

Йоші Х.¹, Раі Д. П.² канд. наук.,
Делігоз Е. канд. наук.³, Озісік Х. Б. канд. наук.³,
Тхапа Р. К. канд. наук.¹

¹Кафедра фізики, Університет Мізорам,
Айзавль, Індія-796004

²Кафедра фізики, Університетський коледж Пачхунга,
Айзавль, Індія-796001.

³Кафедра фізики, Університет Аксарай, Аксарай, Туреччина
e-mail: dibyaprakashrai@gmail.com

**НОВИЙ ТЕТРАГОНАЛЬНИЙ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ МАТЕРІАЛ $HfSiSb$
ТИПУ D^2/D^0 , НАПІВГЕЙСЛЕРОВА СПОЛУКА: МЕТОД
ПОВНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ЛІНЕАРИЗОВАНИХ
ПРИЄДНАНИХ ПЛОСКИХ ХВИЛЬ**

Нами досліджені з перших принципів електронні й термоелектричні властивості $HfSiSb$ в рамках теорії функціоналу густини за допомогою методу повного потенціалу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль. Електронна структура є ключем до визначення термоелектричних властивостей. При розрахунку переносу електронів використовується найпоширеніша апроксимація узагальненого градієнта. Розраховано термоелектричні характеристики, такі, як коефіцієнт Зеебека, електронна теплопровідність і електрична провідність. Крім того, для одержання загальної теплопровідності ми включили теплопровідність ґратки. Знання загальної теплопровідності дає нам точне розуміння термодинаміки матеріалу і його ефективності (ZT). $HfSiSb$ має тетрагональну структуру, термоелектричні параметри розраховані в перпендикулярному й паралельному напрямках. Низьке значення ґраткової теплопровідності (нижче $10 \text{ Вт/К}\cdot\text{м}$) і різка зміна ZT у діапазоні $(300 - 400) \text{ К}$ означає, що ця система може бути потенціальним термоелектричним матеріалом за кімнатної температури. Бібл. 15, Рис. 5, Табл. 1.

Ключові слова: апроксимація узагальненого градієнта, зонна структура, коефіцієнт Зеебека, теплопровідність.

Вступ

Термоелектричні матеріали можуть перетворювати відпрацьоване тепло в електроенергію, і тому привертають велику увагу, оскільки це може сприяти стабілізації енергопостачання [1]. В останні роки було вивчено кілька сполук у пошуках ефективних термоелектричних матеріалів. Серед них активно досліджувалися сполуки Гейслера, похідні сполуки класу HN , скуттерудити, сполуки Цинтля, $Sa_3Co_4O_9$, і т.д. [2 – 5]. Встановлено, що кращими матеріалами для термоелектричних пристроїв є сплави вісмуту, сурми й телуру [6]. Однак ефективність термоелектричних матеріалів для практичних застосувань, як і раніше обмежена. Отже, пошук

ефективних термоелектричних матеріалів є актуальним. Ефективність термоелектричного матеріалу визначається його добротністю ZT , яка виражається як $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, де S – коефіцієнт Зеєбека, σ – електрична провідність, а κ – теплопровідність. Відомо, що κ складається із двох частин, $\kappa = \kappa_e + \kappa_p$, де κ_e і κ_p – електронна й фононна частина теплопровідності, відповідно.

У даній роботі ми досліджували електронні й термоелектричні властивості потрійного антимоніду $HfSiSb$ на предмет його потенційного застосування як термоелектричного матеріалу. Дашджав і Клайнке досліджували кристалічну структуру й електронні властивості потрійного антимоніду $HfGeSb$ на основі Ge і знайшли, що це термоелектричний матеріал з тетрагональною структурою [8]. $HfSiSb$ є гіпотетичною сполукою, і передбачається, що ця сполука має ту ж структуру, що й сполука на основі Ge . Недавні структурні дослідження $HfSiSb$ показали його механічну стійкість [9]. Про систематичні дослідження електронних і термоелектричних властивостей $HfSiSb$ дотепер не повідомлялося, тому ми провели докладне дослідження цих властивостей. Уперше докладно розглянуті густина станів, електронна зонна структура й термоелектрична добротність ZT даної сполуки.

