

03,08

## Электронная зонная структура и термоэлектрические характеристики $\text{SrTiO}_3$ , $\text{BaTiO}_3$ и $\text{CaTiO}_3$ : *ab initio* подход

© В.П. Жуков<sup>1</sup>, Е.В. Чулков<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Dpto. de Polímeros y Materiales Avanzados: Física, Química y Tecnología, Facultad de Ciencias Químicas, Aptdo. 1072, 20018, San Sebastián, España

E-mail: Zhukov@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 20 мая 2022 г.

В окончательной редакции 20 мая 2022 г.

Принята к публикации 22 мая 2022 г.

Методом *ab initio*, основанным на теории функционала электронной плотности, на фреilihовском подходе к оценке параметров электрон-фононного взаимодействия и на теории термоэлектрических характеристик твердых тел Больцмана–Онзагера выполнены расчеты коэффициента Зеебека, проводимости и функции мощности для электронно-допированных соединений  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$  в зависимости от температуры и концентрации носителей тока. Вычисленные коэффициент Зеебека и проводимость соответствуют экспериментальным данным. Показано, что для  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  при любых температурах концентрационные зависимости функции мощности имеют максимумы, для которых следует ожидать максимальной добротности, в диапазоне  $(200–250) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , тогда как в случае  $\text{CaTiO}_3$  максимумы характерны для температур ниже 500 К. Температурные зависимости функции мощности также являются подтверждением того, что перспективным для получения высокой добротности  $\text{SrTiO}_3$  является данный диапазон концентрации носителей, тогда как для  $\text{CaTiO}_3$  требуется максимально возможное увеличение концентрации носителей за счет допирования.

**Ключевые слова:** титанат стронция, титанат кальция, электронная структура, метод PAW, теория Больцмана–Онзагера, транспортные характеристики, функция мощности.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53638.383

### 1. Введение

Поиск материалов для эффективных термоэлектрических преобразователей является одним из актуальных направлений современной физики и химии [1]. Эффективность термоэлектрического генератора определяется как [1]:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + T_c/T_h}, \quad (1)$$

где  $T_h$ ,  $T_c$  — температуры, соответственно, горячей и холодной частей генератора,  $T_m$  — средняя температура генератора, а зависящая от температуры безразмерная величина  $ZT$ , так называемая добротность материала, определяется как

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T. \quad (2)$$

Здесь  $S$  — коэффициент Зеебека,  $\sigma$  — электропроводность,  $k$  — теплопроводность материала. В поисках материалов с максимальными значениями  $ZT$  было выполнено большое количество работ по синтезу и изучению характеристик химических соединений с разнообразной структурой и морфологией: монокристаллов, поликристаллов, пленок, наноструктур и др. В частности, было показано,

что эффективные термоэлектрики могут быть синтезированы на основе соединений  $\text{ATiO}_3$  со структурой перовскита, где  $A = \text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  или  $\text{Ca}$ , допированных элементами третьей или пятой групп. Для некоторых из них, как, например, для составов, близких к  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$ , наблюдаются высокие значения  $ZT$ , до 0.4. В ряде работ были получены зависимости  $ZT$ ,  $S$ ,  $\sigma$  и  $k$  от температуры и концентрации носителей. Обзор экспериментальных данных по термоэлектрическим характеристикам (ТЭХ)  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$  имеется в статьях [2] о фазовых диаграммах, [3,4] о методах получения термоэлектриков, их структуре, проводимости, теплопроводности и добротности. Наиболее полно ТЭХ были изучены для допированного  $\text{SrTiO}_3$  [5–18]. Меньше изучены свойства допированного  $\text{BaTiO}_3$  [19–24], и имеется лишь несколько работ по синтезу и ТЭХ  $\text{CaTiO}_3$  [25–27]. Ряд сведений о составе, структуре образцов и их ТЭХ приведен в табл. 1.

Здесь мы ограничиваемся данными по образцам  $\text{SrTiO}_3$ , допированным  $\text{La}$  или  $\text{Nb}$ , которые свидетельствуют о существенной зависимости ТЭХ от морфологии образцов, а также о наличии противоречий в экспериментальных данных. Из таблицы следует, что

**Таблица 1.** Экспериментальные термоэлектрические характеристики ряда образцов титаната стронция, допированного лантаном или ниобием

Источник	Состав	Структура	Концентрация носителей, $1/\text{cm}^3$	Коэффициент Зеебека при 300 К, $\mu\text{V}/\text{K}$	Проводимость при 300 К, $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (4-контактный метод)
[5]	$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ $0 \leq x \leq 0.1$	Монокристалл	$(0.005-0.11) \cdot 10^{20}$	$(-380)-(-80)$	$0.52 \cdot 10^6$ ( $x = 0.02$ ), $3.57 \cdot 10^6$ ( $x = 0.11$ )
[11]	$\text{Sr}_{0.92}\text{La}_{0.09}\text{TiO}_{3-\delta}$ , $\delta = 0.02-0.06$	Поликристалл	—	$(-120)-(-90)$	1000–4000
[16]	$\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$	Пленка	$(4-12) \cdot 10^{20}$	$(-250)-(-140)$	—
[6]	$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$	Монокристалл	$(0.5, 6.8) \cdot 10^{20}$	$(-420)-(-150)$	54, 1000
[10]	$\text{SrTi}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$	Порошок	$2.5 \cdot 10^{21}$	–390	—
[14]	$\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , $x = 0-0.37$	Пленка	$(0-3.3) \cdot 10^{21}$	$(-175)-(-125)$	$8.33 \cdot 10^6$ ( $x = 0.12, 0.20$ )
[18]	$\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , $x = 0.02-0.06$	Порошок	—	$(-215)-(-140)$	100–700

значения коэффициента Зеебека в зависимости от состава и морфологии образца изменяются в пределах от  $-80$  до  $-420 \mu\text{V}/\text{K}$ , что указывает на электронный характер электропроводности, причем значения проводимости изменяются в весьма широких пределах. Сопоставляя данные работ [5] и [6] или [14] и [18], мы видим, что значения проводимости не коррелируют со значениями концентрации электронов, т.е., по-видимому, и электропроводность зависит не только от электронной структуры, но и от присутствия дефектов, и от микроструктуры образцов, в частности, от сопротивления на границах микрокристаллов.

