным образом так, что среднее значение радиуса сферы соответствует концентрации пор $\langle a_e \rangle = (4\pi n_{np}/3)^{-1/3}$. После этого для данной конфигурации с помощью разложения по парциальным волнам рассчитывалась T -матрица для рассеяния вперед по отношению к эффективной среде [28]. Собственно энергетическая функция $\Sigma(\varepsilon)$ определялась методом итераций таким образом, чтобы для усредненной по конфигурациям T -матрицы выполнялось условие (8).

Для оценки влияния многократного рассеяния были проведены расчеты для пор радиуса $a = 2$ nm с объемной долей $x_V = 0.05$. Эти параметры пор соответствуют максимальному выигрышу в добротности при комнатной температуре, когда влияние многократного рассеяния должно быть максимальным. Усреднение велось по гауссову распределению, для ускорения расчетов распределение заменялось дискретным с числом столбцов $N_{\text{bin}} = 9$. Использовалось среднеквадратичное отклонение $\delta a_e = 0.1a_e$ и $\delta a_e = 0.2a_e$.

Для оценки влияния многократного рассеяния удобно сравнить среднюю длину свободного пробега, рассчитанную с помощью формул (2)–(4), с длиной пробега, полученной в приближении когерентного потенциала. Расчеты показали, что учет многократного рассеяния

приводит к сдвигу дна зоны проводимости на 0.036 eV и увеличению эффективной массы носителей на дне зоны. Зависимость средней длины пробега от объемной доли пор приведена на рис. 5. Из рисунка видно, что средние длины свободного пробега сравнимы, причем в приближении когерентного потенциала с меньшим разбросом средних расстояний между порами длины пробега даже несколько превышают вычисленные без учета многократного рассеяния. При $\delta a_e = 0.2a_e$ (пунктирная кривая) средние длины пробега очень близки к полученным в приближении независимого рассеяния. Это позволяет сделать вывод, что проведенные выше оценки кинетических коэффициентов и термоэлектрической эффективности с учетом пористости вполне адекватны.

Несмотря на это, необходимо заметить, что поскольку в PbTe важны эффекты непараболичности, то многократное рассеяние может оказывать более глубокое влияние на кинетические коэффициенты. Смещение дна зоны проводимости вверх должно соответствовать росту ширины запрещенной зоны. Это может сместить рабочие температуры в более высокотемпературную область. Кроме того, это должно изменить степень непараболичности, определяющуюся шириной запрещенной зоны. В свою очередь, это может изменить энергетическую зависимость времени релаксации для объемных механизмов рассеяния, как непосредственно за счет изменения закона дисперсии и плотности состояний, так и за счет изменения матричных элементов рассеяния [13]. Поэтому более точная теория должна быть, по-видимому, многозонной (как исходная модель Кейна), чтобы последовательно учесть все эти эффекты.

5. Заключение

В данной работе выполнены расчеты и оценки влияния пористости на кинетические коэффициенты и термоэлектрическую эффективность n -PbTe. Оценки проводились с использованием кейновской модели непараболичности для электронного спектра и рассеяния электронов на акустических фононах, полярного и неполярного рассеяния на оптических фононах и рассеяния на точечных дефектах. Теплопроводность решетки рассчитывалась в дебаевской модели с учетом фононофононного рассеяния.

Дополнительное рассеяние электронов и фононов в пористом материале приводит к росту коэффициента термоэда и снижению тепло- и электропроводности. В результате оказывается, что существует оптимальный размер и объемная доля пор, соответствующие максимальному увеличению термоэлектрической эффективности. При радиусе пор порядка нескольких нанометров и пористости около 10% рост ZT может составлять до 20–25% при 300 K и 5–10% при 600 K. В отличие от пористых материалов на основе SiGe [12] основной причиной роста ZT является не более сильное снижение

теплопроводности по сравнению с электропроводностью, а увеличение коэффициента термоэдс, вызванное изменением энергетической зависимости времени релаксации.