Кристалічна структура й обчислювальний метод

Кристалічна структура.

$HfSiSb$ – гіпотетична сполука, і передбачається, що вона кристалізується в структуру типу $ZrSiS$. $HfSiSb$ має тетрагональну структуру із просторовою групою $P4/nmm$. Його елементарна ґратка складається із шести атомів, що займають три двократні положення: Hf на $2c$ ($1/4, 1/4, z1$), Si на $2a$ ($3/4, 1/4, 0$) і Sb на $2c$ ($1/4, 1/4, z2$) [9]. На наступному рисунку показана кристалічна структура потрійного антимоніду $HfSiSb$, а його атомне положення наведено в таблиця.

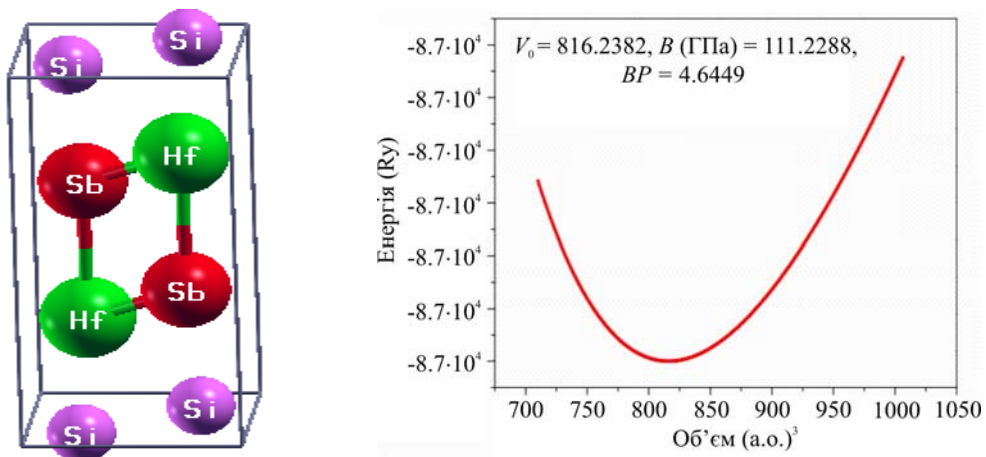


Рис. 1. Кристалічна структура потрійного антимоніду $HfSiSb$.

Методи та дані для обчислень.

Ми провели розрахунки з перших принципів у рамках теорії функціоналу густини з використанням коду WIEN2k [10]. Загальна енергія була розрахована за допомогою апроксимації узагальненого градієнта [11] і методу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль [12]. Електронні й термоелектричні властивості були розраховані за допомогою методу повного потенціалу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) [13], як реалізовано в коді WIEN2k. Гранична енергія для визначення валентності й поділу стану ядра була обрана як -6 Ry. Ми

встановили, що $R_{MT} \times K_{max} = 7$ й використовували 10.000 k точок з сіткою $28 \times 28 \times 12$ k -точок у першій зоні Бріллюена, що привело до генерування 1893 плоских хвиль у незвідній частині зони Бріллюена. Для самоузгодженого розрахунку критерій збіжності для заряду був встановлений на рівні $10^{-3}e$, а для енергії – на рівні 10^{-5} Ry. Напів'ядерні стани оброблялися без врахування спіно-орбітального зв'язку, тобто напіврелятивістськи.

Щоб розрахувати транспортні властивості, ми використовували програмний код Boltztrap [14], виходячи з напівкласичного рівняння переносу Больцмана. Енергія Фермі за нульової температури ($T = 0$ K) була прийнята як хімічний потенціал (μ) при розрахунках транспорту носіїв заряду.