Что касается  $\text{BaTiO}_3$ , то имеется лишь одна работа [20], в которой ТЭХ рассматриваются в температурном диапазоне ниже 400 К. В ряде других работ [18,20,22] внимание уделяется в основном сегнетоэлектрическим свойствам фаз на основе  $\text{BaTiO}_3$ . Приводимые там значения ТЭХ также ограничены температурой ниже 400 К и имеют весьма нерегулярный вид из-за наличия ряда фазовых переходов между не вполне изученными структурами. Мало экспериментальной информации имеется и относительно фаз на основе  $\text{CaTiO}_3$ : лишь в работе [27] имеется информация о коэффициенте Зеебека и проводимости в содержащем кислородные вакансии и допированном лантаном  $\text{CaTiO}_3$ .

В целом, имеющиеся противоречия в экспериментальных данных по ТЭХ, а в случаях  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  и недостаток накопленных данных не позволяют выявить закономерности изменения свойств допированных фаз в зависимости от их электронной структуры, в значительной мере ответственной за величины, входящие в определение  $ZT$ . Особое значение имеет величина  $P = S^2\sigma$ , так называемая функция мощности (figure of merit). Поскольку концентрация допирующих элементов обычно бывает значительно ниже концентрации основных элементов в подрешетках, можно считать,

что при фиксированной температуре в зависимости от концентрации допантов теплопроводность изменяется незначительно. Отсюда следует, что зависимость  $ZT$  от концентрации допантов определяется в основном функцией мощности, оценки которой могут служить поэтому средством поиска оптимальных концентраций допантов.

Некоторую помощь в этом направлении могут оказать расчеты „из первых принципов“ электронной структуры и определяемых ею свойств соединений. Обзор выполненных исследований такого типа имеется в [2], и здесь мы укажем только те работы, в которых исследования были доведены до расчетов проводимости, коэффициента Зеебека, теплопроводности и добротности. Для фаз на основе  $\text{SrTiO}_3$  такие исследования были проведены в работах [11,28,29], для соединений на основах  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$  — в [26]. Исследования были выполнены в рамках теории Больцмана и теории Онзагера с применением следующих из них методов расчета ТЭХ. Недостатком примененных в указанных работах подходов было использование приближения фиксированного, т.е. не зависящего от энергии и волнового вектора времени релаксации электрона  $\tau$ . Это не позволяет получить достаточно точные значения коэффициента Зеебека, а проводимость  $\sigma$  получается только в виде комбинации  $\sigma/\tau$ . Кроме того, не учитывается релаксация электрона из-за взаимодействия с дефектами. Поэтому для теоретического анализа закономерностей изменения ТЭХ в зависимости от состава термоэлектрика и тем более для прогнозирования свойств новых составов требуется применение более совершенных методов расчета „из первых принципов“, например, методов, развитых в работах [30–32]. В связи с этим, мы предприняли теоретическое исследование электронной зонной структуры и ТЭХ электронно-допированных  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$  с использованием недавно разработанного

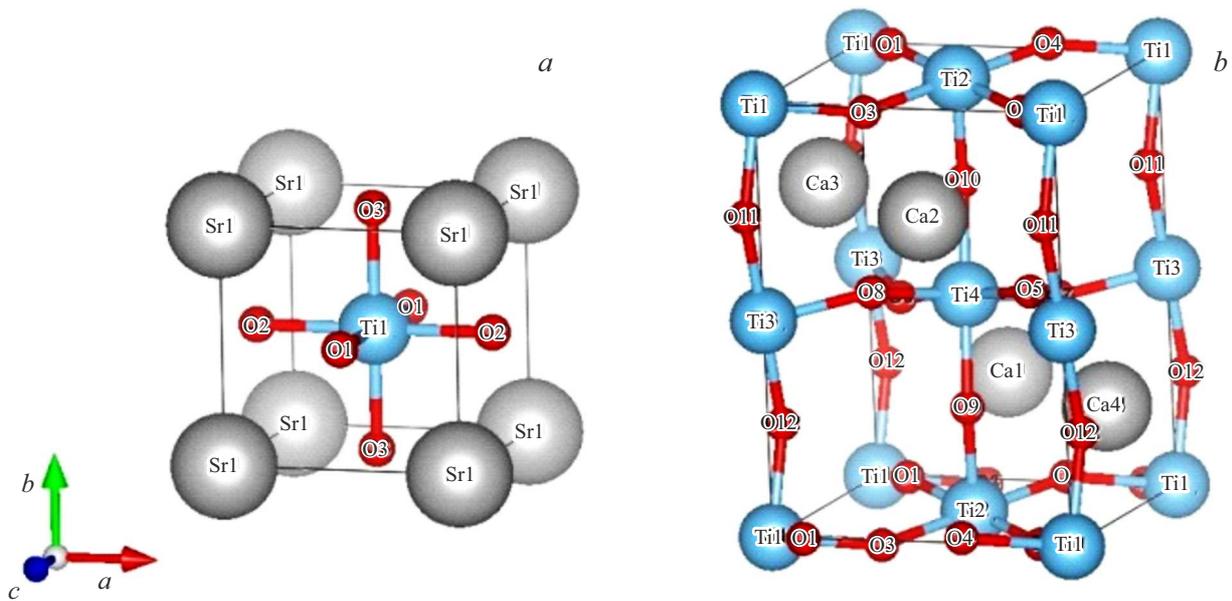


Рис. 1. Элементарные ячейки  $\text{SrTiO}_3$  или  $\text{BaTiO}_3$  (a) и  $\text{CaTiO}_3$  (b).

подхода „из первых принципов“ [32], в котором учитываются все основные механизмы рассеяния электронов проводимости. Поскольку в литературе отсутствуют теоретические оценки зависимости функции мощности от концентрации носителей, нами также были выполнены соответствующие расчеты для указанных структур. На основе расчетов был оценен уровень допирования, позволяющий получить максимальную добротность.

## 2. Метод расчета зонной структуры и термоэлектрических характеристик

Элементарные ячейки  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$  показаны на рис. 1. Титанат стронция кристаллизуется в простой кубической структуре перовскитного типа, рис. 1, a. Аналогично, кубическую структуру типа перовскита при температуре выше  $130^\circ\text{C}$  имеет и титанат бария. Что касается титаната кальция, то при температуре от 300 до 1470 K он имеет орторомбическую структуру типа симметрии  $Pnma$  [33], рис. 1, b, с удвоенным периодом  $b$  из-за зигзагообразного сочленения вдоль этого направления связей в цепочке  $\text{Ti1}-\text{O12}-\text{Ti3}-\text{O11}-\text{Ti1}$  (так называемый *tilting*). Расчеты электронной зонной структуры, послужившие базисом для вычисления ТЭХ, выполнялись псевдопотенциальным методом присоединенных проекторных волн PAW теории функционала электронной плотности, реализованном в программном комплексе VASP [34]. Использовались поставляемые с программой псевдопотенциалы, основанные на обобщенном градиентном приближении (GGA) обменно-корреляционного взаимодействия. Разложение псевдволновых функций проводилось по базису плоских волн

с энергией до 300 eV. Вычисления проводились для 125 волновых векторов, равномерно расположенных в неприводимой части зоны Бриллюэна.

