



Янгтайзонг А.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $CuVO_2$

Янгтайзонг А.

(Университет Убон Ратчатани, Убон
Ратчатани, 34190, Таиланд)

- Делафоссит $CuVO_2$ был обнаружен экспериментально как перспективная прозрачная проводящая окись p -типа с высокой собственной электропроводностью и отличной прозрачностью. В данной работе выполнены расчеты из первых принципов на основе теории функционала плотности для исследования геометрии и электронной структуры $CuVO_2$. В частности, вычислены параметры решетки и энергетическая зонная структура. Установлены параметры решетки $CuVO_2$ $a = 2.539 \text{ \AA}$ и $c = 16.936 \text{ \AA}$. $CuVO_2$ имеет запрещенную зону с непрямыми переходами со значением 2.06 эВ и запрещенную зону с прямыми переходами со значением 3.20 эВ. Заметим, что экспериментальная запрещенная зона $CuVO_2$ с непрямыми (прямыми) переходами соответствует 2.20(4.5) эВ. Кроме того, вычисленные структуры запрещенной зоны были использованы для расчета коэффициентов электрического переноса $CuVO_2$, откуда могут быть выведены термоэлектрические параметры. Проведена параллель между настоящим исследованием и нашей недавней работой по $CuAlO_2$.

Введение

Проведено обширное исследование термоэлектрических свойств делафосситов $CuMO_2$ ($M = Al, Ga, In, Sc, Y, La$) в качестве потенциальных термоэлектрических материалов [1, 2]. Характеристики термоэлектрического преобразования материалов могут быть описаны с помощью безразмерной добротности ZT , которая определяется как $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, где S – коэффициент Зеебека, σ – электропроводность и κ – теплопроводность. Для достижения высокой ZT необходим высокий коэффициент мощности ($S^2\sigma$), например, за счет изменения концентрации носителей легированием при сохранении максимально низкой теплопроводности. Так как S , σ , κ являются функциями концентрации носителей и находятся во взаимосвязи [3], оптимизация добротности может рассматриваться как сложная проблема.

Недавно делафоссит $CuVO_2$ был обнаружен экспериментально как перспективная прозрачная проводящая окись p -типа с высокой собственной электропроводностью и отличной прозрачностью [4]. В частности, установлено, что электропроводность пленок $CuVO_2$ составляет $1.65 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-1}$, что на 65 % выше, чем соответствующее значение $CuAlO_2$, сообщает группа Kawazoe [5]. Это может привести к увеличению коэффициента мощности $CuVO_2$ и, следовательно, к улучшению характеристик термоэлектрического преобразования. Помимо экспериментального исследования, использовались вычисления электронных структур для исследования электронной и фотопроводимости $CuVO_2$. Однако, в расчетах, о которых идет речь в [6], ставилась под вопрос достоверность экспериментальных параметров решетки, измеренных Snurge и Tiwari, так как они более чем на 10 % не совпадали с теоретическими значениями, полученными с применением приближения локальной плотности либо гибридных функционалов HSE06. Целесообразно отметить, что вычисления теории функционала плотности с применением приближения локальной плотности или обобщенного градиентного

приближения обычно дают хорошие оценки параметров решетки в пределах нескольких процентов, особенно для делафосситных материалов.

В настоящей работе выполнены расчеты электронной структуры из первых принципов. Затем вычисленные зонные структуры использованы в сочетании с решающим устройством уравнений переноса Больцмана в приближении постоянного времени релаксации (τ) для расчета величин электрического переноса. Исследована зависимость уровня легирования от термоэлектрических свойств делафосситного материала CuVO_2 .