Результати

Параметр ґратки, узятий з попереднього теоретичного дослідження, наведеного в роботі [9], був використаний для проведення оптимізації об'єму. Щоб визначити рівноважний параметр ґратки, об'ємний модуль, його похідну по тискові, і т.д., загальну енергію залежно від зміни об'єму було підібрано за допомогою рівняння стану Мурнагана [15]. На рис. 2 представлено криву оптимізації об'єму, а порівняння обчисленого параметра ґратки, об'ємного пружного модуля, і т. д. з доступними теоретичними даними – у таблиці. Відмінність параметрів позначено через Δ . Обчислене нами значення об'ємного пружного модуля становить 111.2288 ГПа, його похідна по тискові - 4.6449, а оптимізовані параметри ґратки $a = 3.746$ Å і $c = 8.618$ Å.

Таблиця

Обчислені рівноважні параметри ґратки, об'ємний пружний модуль (B) і його похідна по тискові (B') поряд з доступними теоретичними даними

	a (Å)	c (Å)	B (ГПа)	B'
Наш результат	3.746	8.618	111.23	4.645
Робота [9]	3.740	8.603	114.07	4.389
Різниця (Δ)	0.006	0.015	2.84	0.256

Густина станів (DOS).

Для вивчення електронних властивостей було використано оптимальні параметри кристалічної ґратки $a = b = 3.746$ Å і $c = 8.618$ Å. На рис. 3 представлено загальний графік густини станів $HfSiSb$. Тут показано, що максимальний внесок у загальну густина станів вносять атоми Hf ($\sim 4.2eB^{-1}$), тоді як внесок атомів Si і Sb дуже невеликий, менший за $1 eB^{-1}$. Найбільший внесок вносить Hf , тому гострі піки в DOS викликані головним чином електроном d -стану в напів'ядерній і валентній зоні (рис. 4a). При більш уважному розгляді рис.4б і 4в видно, що Si вносить найменший

вклад у загальну густини станів, який рівний $\sim 0.6 \text{ eV}^{-1}$, тоді як внесок Sb становить $\sim 0.7 \text{ eV}^{-1}$. Внесок Si і Sb обумовлений електроном p -стану у валентній зоні.