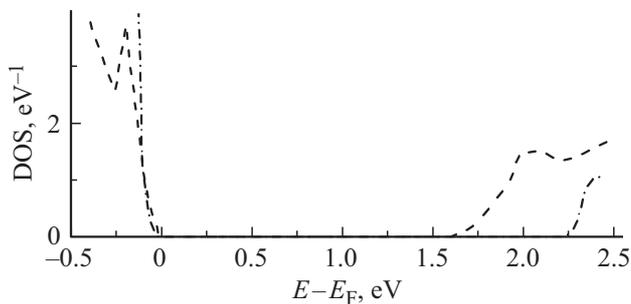
Поскольку вычисления ТЭХ методом, описанным в [32], требуют расчета упругих констант и деформационных потенциалов электронных состояний, во всех случаях проводился поиск минимума полной энергии соединений, т. е. моделировалась релаксация кристаллической структуры в соответствии с силами, действующими на атомы, по методу, описанному в [34]. Итерационный процесс поиска минимума полной энергии считался законченным, когда ее вариации не превышали  $10^{-4}$  eV, а остаточные силы, действующие на атомы, были не более  $0.005$  eV/Å. Некоторые характеристики релаксированной кристаллической структуры сопоставлены с экспериментальными данными в табл. 2.

Видно, что структура, полученная в результате релаксации, как по периодам решетки, так и по углам между связями хорошо соответствует экспериментальным данным. Примечательным фактором является то, что релаксированная структура правильно воспроизводит зигзагообразный характер цепочки связей  $\text{Ti}-\text{O12}-\text{Ti3}-\text{O11}-\text{Ti1}$  при малом отклонении угла  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  от экспериментального значения. Полученные для релаксированных структур плотности электронных состояний вблизи запрещенной зоны показаны на рис. 2.

Как это имеет место при использовании обменно-корреляционного потенциала GGA, ширина запрещенной зоны оказывается заниженной по сравнению с экспериментальными данными. Данная погрешность была устранена путем использования так называемого „ножничного оператора“, который осуществляет сдвиг состояний зоны проводимости до совпадения ширины запрещенной зоны с экспериментальным значением, т. е.

**Таблица 2.** Расчетные (после релаксации) и экспериментальные (в скобках) характеристики кристаллической структуры SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>

Характеристика	SrTiO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub>
Периоды решетки $a, b, c$ , Å	3.9218 (3.9050)	4.0098 (3.9920)	5.4735, 7.6493, 5.3760 (5.4289, 7.6389, 5.3779)
Расстояние TiO, Å	1.9609 (1.9525)	2.0049 (1.9960)	1.9736, 1.9686, 1.9632 (2.0018, 1.9857, 1.9918)
Угол Ti–O–Ti (вдоль $b$ ), °	180 (180)	180 (180)	153.85 (147.11)
Угол Ti–O–Ti (в плоскости $ac$ ), °	180 (180)	180 (180)	153.85 (146.74)

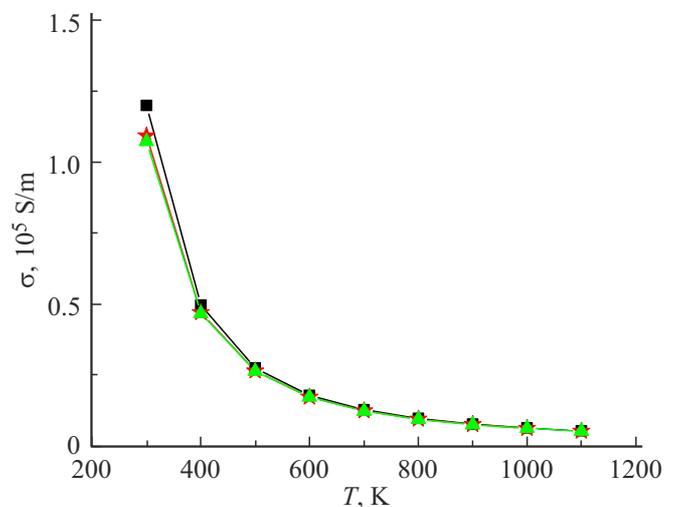
**Рис. 2.** Плотности электронных состояний вблизи запрещенной зоны для SrTiO<sub>3</sub> (сплошная линия), BaTiO<sub>3</sub> (штриховая линия), CaTiO<sub>3</sub> (штрих-пунктирная линия). За нуль принят потолок валентной зоны.

3.2 eV для SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> и 3.5 eV для CaTiO<sub>3</sub>. Отметим, что ширина запрещенной зоны для CaTiO<sub>3</sub> заметно больше, чем для SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, что, как будет показано ниже, приводит к заметным различиям в значениях ТЭХ.

Появление вакансий в кислородной подрешетке, допирование подрешетки Ti пятивалентными элементами или подрешеток Ca, Sr и Ba трехвалентными элементами приводит к появлению проводимости за счет сдвига внутрь зоны проводимости уровня Ферми, который при типичных уровнях допирования  $\sim 10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  расположен выше дна этой зоны на 0.1–0.2 eV. Существенное значение в расчетах ТЭХ имеет правильный выбор концентрации носителей тока. При известном формульном уровне допирования  $x$  в  $ATi_{1-x}M_xO_3$ , где  $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ ,  $M = \text{Nb, Ta}$ , по зависимости интегрированной плотности состояний от энергии можно найти зависимости концентрации носителей от  $x$ . Однако, мы предпочтительно использовали подобные зависимости, полученные в экспериментальных работах путем холловских измерений. При высокотемпературном синтезе электроны проводимости фактически появляются не только за счет присутствия допирующих элементов, но и за счет появления кислородных вакансий и, возможно, примесей азота или углерода, поэтому измерения коэф-

фициента Холла позволяют получить более надежные значения концентрации носителей.