Детали расчетов

Пространственная группа CuVO_2 соответствует $R\text{-}3m$ с положениями шестиугольного атома $\text{Cu}(0, 0, 0)$, $\text{V}(0, 0, 0.5)$, $\text{O}(0, 0, \pm u)$. Электронные структуры вычисляются с использованием псевдопотенциального метода плоской волны на основе теории функционала плотности, как в коде CASTEP [7]. Обобщенное градиентное приближение используется для обменного и корреляционного потенциала. Присутствие тесно связанных остовных электронов было представлено сохраняющим норму псевдопотенциалом, генерированным кодом OPIUM [8]. Состояния $\text{Cu-}3p^6 3d^{10} 4s^1$, $\text{Al-}2s^2 2p^1$ и $\text{O-}2s^2 2p^4$ трактовались как валентные состояния. Использовались граничная энергия плоской волны 880 эВ и сетка точек Монхорста-Пака $10 \times 10 \times 10$ для обеспечения хорошей конвергенции вычисленных структур и энергий. Оптимизация геометрии определяется с помощью метода минимизации Broyden-Fletcher Goldfarb-Shenno (BFGS) с порогами для конвергентной структуры: изменение энергии на атом меньше, чем 10^{-5} эВ/атом, остаточная сила меньше, чем 0.03 эВ/Å, напряжение ниже 0.05 ГПа и смещение атомов во время оптимизации геометрии меньше, чем 0.001 Å. Допустимая погрешность при вычислении самосогласованного поля составляет 1.0×10^{-6} эВ/атом. Зависимость уровня легирования от термоэлектрических свойств достигается методом жесткой зоны и постоянного приближения τ с использованием программы BoltzTraP [9]. Результаты основаны на электронных собственных значениях, вычисленных на равномерной сетке $20 \times 20 \times 20$ из k точек.

Результаты и обсуждение

Кривая зависимости энергии от объема получается с применением уравнения третьего порядка Бэрча-Мурнагана для нахождения оптимизированных параметров. Постоянные решетки традиционной элементарной ячейки CuVO_2 , как показано на Рис. 1(a), соответствуют $a = 2.539$ Å, $c = 16.936$ Å. Параметры решетки a и c , рассчитанные в настоящей работе существенно отличаются от экспериментальных данных $a = 2.84$ Å, $c = 16.52$ Å [4]. Следует отметить, что вычисления теории функционала плотности с применением локального приближения плотности или обобщенного градиентного приближения обычно дают хорошие оценки параметров решетки в пределах нескольких процентов, в особенности для делафосситных материалов [6, 10]. Однако, наши вычисления не согласуются с последними теоретическими исследованиями, о которых недавно сообщалось в [6].

Вычисленная зонная структура, плотность состояний и частичная плотность состояний представлены, соответственно, на рис. 1 и 2. На рис. 1 (б) видно, что дно зоны проводимости находится в точке Γ -, в то время как вершина валентной зоны находится в точке F -, что приводит к запрещенной зоне с непрямыми переходами 2.06 эВ. Заметим, что вычисленная запрещенная зона с прямыми переходами в точке Γ - CuVO_2 соответствует 3.2 эВ. Наши вычисленные запрещенные энергетические зоны находятся в хорошем согласии с недавними теоретическими результатами. Например, исследования, использующие обобщенное

градиентное приближение с поправкой на локальные кулоновские взаимодействия (GGA+U) и гибридный функционал плотности (HSE06), о которых говорится в ссылке 11, выявляют фундаментальную запрещенную зону с непрямыми переходами около 3.1 эВ и оптическую запрещенную зону с прямыми переходами 3.6 эВ. К тому же, производились вычисления электронной зонной структуры CuVO_2 с использованием GW (вычисление самосогласованной кулоновской вакансии плюс экранированный обмен) поправки на вычисления локального приближения плотности с двумя экспериментальными и теоретическими конфигурациями [6]. Установлено, что запрещенная зона с (не)прямыми переходами соответствует 3.18(3.52) эВ для оптимизированной геометрии приближения локальной плотности, в то время как соответствующие значения для запрещенных зон с прямыми и непрямыми переходами, использующими экспериментальную геометрию, составляют 3.56 и 3.90 эВ. Заметим, что методы GW на основе многочастичной теории возмущения оказались неоценимым инструментом для вычисления точных запрещенных зон для широкого диапазона материалов [12 – 14]. Следовательно, дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования электронной структуры данного материала были бы полезны.