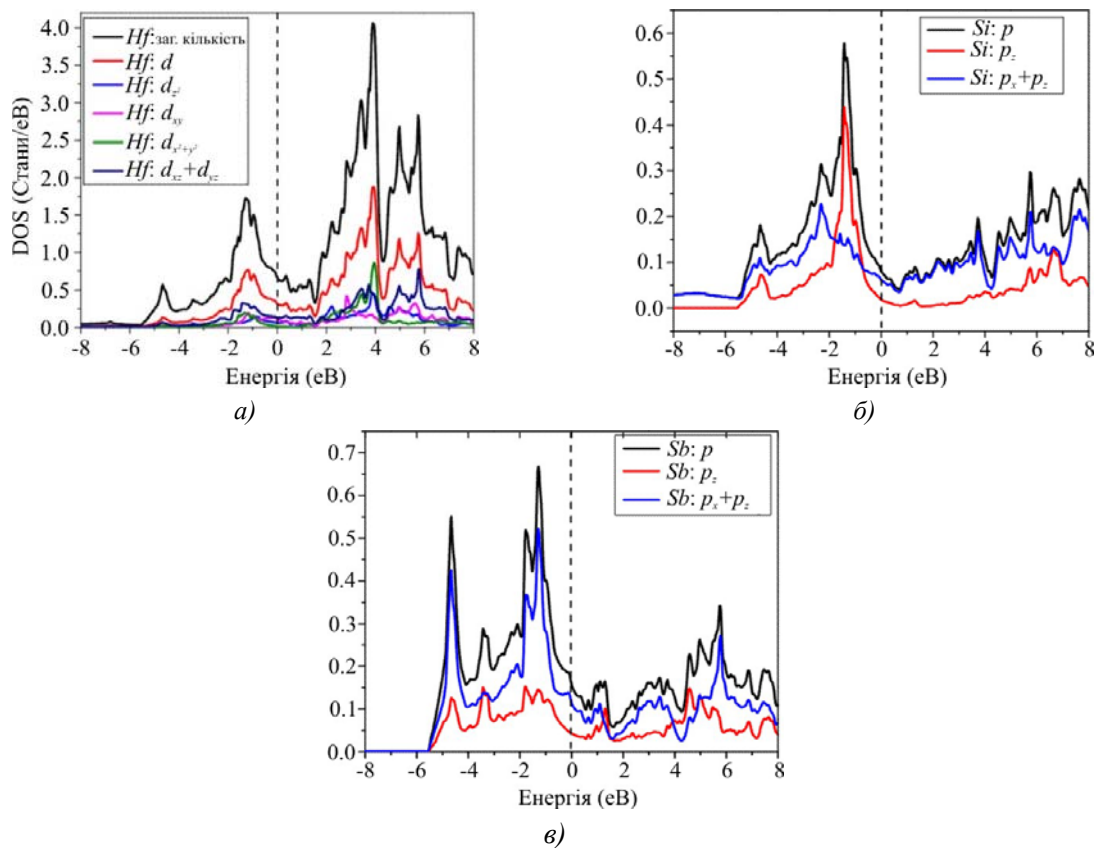


Рис. 2. Парціальна DOS Hf (а) парціальна DOS Si (б) парціальна DOS Sb (в).

Зонна структура.

На рис. 5 наведена зонна структура $HfSiSb$. Зонна структура показує металевий характер $HfSiSb$, з більш щільними смугами в зоні провідності, ніж у валентній зоні.

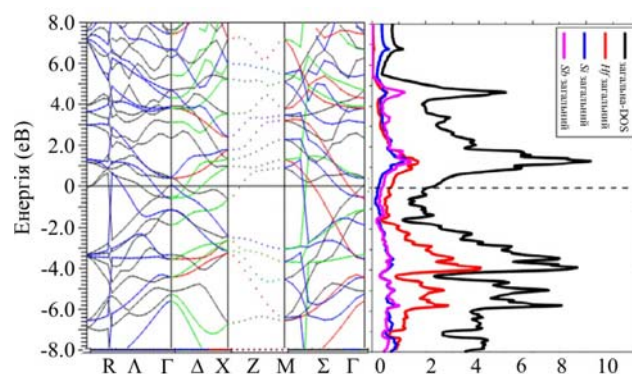
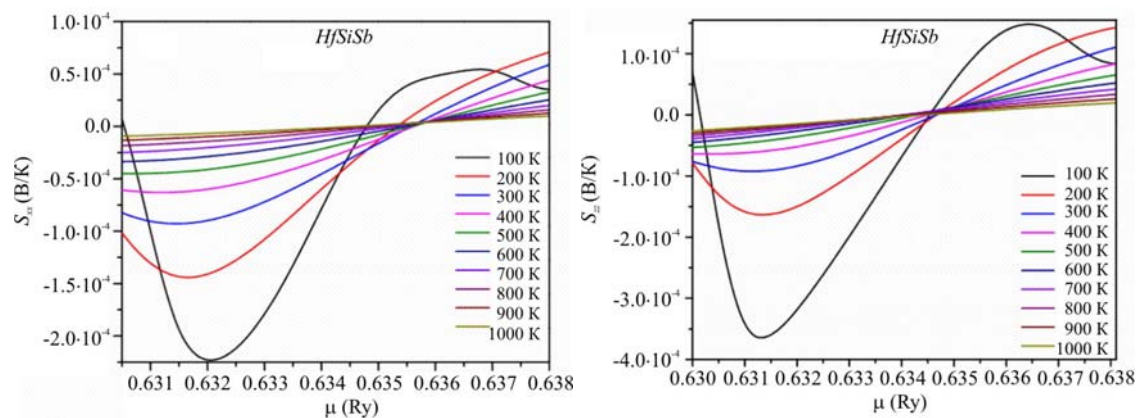