Основным моментом в расчетах ТЭХ по используемой нами методике [32] является выбор учитываемых в расчетах механизмов рассеяния электронов, которыми могут быть рассеяние на полярных оптических фононах (РПФ), на акустических фононах (РАФ), на локальных дефектах (РЛД), пьезоэлектрическое рассеяние на акустических фононах (ПАФ). Механизм ПАФ для перовскитов, очевидно, неэффективен, так как он действительно лишь для неизоморфных кристаллов [35]. С целью выявить наиболее важные механизмы рассеяния нами были выполнены расчеты коэффициента Зеебека и проводимости для SrTiO<sub>3</sub> с учетом 1) только механизма РПФ, 2) рассеяний типа РПФ и РАФ, а также 3) рассеяний РПФ, РАФ и РЛД. Полученные данные по проводимости показаны на рис. 3. Видно, что результаты по механизму РПФ незначительно отличаются от результатов других более сложных расчетов лишь при комнатной температуре, тогда как при температуре выше

**Рис. 3.** Результаты расчетов проводимости SrTiO<sub>3</sub> в приближениях РПФ (квадраты), РПФ + РАФ (звездочки) и РПФ + РАФ + РЛД (треугольники).

400 К для трех режимов расчета они почти идентичны. Аналогично, почти совпадают результаты по значениям коэффициента Зеебека. Т.е. основным механизмом, ответственным за рассеяние электронов проводимости, по-видимому, является фрёлиховское рассеяние на полярных оптических фононах. Приводимое ниже сопоставление с экспериментами результатов, полученных с учетом механизма РПФ, подтверждает доминирующую роль данного механизма.

Точность расчета ТЭХ  $\text{SrTiO}_3$  характеризуется рис. 4, 5, на которых мы приводим сопоставление расчетных данных с экспериментальными данными по допированным перовскитам  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  [18].

Из рисунка следует, что расчетные данные по проводимости при трех концентрациях носителей, взятых из [18], по точности заметно превышают полученные нами ранее [36] по методике PERTURBO [30]. При концентрациях  $4.97 \cdot 10^{19}$ ,  $5.98 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  как расчетная, так и экспериментальная температурные зависимости  $\sigma$  соответствуют металлической проводимости. При концентрации  $7.98 \cdot 10^{19}$  в эксперименте также наблюдается электронная проводимость при  $T > 470 \text{ K}$ , однако, при более низкой температуре проводимость имеет полупроводниковый характер. Аналогичное явление ранее наблюдалось в  $\text{SrTiO}_3$ , допированном La, при концентрации допанта  $\sim 5\%$  [37], где полупроводниковая проводимость была объяснена понижением подвижности электронов проводимости из-за локальных искажений структуры вблизи атомов-допантов. В нашем подходе подобные локальные искажения не учитываются. Приведенные на рис. 5 данные по коэффициенту Зеебека  $S$  при температурах до 500 К хорошо соответствуют экспериментальным данным [18] и результатам наших предыдущих расчетов [36]. Наблюдаемое в эксперименте изменение характера зависимости  $S$  от температуры при температуре выше 500 К коррелирует с изменением характера проводимости при этой температуре. В работе [38] в диапазоне 500–600 К наблюдалось также изменение размера кристаллитов и периодов решетки на 3%, т.е. и в этом случае отклонение расчета от эксперимента, видимо, связано с изменением структуры кристалла.

В работе [27] были получены экспериментальные данные по ТЭХ  $\text{CaTiO}_3$  в диапазоне температур 300–1000 К. Авторы исследовали недопированное соединение с вакансиями в кислородной подрешетке и оценили среднюю концентрацию носителей,  $\sim 2.0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Были изучены ТЭХ для ряда допированных лантаном образцов, содержащих также кислородные вакансии, и найдена средняя концентрация носителей, тоже близкая к  $2.0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , однако для отдельных составов концентрации носителей получены не были. На рис. 6 приведены экспериментальные данные [27] по проводимости вместе с нашими расчетными данными при указанной концентрации носителей. Видно, что расчетные данные, полученные для средней

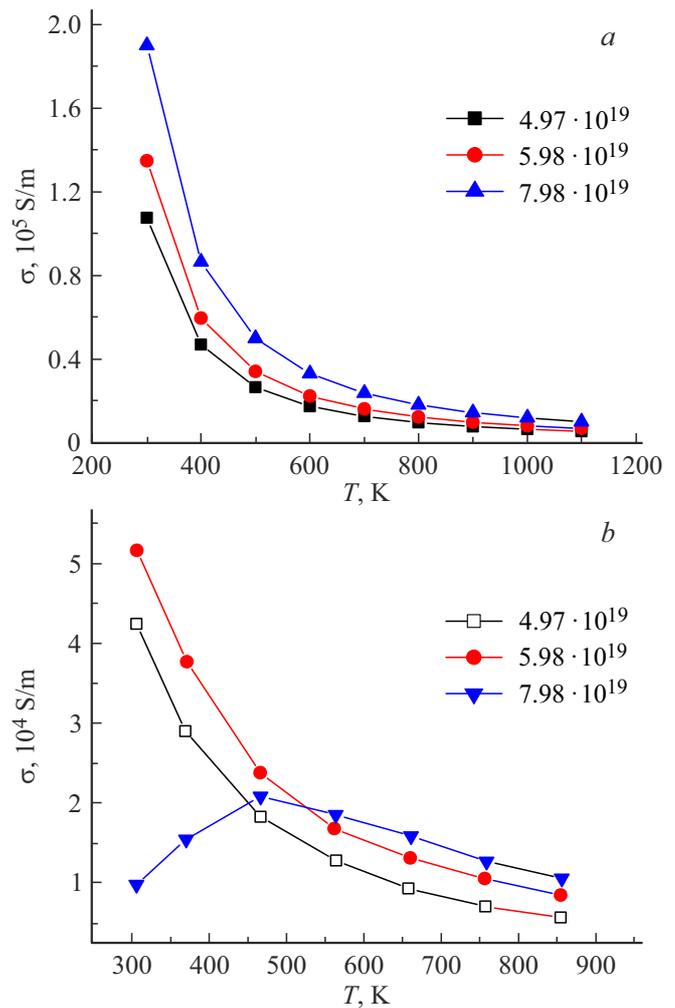


Рис. 4. Теоретические (a) и экспериментальные [18] (b) данные по проводимости  $\sigma$  допированного  $\text{SrTiO}_3$ .

