

УДК 53.082.62

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

¹Кафедра физики, Университет Мизорам,
Айзавль, Индия-796004

²Кафедра физики, Университетский колледж Пачхунга,
Айзавль, Индия-796001.

³Кафедра физики, Университет Аксарай, Аксарай, Турция
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 исследованы, исходя из первых принципов, электронные и термоэлектрические свойства $HfSiSb$ в рамках функциональной теории плотности с помощью метода полного потенциала линейризованных присоединенных плоских волн. Электронная структура является ключом к определению термоэлектрических свойств. Наиболее распространенная аппроксимация обобщенного градиента принимается во внимание для обмена электронами. Рассчитаны термоэлектрические характеристики, такие как коэффициент Зеебека, электронная теплопроводность и электрическая проводимость. Кроме того, для получения общей теплопроводности мы включили теплопроводность решетки (κ_p). Наличие общей теплопроводности дает нам точное понимание термодинамики материала и его эффективности (ZT). $HfSiSb$ имеет тетрагональную структуру, термоэлектрические параметры рассчитаны в перпендикулярном и параллельном направлениях. Низкое значение решеточной теплопроводности (ниже 10 Вт/м·К) и резкое изменение ZT в диапазоне (300 – 400) К предсказывает, что эта система является потенциальным термоэлектрическим материалом при комнатной температуре. Библ. 15, Рис. 5, Табл. 1.

Ключевые слова: аппроксимация обобщенного градиента, зонная структура, коэффициент Зеебека, теплопроводность.

Введение

Термоэлектрические материалы могут преобразовывать отработанное тепло в электроэнергию и поэтому привлекают большое внимание, так как это может привести к устойчивому энергоснабжению [1]. В последние годы были изучены несколько соединений в

поисках эффективных термоэлектрических материалов. Среди них активно исследовались соединения Гейслера, производные соединения класса HN , скуттерудиты, соединения Цинтля, $Ca_3Co_4O_9$ и т.д. [2–5]. Установлено, что лучшими материалами для термоэлектрических устройств являются сплавы висмута, сурьмы и теллура [6]. Однако эффективность термоэлектрических материалов для практических целей по-прежнему ограничена. Следовательно, поиск эффективных термоэлектрических материалов является актуальным. Эффективность термоэлектрического материала определяется его добротностью ZT , которая выражается как $ZT = S^2\sigma/\kappa T$, где S – коэффициент Зеебека, σ – электрическая проводимость, а κ – теплопроводность. Известно, что κ состоит из двух частей, $\kappa = \kappa_e + \kappa_p$, где κ_e и κ_p – электронная и фононная часть теплопроводности, соответственно.

В настоящей работе мы исследовали электронные и термоэлектрические свойства тройного антимонида $HfSiSb$ на предмет его потенциального применения в качестве термоэлектрического материала. Дашджав и Клайнке исследовали кристаллическую структуру и электронные свойства тройного антимонида $HfGeSb$ на основе Ge и нашли, что это термоэлектрический материал с тетрагональной структурой [8]. $HfSiSb$ является гипотетическим соединением и предполагается, что это соединение имеет ту же структуру, что и соединение на основе Ge . Недавние структурные исследования $HfSiSb$ показали его механическую устойчивость [9]. О систематических исследованиях электронных и термоэлектрических свойств $HfSiSb$ до сих пор не сообщалось, поэтому мы провели подробное исследование этих свойств. Впервые подробно рассмотрены плотность состояний, электронная зонная структура и термоэлектрическая добротность ZT данного соединения.

Кристаллическая структура и вычислительный метод

Кристаллическая структура.

$HfSiSb$ – гипотетическое соединение и предполагается, что оно кристаллизуется в структуру типа $ZrSiS$. $HfSiSb$ имеет тетрагональную структуру с пространственной группой $P4/nmm$. Его элементарная ячейка состоит из шести атомов, занимающих три двухкратных положения: Hf на $2c$ ($1/4, 1/4, z1$), Si на $2a$ ($3/4, 1/4, 0$) и Sb на $2c$ ($1/4, 1/4, z2$) [9]. На рис. 1 показана кристаллическая структура тройного антимонида $HfSiSb$, а его атомное положение приведено в таблице 1.