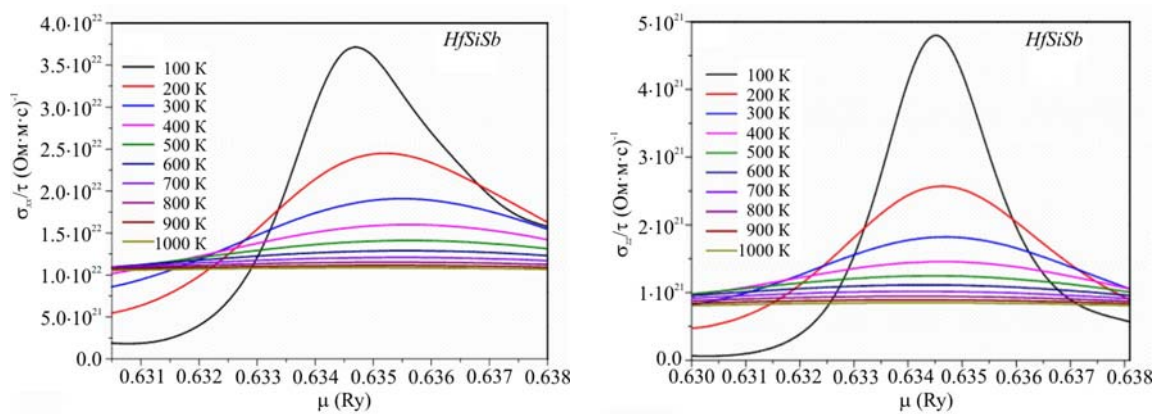
Рис. 3. Зонна структура $HfSiSb$.

Більше число смуг у зоні провідності обумовлене $3-d$ станом атомів Hf . У валентній області також спостерігаються щільні смуги, які також обумовлені $3-d$ станом атомів Hf . З порівняння з результатами розрахунку густини станів видно, що у валентній області смуги нижче -1 eV складаються в основному з електронів p -стану Si і Sb .

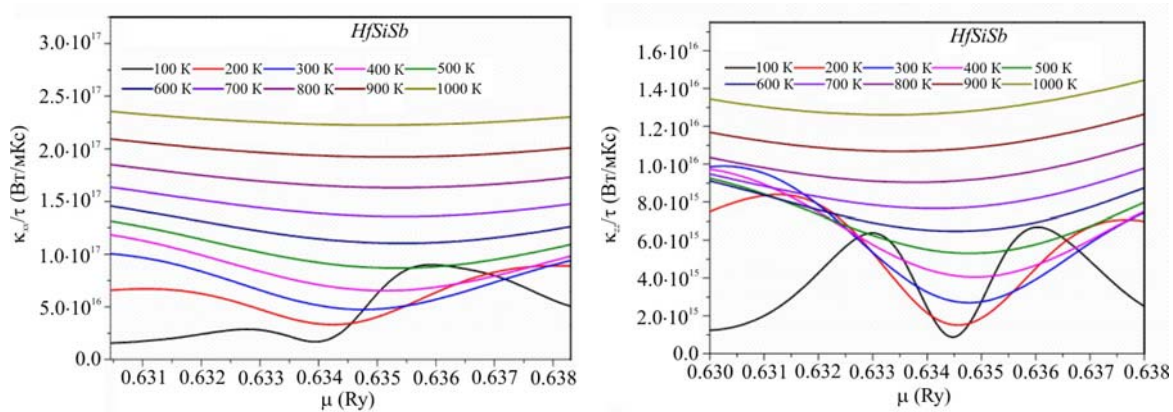
Термоелектричні властивості



a)



б)



в)

Рис. 4. Термоелектричні параметри як функція хімічного потенціалу (μ) уздовж напрямків X і Z при різних температурах: коефіцієнт Зеебека(а) електропровідність(б) і електронна теплопровідність(в).