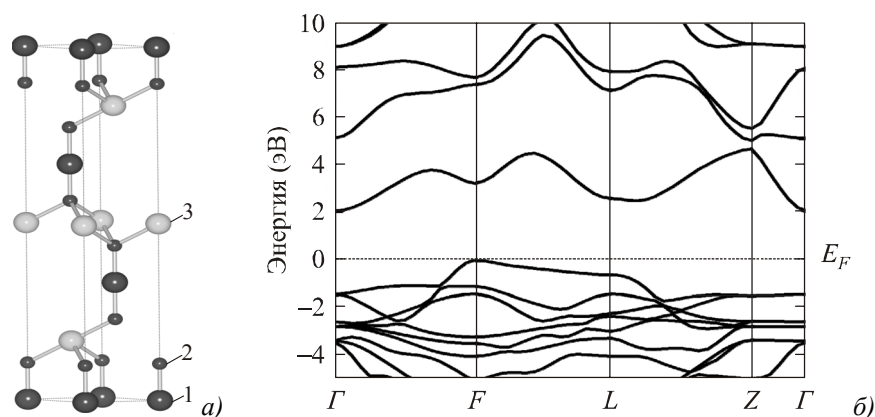


Рис. 1. (а) Структура CuVO_2 принадлежит пространственной группе $R-3m$. (1), (2) и (3) шары – это, соответственно, медь, кислород и бор. (б) Вычисленная зонная структура CuVO_2 .

Вычисленная плотность состояний и частичная плотность состояний показаны на рис. 2 (а) и 2 (б). Уровень Ферми (E_F) выбран для размещения в 0 эВ. Рассматривается электронная структура вокруг областей E_F , так как именно от этих областей зависят основные физические свойства материалов. Видно, что над дном зон проводимости (ниже 10 эВ) доминируют состояния $B-2s$, $O-2p$ и $\text{Cu}-3d$, а верхняя часть валентных зон (выше -5 эВ) получена из состояний $\text{Cu}-3d$ и $O-2p$. Результаты данных вычислений могут обеспечить способ улучшения характеристик термоэлектрического преобразования CuVO_2 за счет эффекта легирования [15 – 18].

Вычисленные зонные структуры используются в комбинации с решающей программой уравнения переноса Больцмана в приближении постоянного времени релаксации для расчета коэффициента Зеебека, электропроводности и коэффициента мощности CuVO_2 . Подобно нашей недавней работе по CuAlO_2 , эффекты уровней легирования и температур могут рассматриваться через различные значения уровней легирования акцептора p -типа (A_d) в запрещенной зоне путем изменения их значений от 0.130 – 0.260 эВ. Заметим, что средняя запрещенная зона размещается на 1.03 эВ выше потолка валентной зоны. В соответствии с используемым приближением постоянного времени релаксации, предполагается, что τ – изотропно и зависит только от энергии, так что τ в выражении для $S(T)$ фиксированной температуры и уровня легирования можно аннулировать [1].