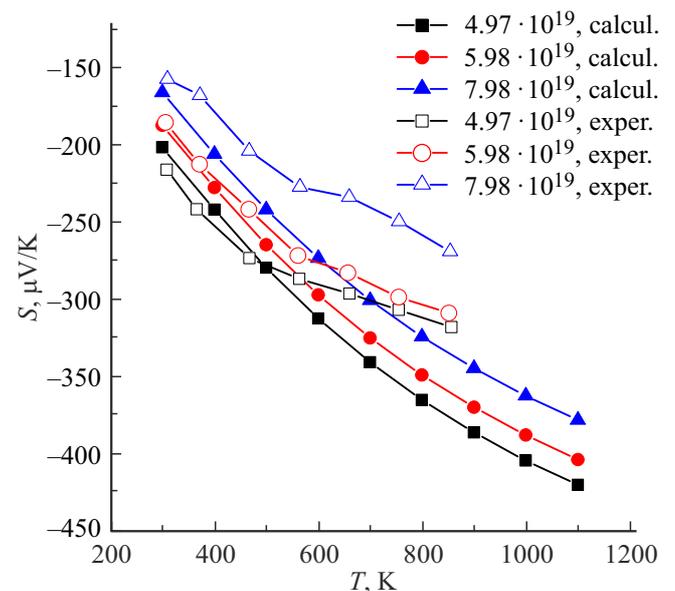
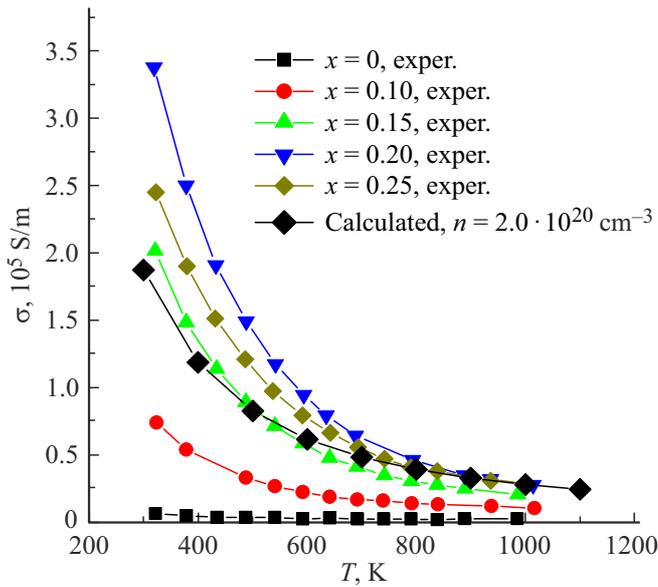
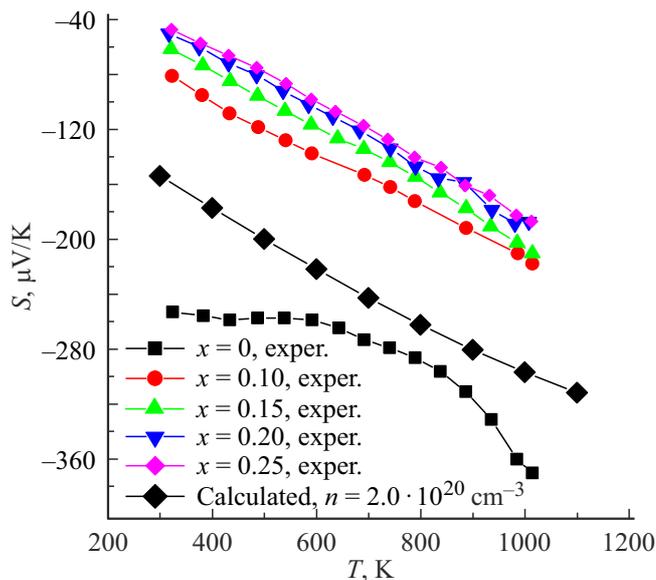


Рис. 5. Расчетные и экспериментальные [18] значения коэффициента Зеебека для допированного  $\text{SrTiO}_3$ .



**Рис. 6.** Экспериментальные и расчетные данные по проводимости титаната кальция  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ , допированного лантаном и содержащего вакансии в кислородной подрешетке [27].



**Рис. 7.** Экспериментальные и расчетные данные по коэффициенту Зеебека для титаната кальция  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ , допированного лантаном и содержащего вакансии в кислородной подрешетке [27].

концентрации носителей, являются средними между проводимостью, полученной для разных составов.

На рис. 7 приведены экспериментальные данные по коэффициенту Зеебека и наши расчетные данные, полученные тоже для средней концентрации носителей.

Как и для проводимости, расчетные данные при средней концентрации носителей оказываются средними между значениями коэффициента Зеебека для разных

составов. В целом, мы заключаем, что при концентрации допирующих элементов до  $\sim 5\%$  используемая нами методика расчета ТЭХ удовлетворительно соответствует экспериментальным данным.

### 3. Концентрационные и температурные зависимости функции мощности

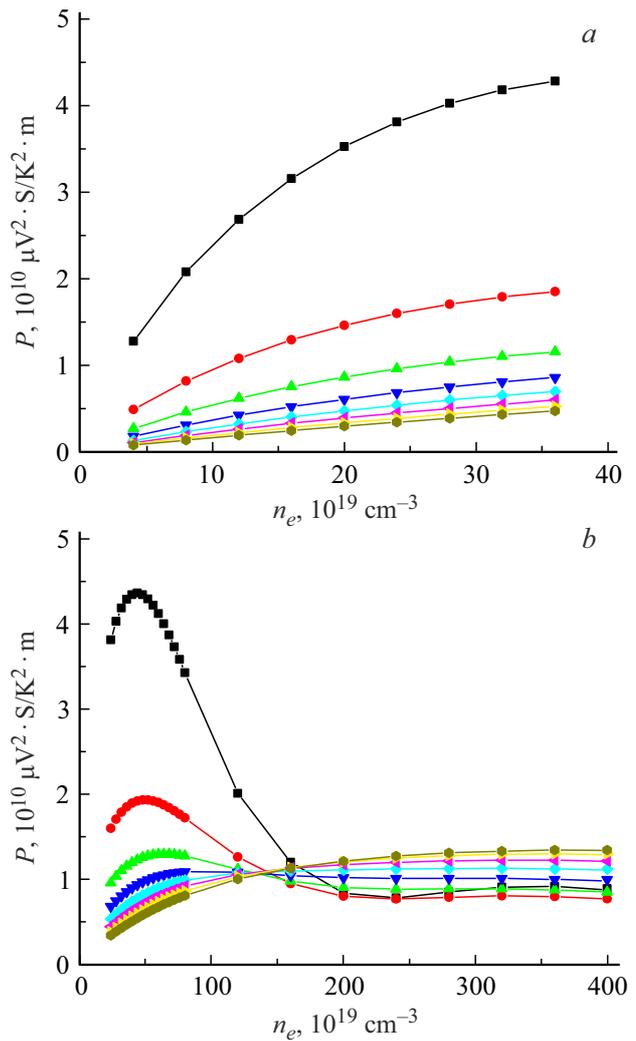
Функция мощности  $P = S^2\sigma$ , входящая в числитель выражения для добротности  $ZT$ , определяет интенсивность потока энергии носителей при наличии градиента температуры, тогда как теплопроводность определяет тенденцию системы к выравниванию температуры. Стандартным теоретическим подходом к оценке эффективности использования термоэлектрического материала является вычисление добротности  $ZT$ , для чего необходимы расчеты теплопроводности, требующие больших компьютерных ресурсов. Ниже мы покажем, что менее затратные расчеты функции мощности позволяют оценить оптимальную концентрацию допантов и на качественном уровне оценить термоэлектрическую эффективность допирования соединений.