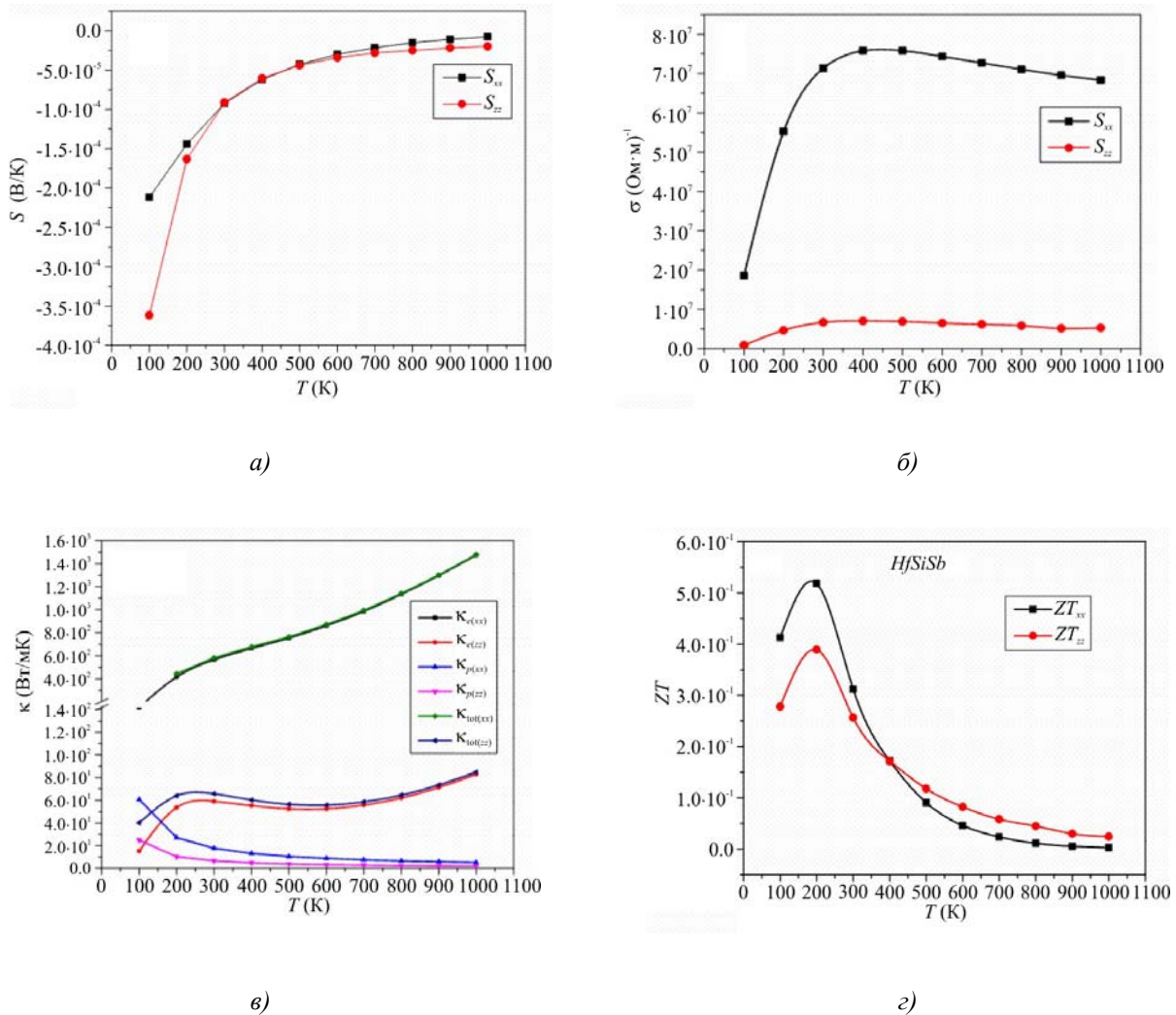


Рис. 5. Термоелектричні параметри як функція температури коефіцієнт Зеєбека(а) електропровідність (б) часткова й повна теплопровідність(в) термоелектрична добротність (ZT) (г).