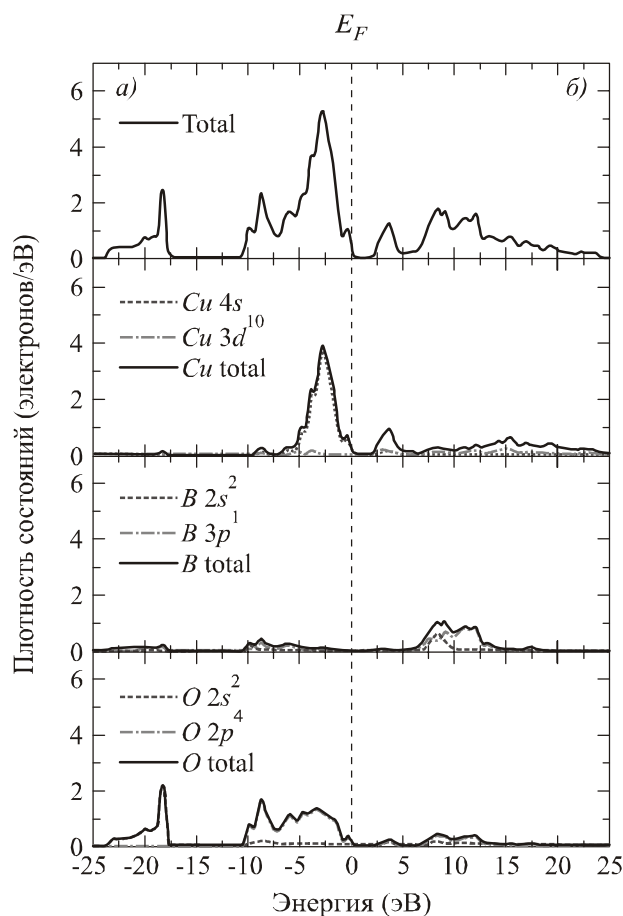


Рис. 2. Рассчитанная (а) плотность состояний (б) частичная плотность состояний CuVO_2 .

Вычисленная нами зависимость $S(T)$ показана на рис. 3. Видно, что если уровень A_d близок к уровню средней запрещенной зоны, $S(T)$ увеличивается благодаря уменьшению плотности носителей. Такой же эффект обнаруживается в обычных полупроводниках [19]. Значение $S(T)$ в наших расчетах имеет тот же порядок величины, который приведен в литературе для CuAlO_2 . Тем не менее, вычисленные нами значения $S(T)$ на два порядка больше по сравнению с экспериментальными данными. [4]. Заметим, что уровень Ферми E_F обозначается на графике в виде нуля. Соответствующее отрицательное (положительное) значение уровня A_d находится ниже (выше) уровня Ферми в материале CuVO_2 .

В нашей недавней работе по CuAlO_2 постоянное время релаксации оценивается путем подгонки нашего экспериментального коэффициента Зеебека CuAlO_2 к электропроводности, и постоянное время релаксации составляет 1×10^{-16} с. Отметим, что нами использован метод, о котором сообщалось ранее [20], где значения 2.2×10^{-14} с и 5.5×10^{-15} с применялись для $n(p)$ -легированного Bi_2Te_3 . Однако в случае CuVO_2 экспериментальные данные по электрической проводимости немногочисленны. Следовательно, были вычислены температурные зависимости $\sigma(T)$ со временем релаксации τ в качестве параметра, как показано на

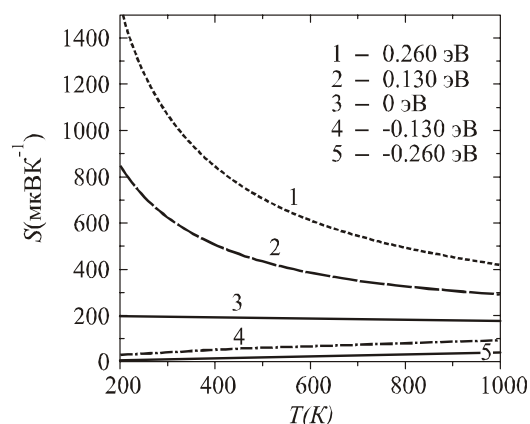


Рис. 3. Коэффициент Зеебека; $S(T)$ для различных уровней легирования p -типа.