Из рис. 4–7 следует, что при повышении концентрации носителей абсолютное значение коэффициента Зеебека понижается, тогда как проводимость повышается, т.е. изменение функции мощности при возрастании концентрации носителей определяется балансом двух противоположных тенденций. Это приводит, как показывают вычисления, к сложному характеру изменения  $P$ , который показан на рис. 8, 9.

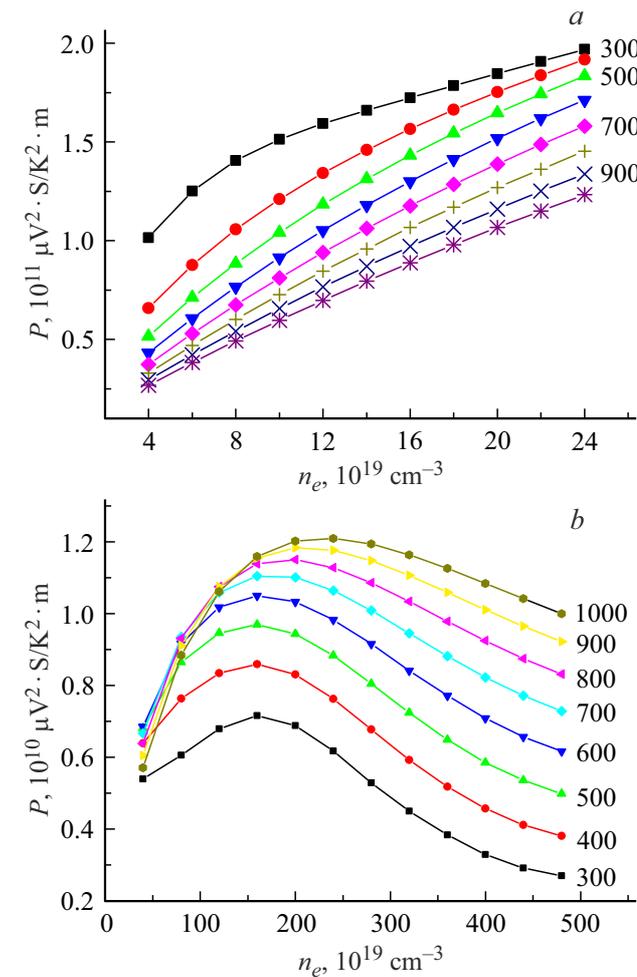
Значения функции мощности были вычислены для концентрации носителей, изученной в работе [18], от 4 до 26 ед.  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , а также для диапазона от 40 до 480 ед.  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , изученного в [15]. В первом случае мы наблюдаем понижение  $P$  с повышением температуры и повышение с увеличением концентрации. Очевидно, данные изменения определяются изменением проводимости, т.е. ее понижением из-за усиления электрон-фононного взаимодействия при возрастании температуры и повышением за счет увеличения числа электронов проводимости. Данные закономерности сохраняются вплоть до концентрации порядка  $100 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , однако при более высокой концентрации мы наблюдаем максимумы в зависимостях, а далее понижение  $P$ , которое связано с уменьшением величины  $S^2$ . Отсюда следует, что оптимальные значения функции мощности можно ожидать до значений концентрации в пределах от  $150 \cdot 10^{19}$  до  $250 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , в зависимости от температуры.

Мы опускаем обсуждение результатов для  $\text{BaTiO}_3$  поскольку они совсем незначительно отличаются от результатов для  $\text{SrTiO}_3$ . На рис. 9 приведены аналогичные графики для  $\text{CaTiO}_3$ . Они также свидетельствуют о наличии двух диапазонов, в которых зависимости  $P$  от концентрации имеет разный характер. В диапазоне от 50 до 80 ед.  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  зависимости имеют максимумы, однако лишь для температур ниже 600 К, тогда как при более

высоких температурах максимумы функции мощности отсутствуют. Нам известна лишь одна работа [5], где в явном виде была показана концентрационная зависимость  $P$ , которая возрастает в диапазоне  $(10-50) \cdot 10^{19}$  и понижается при концентрации выше  $120 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Также данные работ [15,39], в которых были получены температурные и концентрационные зависимости функции мощности, подтверждают экстремальную зависимость  $P$  от концентрации носителей в  $\text{SrTiO}_3$  — см. рис. 6 из указанных работ. В обзоре [3] была приведена экстремальная зависимость добротности  $ZT$  от температуры для  $\text{SrTiO}_3$ , допированного диспрозием, и несколько аналогичных зависимостей для кобальтитов со структурой перовскита, что, вероятно, также связано с экстремальным изменением функции мощности. Однако в большинстве случаев с возрастанием температуры добротность только возрастает, что объясняется температурным понижением теплопроводности, зафиксированным во многих работах [10–12,15,39]. Для получения конкретных данных по добротности требуется проведение более сложных первопринципных расчетов  $ZT$ .