Висновки

Потрійний антимонід на основі Ge виявився добрим термоелектричним матеріалом, тоді як з потрійним антимонідом на основі Si інша справа. Найбільше розраховане значення ZT склало 0.52 і 0.39, відповідно, для напрямку XX і ZZ при 200 К. Це значення не настільки низьке, щоб вважати $HfSiSb$ поганим термоелектричним матеріалом, але становить половину контрольного значення 1. Такі значення ZT обумовлені лише щільними смугами навколо рівня Фермі в зонній структурі $HfSiSb$. Низькі значення коефіцієнта Зеєбека й високі значення теплопровідності обумовлені відсутністю вузької забороненої зони в зонній структурі. Якщо, проте, ми зможемо проводити легування за допомогою елементів, що змінюють DOS поблизу енергії Фермі, тоді $HfSiSb$ зможе продемонструвати властивості напівпровідника, що ведуть до високого значення ZT . Наноструктурування або зовнішній тиск може змінити значення ZT .

Р. К. Тхапа й Х. Йоші виражають вдячність департаменту науки й техніки – Науково-технічній дослідницькій раді за грант проекту.

Література

1. T.M Tritt and M.A. Subramanian, *Thermoelectric materials, phenomenon, and application: A bird's eye view*, Mater. Res. Bull. 31 (2006), pp. 188-198.
2. J. Schmit, Z.M. Gibbs, G.J. Snyder and C.Felser *Mater. Horiz.* 2 (2015), pp. 68-75.
3. R.A. Downie, D.A. Maclaren, R. I. Smith and J.W.G. Bos *Chem. Commun* 49 (2013) pp. 4184-4186.
4. D.K. Misra, A. Bardwaj and S. Singh *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) pp. 11913-11921.
5. D.P. Rai, A. Shankar, Sandeep, M.P. Ghimire, R. Khenata and R.K. Thapa *RSC Adv.* 5 (2015) pp. 95353-95359.
6. T. Thonhauser *Solid State Commun.* 129 (2004) pp. 249-253.
7. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus *Phys. Rev. B* 47 (1993), pp.16631-16634
8. E. Dashjav and H. Kleinke *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002), pp. 1122-1127.
9. U. F. Ozyar, E. Deligoz and E. Colakoglu *Solid State Sci.* 40 (2015), pp. 92-100.
10. P. Blaha, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties (Vienna, Austria) 2008.
11. Perdew J, Burke K P and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* 77 3865
12. Hyberstsen M, Schluter M S and Christensen N E 1989 *Phys. Rev. B* 399028
13. Wimmer E, Krasauer H, Wienert M and Freeman A J 1981 *Phys. Rev. B* 24864
14. Madsen G K H and Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* 17567
15. Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 5390

Надійшла до редакції 19.07.2017

Йоши Х.¹, Раи Д. П.², канд. наук.²,
Делигоз Е.³, канд. наук.³, Озисик Х. Б.³, канд. наук.³
Тхапа Р. К.¹, канд. наук.¹

¹Кафедра фізики, Університет Мизорам, Айзавль, Індія-796004;

²Кафедра фізики, Університетський коледж Пачхунга,
Айзавль, Індія-796001;

³Кафедра фізики, Університет Аксарай, Аксарай, Турція
e-mail: dibyaprakashrai@gmail.com

НОВЫЙ ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ $HfSiSb$ ТИПА D^2/D^0 , ПОЛУГЕЙСЛЕРОВО СОЕДИНЕНИЕ: МЕТОД ПОЛНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЛИНЕАРИЗОВАННЫХ ПРИСОЕДИНЕННЫХ ПЛОСКИХ ВОЛН

Нами досліджено з перших принципів електронні та термоелектричні властивості $HfSiSb$ в рамках функціональної теорії щільності з допомогою методу повного потенціалу лінеаризованих приєднаних плоских волн. Електронна структура є ключем до визначення термоелектричних властивостей. Найбільш розповсюджена апроксимація обобщеного градієнта приймається во увазі для обміну електронами. Розраховано термоелектричні характеристики, такі як коефіцієнт

Зеебека, електронна теплопровідність і електрична провідність. Крім того, для отримання загальної теплопровідності ми включили теплопровідність ґратки (κ_p). Наявність загальної теплопровідності дає нам точне розуміння термодинаміки матеріалу і його ефективності (ZT). HfSiSb має тетрагональну структуру, термоелектричні параметри розраховані в перпендикулярному і паралельному напрямках. Низьке значення ґраточної теплопровідності (нижче 10 Вт/Км) і різке змінювання ZT в діапазоні (300–400) К передбачає, що ця система є потенційним термоелектричним матеріалом при кімнатній температурі. Бібл. 15, Рис. 5, Табл. 1.