рис. 4 (а). Заметим, что уровень A_d близок к вершине валентной зоны, $\sigma(T)$ возрастает, так как плотность носителей высока. Кроме того, $\sigma(T)$ увеличивается с повышением температуры из-за того, что электроны могут легко перемещаться к уровню акцептора. Однако, это влияние менее важно при высокой температуре, так как больше электронов могут термически возбуждаться до уровня акцептора. На рис. 4(б) показана температурная зависимость коэффициента мощности. Видно, что коэффициент мощности увеличивается с ростом температуры. Отметим, что коэффициент мощности высок для нелегированного материала. Это может быть следствием упрощенной модели, которая используется здесь в отношении модели постоянного времени релаксации или метода жесткой зоны. Следовательно, CuVO_2 может стать хорошим термоэлектрическим материалом в условиях высоких температур, если теплопроводность очень низка и проводимость можно улучшить. Поэтому полезно исследовать экспериментально и теоретически влияние сильного легирования на проводимость при сохранении высокого коэффициента Зеебека данного материала.

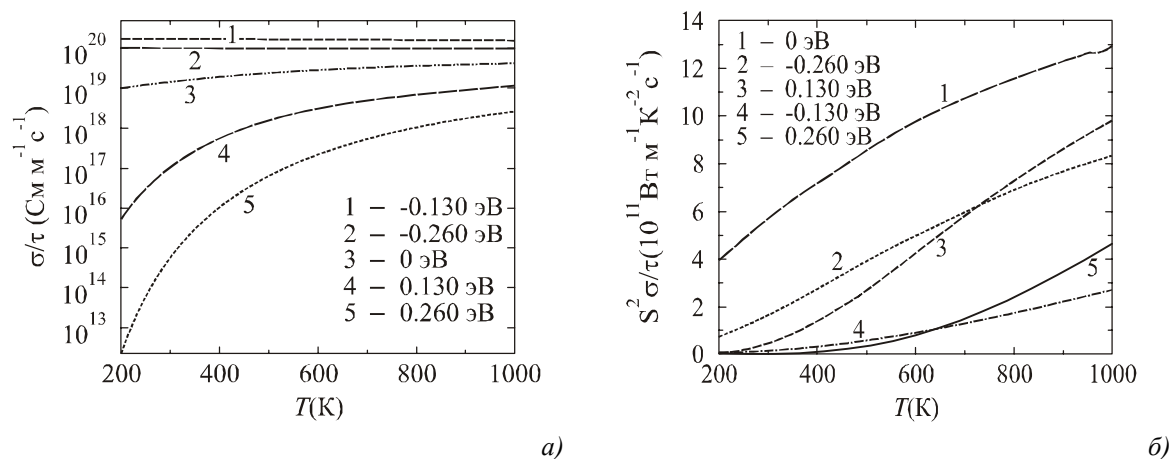


Рис. 4. (а) Электропроводность $\sigma(T)$ (б) коэффициент мощности $S^2\sigma T$ для различных уровней легирования p -типа со временем релаксации (τ) в качестве параметра.

Выводы

Постоянные решетки и электронные структуры дельтафосфита CuVO_2 были вычислены из первых принципов. Полученные параметры решетки хорошо согласуются с другими теоретическими и экспериментальными результатами. Структура энергетической зоны показывает, что CuVO_2 представляет собой материал с запрещенной зоной с непрямыми переходами со значением запрещенной зоны 2.06 эВ. Его значение запрещенной зоны с прямыми переходами соответствует 3.20 эВ. Над валентной зоной доминируют состояния $\text{Cu-}3d$ и $\text{O-}2p$, в то время как над зоной проводимости доминируют состояния $\text{B-}2s$, $\text{O-}2p$ и $\text{Cu-}3d$. Исходя из вычисленных электронных свойств CuVO_2 , мы смогли вычислить термоэлектрические параметры с применением теории Больцмана и метода жесткой зоны. Наше исследование показало, что коэффициент мощности CuVO_2 увеличивается с температурой, однако уменьшается с увеличением уровней легирования. Ожидается, что наши расчеты в сочетании с экспериментальными данными могут служить руководством в проектировании высокоэффективного термоэлектрического устройства на основе дельтафосфита CuVO_2 и родственных соединений.