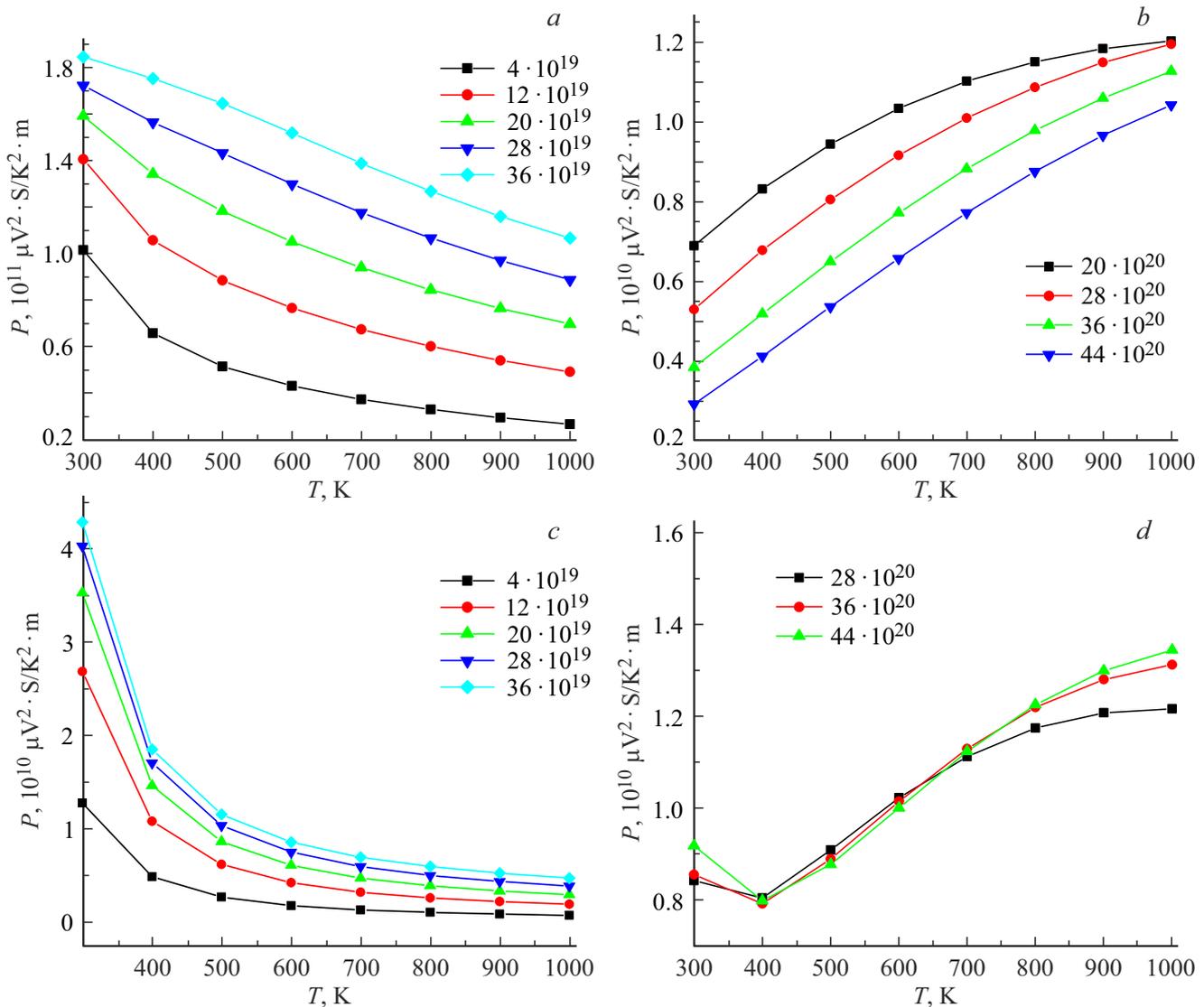
**Рис. 9.** Вычисленные значения функции мощности  $\text{CaTiO}_3$  для двух диапазонов концентраций носителей. Температуры соответствуют принятым на рис. 8.



**Рис. 8.** Вычисленные значения функции мощности  $\text{SrTiO}_3$  для двух диапазонов концентраций носителей. Указаны температуры (в кельвинах), для которых проводились вычисления.

Однако анализ температурно-концентрационных зависимостей функции мощности, приведенных на рис. 10, позволяет оценить диапазон концентраций, перспективных для получения максимальных значений  $ZT$  при высоких температурах.

Из определения добротности (2) следует, что для получения ее высоких значений необходимо, чтобы убыванию теплопроводности при увеличении температуры сопутствовало возрастание функции мощности. Как видно из рис. 10, температурное возрастание мощности имеет место во втором диапазоне концентраций, тогда как в первом диапазоне функция мощности с ростом температуры убывает, в среднем в 2 раза для  $\text{SrTiO}_3$  и в 5 раз в  $\text{CaTiO}_3$ . Т.е. предпочтительным для получения высокой добротности при высоких температурах является второй диапазон концентраций носителей,  $(200-450) \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ . Для  $\text{SrTiO}_3$ , сопоставляя эту оценку с оценкой оптимальных значений функции



**Рис. 10.** Температурные зависимости функции мощности при разных концентрациях носителей. *a, b* — данные для  $\text{SrTiO}_3$ , *c, d* — данные для  $\text{CaTiO}_3$ .

мощности в зависимости от концентрации носителей, рис. 8, мы приходим к заключению о том, что в этом случае максимальные значения добротности могут быть реализованы при концентрациях носителей в диапазоне  $(200-250) \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ . Качественно иные выводы следуют для титаната кальция. Здесь расчеты функции мощности показывают, что данная величина для представляющих практический интерес температур, выше 500 К, практически не зависит от концентрации носителей. Поэтому известное из экспериментов температурное возрастание добротности при фиксированной концентрации носителей является следствием температурного понижения теплопроводности. Отсюда следует, что для  $\text{CaTiO}_3$  целесообразно повышать концентрацию допантов, т.е. концентрацию носителей, до пределов, определяемых возможностями используемой технологии синтеза.

#### 4. Заключение

Проведенные расчеты термоэлектрических характеристик перовскитов  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  указывают на то, что в подобных соединениях основным механизмом рассеяния электронов в зоне проводимости, генерируемых за счет допирования, является рассеяние по фрёлиховскому механизму на высокочастотных оптических фононах. Сопоставление вычисленных ТЭХ с экспериментальными данными указывает на достаточно высокую точность расчетов, причем наблюдаемые отклонения, по-видимому, связаны с искажениями структуры кристаллов. Расчеты концентрационных зависимостей функции мощности при фиксированных концентрациях или температурах позволяют сделать вывод о том, что оптимальное значение добротности для  $\text{SrTiO}_3$  может быть достигнуто в диапазоне кон-

центрации  $\sim (200-250) \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$ . Для  $CaTiO_3$ , наоборот, отсутствие при высоких температурах максимумов на концентрационных зависимостях функции мощности свидетельствует о том, что максимальное значение добротности может быть достигнуто при максимально возможной степени допирования.