Ключові слова: апроксимація обобщеного градієнта, зонна структура, коефіцієнт Зеебека, теплопровідність.

**H. Joshi¹, D. P. Rai PhD²,
E. Deligoz PhD³, H. B. Ozisik PhD³,
R. K. Thapa PhD¹.**

¹Department of Physics, Mizoram University, Aizawl, India-796004;

²Department of Physics, Pachhunga University College, Aizawl, India-796001;

³Department of Physics, Aksaray University, Aksaray, Turkey

e-mail: dibyaprakashrai@gmail.com

A NEW D^2/D^0 TYPE TETRAGONAL THERMOELECTRIC MATERIAL HFSISB, A HALF-HEUSLER COMPOUND: A FP-LAPW METHOD

We have studied the electronic and thermoelectric properties of HfSiSb using first principle Density Functional Theory (DFT) within a Full Potential Linearized Augmented Plane Wave method (FP-LAPW). The electronic structure is a key in determining the thermoelectric properties. A most common generalized gradient approximation (GGA) is taken into consideration for electron exchange. The thermoelectric properties like Seebeck coefficient, electronic thermal conductivity and electrical conductivity are calculated. In addition, we have also included a lattice thermal conductivity (κ_p) to obtain the total thermal conductivity. The presence of total thermal conductivity gives us an exact understanding of materials thermodynamics and its efficiency (ZT). HfSiSb possesses a tetragonal structure, the thermoelectric parameters are calculated along perpendicular and parallel direction. The low value to lattice thermal conductivity below 10 (w/Km) and sharp variation of ZT in the range (300–400) K predicts that this system is a potential thermoelectric material at room temperature. Bibl. 15, Fig. 5, Table 1.

Key words: GGA, band structure, Seebeck coefficient, Thermal conductivity.

References

1. T.M Tritt and M.A. Subramanian, Thermoelectric materials, phenomenon, and application: A bird's eye view, Mater. Res. Bull. 31,188-198 (2006).
2. J. Schmit, Z.M. Gibbs, G.J. Snyder, and C.Felser, Mater. Horiz. 2, 68-75 (2015).
3. R.A. Downie, D.A. MacLaren, R. I. Smith, and J.W.G. Bos, Chem. Commun 49, 4184-4186 (2013).
4. D.K. Misra, A. Bardwaj, and S. Singh, J. Mater. Chem. A 2, 11913-11921 (2014).

5. D.P. Rai, A. Shankar, Sandeep, M.P. Ghimire, R. Khenata, and R.K. Thapa, RSC Adv. 5, 95353-95359 (2015).
6. T. Thonhauser, Solid State Commun. 129, 249-253(2004).
7. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47,16631-16634(1993)
8. E. Dashjav and H. Kleinke, Z. Anorg. Allg. Chem. 628, 1122-1127(2002).
9. U. F. Ozyar, E. Deligoz, and E. Colakoglu, Solid State Sci. 40, 92-100(2015).
10. P. Blaha, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties (Vienna, Austria, 2008).
11. J.Perdew, K.P.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865(1996).
12. M.Hyberstsen, M.S.Schluter, and N.E.Christensen, Phys. Rev. B 399028 (1989)
13. E.Wimmer, H.Krasauer, M.Wieinert, and A.J.Freeman, Phys. Rev. B 24864 (1981).
14. G.K.H.Madsen and D.J.Singh, Comput. Phys. Commun. 17567 (2006)
15. F.D.Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 5390 (1944)

Submitted 19.07.2017