Оценки длин свободного пробега электронов и фононов в данном материале показали, что при рассматриваемых параметрах пор необходимо исследовать влияние многократного рассеяния на порах. Для фононов это было сделано с помощью метода молекулярной динамики, а для электронов — с использованием приближения когерентного потенциала. Оценки показали, что теплопроводность решетки и длины свободного пробега электронов незначительно отличаются от полученных в приближении независимого рассеяния.

Авторы благодарны профессору Дж. Снайдеру за обсуждение работы.

Список литературы

- [1] J. Androulakis, C.-H. Lin, H.-J. Kong, C. Uher, Ch.-I. Wu, T. Hogan, B.A. Cook, Th. Caillat, K.M. Paraskevopoulos, M.G. Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9780 (2007).
- [2] M. Ohta, K. Biswas, S.-H. Lo, J. He, D.Y. Chung, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis. *Adv. Energy Mater.* **2**, 1117 (2012).
- [3] K. Biswas, J. He, Q. Zhang, G. Wang, C. Uher, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis. *Nature Chem.* **3**, 160 (2011).
- [4] J.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis. *Science* **303**, 818 (2004).
- [5] L.-D. Zhao, S. Hao, S.-H. Lo, Ch.-I. Wu, X. Zou, Y. Lee, H. Li, K. Biswas, T.P. Hogan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 7364 (2013).
- [6] S.V. Faleev, F. Leonard. *Phys. Rev. B* **77**, 214 304 (2008).
- [7] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, A. Shakouri, J.-H. Bahk, Zh. Bian, G. Zeng, J. Bowers, H. Lu, J. Zide, A. Gossard. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 202 105 (2009).
- [8] N. Mingo, D. Hauser, N.P. Kobayashi, M. Plissonnier, A. Shakouri. *Nano Lett.* **9**, 711 (2009).
- [9] L.P. Bulat, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, D.A. Pshenay-Severin. *J. Solid State Chem.* **193**, 122 (2012).
- [10] J. Fang, L. Pilon. *J. Appl. Phys.* **110**, 064 305 (2011).
- [11] H. Lee, D. Vashaee, D.Z. Wang, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen. *J. Appl. Phys.* **107**, 094 308 (2010).
- [12] L.P. Bulat, V.B. Osvenskii, D.A. Pshenay-Severin. *Materials Today: Proceedings (12th Eur. Conf. Thermoelectrics)* **2**, 532 (2015).
- [13] Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, V.I. Tamarchenko. *Phys. Stat. Solidi B* **43**, 11 (1971).
- [14] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. Наука, М. (1968). 384 с.
- [15] Д.М. Заячук. *ФТП* **31**, 217 (1997).
- [16] В.А. Ефимова, Л.А. Коломоец, Ю.И. Равич, Т.С. Ставицкая. *ФТП* **4**, 1653 (1971).
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). 4-е изд. Наука, М. (1989). 768 с.
- [18] W. Kim, A. Majumdar. *J. Appl. Physics* **99**, 084 306 (2006).
- [19] D.J. Bergman, O. Levy. *J. Appl. Physics* **70**, 6821 (1991).
- [20] B. Qiu, H. Bao, G. Zhang, Y. Wu, X. Ruan. *Comp. Mater. Sci.* **53**, 278 (2011).
- [21] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume. *Statistical Physics II, Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Springer-Verlag, Berlin (1991). 279 p.
- [22] S.J. Plimpton. *Comp. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [23] M.P. Allen, D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford (1991). 385 p.
- [24] A.J.H. McGaughey, M. Kaviani. *Int. J. Heat Mass Transfer* **47**, 1799 (2004).
- [25] M. Zebarjadi, K. Esfarani, Zh. Bian, J.-H. Bahk, G. Zeng, J. Bowers, H. Lu, J. Zide, A. Gossard. *J. Electron. Mater.* **38**, 954 (2009).
- [26] M. Zebarjadi, K. Esfarani, Zh. Bian, A. Shakouri. *Nano Lett.* **11**, 225 (2011).
- [27] E.N. Economou. *Green's functions in quantum physics*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. 3rd ed. (2006). 477 p.
- [28] P. Sheng. *Introduction to wave scattering, localization and mesoscopic phenomena*. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2006). 341 p.