Разработанные в последние годы новые первопринципные подходы к расчетам ТЭХ являются универсальными, поскольку в них не используются какие-либо упрощения относящиеся к виду дисперсии энергетических зон. Также не используются какие-либо эмпирические параметры, относящиеся к механизмам рассеяния носителей тока. Поэтому моделирование на основе первопринципных подходов может служить полезным средством поиска эффективных термоэлектриков среди соединений с весьма разнообразными структурами, в частности, как показано нами, для оценки оптимальных концентраций допирующих элементов.

### Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 90383050). Расчеты зонной структуры и ТЭХ проводились на кластере URAN Института математики и механики УрО РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen. *Energy Environ. Sci.* **5**, 5147 (2012).
- [2] T. Wu, P. Gao. *Materials* **11**, 999 (2018).
- [3] R. Li, Ch. Zhang, J. Liu, J. Zhou, L. Xu. *Mater. Res. Express* **6**, 102006 (2019).
- [4] M. Yamamoto, H. Ohta, K. Koumoto. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 072101 (2007).
- [5] T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **63**, 113104 (2001).
- [6] Sh. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, K. Koumoto. *J. Appl. Phys.* **97**, 034106 (2005).
- [7] P. Blennow, A. Hagen, K.K. Hansen, L.R. Wallenberg, M. Mogensen. *Solid State Ion.* **179**, 2047 (2008).
- [8] P. Blennow, A. Hagen, K.K. Hansen, L.R. Wallenberg, M. Mogensen. *Solid State Ion.* **180**, 63 (2009).
- [9] Y. Cui, J.R. Salvador, J. Yang, H. Wang, G. Amov, H. Klacinek. *J. Electron. Mater.* **38**, 1002 (2009).
- [10] N. Wang, H. Li, Y. Ba, Y. Wang, Ch. Wan, K. Fujinami, K. Koumoto. *J. Electron. Mater.* **39**, 1777 (2010).
- [11] A. Kikuchi, N. Okinaka, T. Akiyama. *Scr. Mater.* **63**, 407 (2010).
- [12] T.T. Khan, I.-H. Kim, S.-Ch. Ur. *J. Electron. Mater.* **48**, 1864 (2019).
- [13] H. Usui, Sh. Shibata, K. Kuroki. *Phys. Rev. B* **81**, 205121 (2010).
- [14] K. Ozdogan, M. Upadhaya Kahaly, S.R. Sarath Kumar, H.N. Alshareef, U. Schwingenschlögl. *J. Appl. Phys.* **111**, 054313 (2012).
- [15] A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, S. Populoh, A. Weidenkaff, J.R. Frade. *J. Appl. Phys.* **113**, 053704 (2013).
- [16] W.S. Choi, H.K. Yoo, H. Ohta. *Adv. Funct. Mater.*, arXiv:1505.02859v1 (2014).
- [17] M.U. Kahaly, U. Schwingenschlögl. *J. Mater. Chem. A* **2**, 10379 (2014).
- [18] T.T. Khan, S.Ch. Ur. *Electron. Mater. Lett.* **14**, 336 (2018).
- [19] M.N. Khan, H.-T. Kim, H. Minami, H. Uwe. *Mater. Lett.* **47**, 95 (2001).
- [20] T. Kolodiaznyi, A. Petric, M. Niewczas, C. Bridges, A. Safa-Sefat, J.E. Greedan. *Phys. Rev. B* **68**, 085205 (2003).
- [21] H. Muta, K. Kurosaki, Sh. Yamanaka. *J. Alloys Compd.* **368**, 22 (2004).
- [22] T. Kolodiaznyi. *Phys. Rev. B* **78**, 045107 (2008).
- [23] M.B. Smith, K. Page, Th. Siegrist, P.L. Redmond, E.C. Walter, R. Seshadri, L.E. Brus, M.L. Steigerwald. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6955 (2008).
- [24] S. Lee, G. Yang, R.H.T. Wilke, S. Trolier-McKinstry, C.A. Randall. *Phys. Rev. B* **79**, 134110 (2009).
- [25] T. Bak, J. Nowotny, C.C. Sorreil, M.F. Zhou. *Ionics* **10**, 334 (2004).
- [26] L.H. Oliveira, J. Savioli, A.P. de Moura, I.C. Nogueira, M.S. Li, E. Longo, J.A. Varela, I.L.V. Rosa. *J. Alloys Compd.* **647**, 265 (2015).
- [27] J. Li, Y. Wang, X. Yang, H. Kang, Zh. Cao, X. Jiang, Z. Chen, E. Guo, T. Wang. *Chem. Eng. J.* **428**, 131121 (2022).
- [28] R. Zhang, X. Hu, P. Guo, Ch. Wang. *Physica B* **407**, 1114 (2012).
- [29] A.A. Adewale, A. Chik, R.M. Zaki, F.Ch. Pa, Y.Ch. Keat, N.H. Jamil. *Int. J. Nanoelectron. Mater.* **12**, 477 (2019).
- [30] S. Ponce, E.R. Margine, C. Verdi, F. Giustino. arXiv:1604.03525v2.
- [31] J.-J. Zhou, J. Park, I.-T. Lu, I. Maliyov, X. Tong, M. Bernardi. arXiv:2002.02045v1.
- [32] A.M. Ganose, J. Park, A. Faghanini, R. Woods-Robinson, K.A. Persson, A. Jain. *Nature Commun.* **12**, 2222 (2021).
- [33] M. Yashima, R. Ali. *Solid State Ion.* **180**, 120 (2009).
- [34] G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmüller. *Vienna ab initio simulation package. VASP the guide. UniversitatWien, Wien* (2018). 233 p.
- [35] G.D. Mahan. *Many-particle physics. Plenum Press, N.Y.* (1990). 1032 p.
- [36] В.П. Жуков, Е.В. Чулков. *ФТТ* **64**, 418 (2022).
- [37] K. Park, J.S. Son, S.I. Woo, K. Shin, M.-W. Oh, S.-D. Park, T. Hyeon. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 4217 (2014).
- [38] F. Hanzig, J. Hanzig, E. Mehner, C. Richter, J. Vesely, H. Stocker, B. Abendroth, M. Motylenko, V. Klemm, D. Novikov, D.C. Meyer. *J. Appl. Crystallogr.* **48**, 393 (2015).
- [39] J. Liu, C.L. Wang, H. Peng, W.B. Su, H.C. Wang, J.C. Li, J.L. Zhang, L.M. Mei. *J. Electron. Mater.* **41**, 3073 (2012).

Редактор Е.Ю. Флегонтова