Благодарность. Данная работа выполнена при частичной поддержке Развития людских ресурсов в научном проекте (Стипендия научных достижений Таиланда), Национального

центра нанотехнологий, Национального агентства по научно-техническим разработкам, Министерства науки и техники Таиланда через его Консорциум по вычислительной нанонауке. Автор весьма признателен доктору С.Дж. Кларку из Университета Дурхэм, Великобритания, за использование его кодов.

Литература

1. D.J. Singh, Band Structure and Thermopower of Doped $CuYO_2$, *Phys. Rev. B* 77, 205126 (2008)
2. A.N. Banerjee, R. Maity, P.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay, Thermoelectric Properties and Electrical Characteristics of Sputter-Deposited p - $CuAlO_2$ Thin Films, *Thin Solid Films* 474, 261 (2005).
3. G.D. Mahan, J.O. Sofo, The Best Thermoelectric, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 93, 7436 (1996).
4. M. Snure, A. Tiwari, $CuVO_2$: a p -type Transparent Oxide, *Appl. Phys. Lett.* 91, 092123 (2007).
5. H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, p -type Electrical Conduction in Transparent Thin Films of $CuAlO_2$, *Nature* 389, 939 (1997).
6. F. Trani, J. Vidal, S. Botti, M.A.L. Marques, Band Structures of Delafossite Transparent Conductive Oxides from a Self-Consistent GW Approach, *Phys Rev. B* 82, 085115 (2010).
7. S.J. Clark et al., First Principles Methods Using CASTEP, *Zeitschrift fur Kristallographie* 567, 220 2005.
8. <http://opium.sourceforge.net>
9. G.K.H. Madsen, D.J. Singh, BoltzTrap: A Code for Calculating Band-Structure Dependent Quantities, *Comput. Phys. Commun.* 175, 67 (2006).
10. P. Poopanya, A. Yangthaisong, C. Rattanapun, A. Wichainchai, Theoretical Study of Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Doped $CuAlO_2$, *J. Elec. Mat.* 40 (5), 987, 2011.
11. D.O. Scanlon, A. Walsh, G.W. Watson, Understanding the p -type Conduction Properties of the Transparent Conducting Oxide $CuVO_2$: A Density Functional Theory Analysis, *Chem. Mater.* 21, 4568 (2009).
12. W.G. Aulbur, L. Jönsson, J. Wilkins, Quasiparticle Calculations in Solids *Solid State Phys.* 54, 1, 1999.
13. M. van Schilfgaarde, T. Kotani, S. Faleev, Quasiparticle Self-Consistent GW Theory, *Phys. Rev. Lett.* 96, 226402 (2006).
14. T. Kotani, M. van Schilfgaarde, S. Faleev, Quasiparticle Self-Consistent GW Method: A Basis for the Independent-Particle Approximation, *Phys. Rev. B* 76, 165106 (2007).
15. B. Falabretti, J. Robertson, Electronic Structures and Doping of SnO_2 , $CuAlO_2$, and $CuInO_2$, *J. Appl. Phys.* 102, 123703 (2007).
16. M.V. Lalic, J. Mestnik-Filho, A.W. Carbonari, R.N. Saxena, M.J. Moralles, Influence of Cd Impurity on the Electronic Properties of $CuAlO_2$ Delafossite: First-Principles Calculations, *J. Phys: Condens. Matter.* 14, 5517 (2002).
17. J. Robertson, K. Xiong, S.J. Clark, Band Gaps and Defect Levels in Functional Oxides, *Thin Solid Films* 496, 1 (2006).
18. D.O. Scanlon, A. Walsh, M.J. Morgan, G.W. Watson, Effect of Cr Substitution on the Electronic Structure of $CuAl_{1-x}Cr_xO_2$, *Phys. Rev. B* 79, 035101 (2009).
19. C.M. Bhandari, D.M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press, Boca Raton, 1995).
20. S. Lee, P. von Allmen, Tight-Binding Modeling of Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride, *Appl. Phys. Lett.* 88, 022107 (2006).

Поступила в редакцию 23.05.2011.