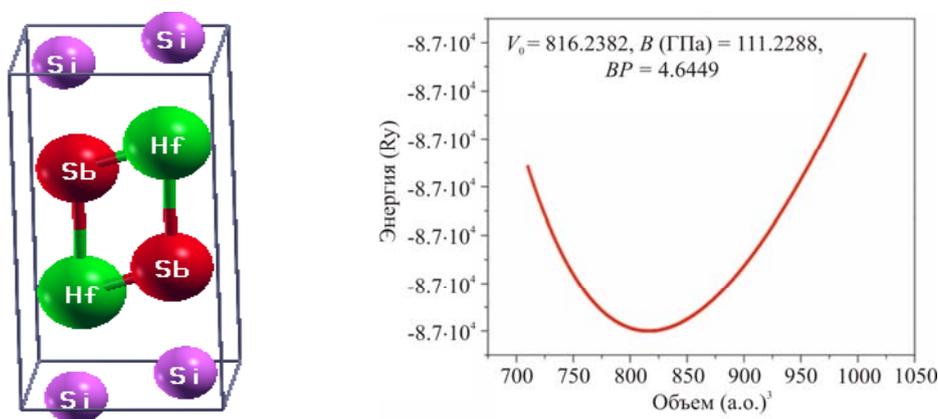


Рис. 1. Кристаллическая структура тройного антимонида $HfSiSb$.

Вычислительные данные

Мы провели расчеты, исходя из первых принципов, в рамках функциональной теории плотности с использованием кода *WIEN2k* [10]. Общая энергия была рассчитана с помощью аппроксимации обобщенного градиента [11] и метода линейаризованных присоединенных плоских волн [12]. Электронные и термоэлектрические свойства были рассчитаны с помощью метода полного потенциала линейаризованных присоединенных плоских волн (*FP-LAPW*) [13], как реализовано в коде *WIEN2k*. Граничная энергия для определения валентности и разделения состояния ядра была выбрана как -6 Ry . Мы установили $R_{MT} \times K_{max} = 7$ и использовали 10.000 k точек с сеткой $28 \times 28 \times 12$ k -точек в первой зоне Бриллюэна, что привело к генерированию 1893 плоских волн в неприводимой части зоны Бриллюэна. Для самосогласованного расчета критерий сходимости для заряда был установлен на $10^{-3} e^-$, а для энергии – на 10^{-5} Ry . Полуядерные состояния обрабатывались без учета спин-орбитальной связи, т.е. полурелятивистски.

Чтобы рассчитать транспортные свойства, мы использовали программный код *BoltzTraP* [14], исходя из полуклассического уравнения переноса Больцмана. Энергия Ферми при нулевой температуре ($T = 0 \text{ K}$) была принята как химический потенциал (μ) при расчете транспорта носителей заряда.

Результаты

Параметр решетки, взятый из предыдущего теоретического исследования, приведенного в работе [9], был использован для проведения оптимизации объема. Чтобы определить равновесный параметр решетки, объемный модуль, его производную по давлению и т.д., общая энергия в зависимости от измененных объемов была подобрана с помощью уравнения состояния Мурнагана [15]. На рис. 2 представлена кривая оптимизации объема, а сравнение вычисленного параметра решетки, объемного упругого модуля, и т.д. с доступными теоретическими данными – в таблице 1. Изменение параметров дается с помощью Δ . Вычисленное нами значение объемного упругого модуля составляет 111.2288 ГПа, его производная по давлению – 4.6449, а оптимизированные параметры решетки $a = 3.746 \text{ \AA}$ и $c = 8.618 \text{ \AA}$

Таблица 1

Вычисленные равновесные параметры решетки, объемный упругий модуль (B) и его производная по давлению (B') наряду с доступными теоретическими данными

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

Плотность состояний (DOS)

Для изучения электронных свойств были использованы оптимальные параметры кристаллической решетки $a = b = 3.746 \text{ \AA}$ и $c = 8.618 \text{ \AA}$. На рис. 3 представлен общий график плотности состояний $HfSiSb$. Здесь показано, что максимальный вклад в общую плотность состояний вносят атомы Hf (~ 4.2 эВ), тогда как вклад атомов Si и Sb очень небольшой, менее 1 эВ. Наибольший вклад вносит Hf , поэтому острые пики в DOS вызваны главным образом электроном d -состояния в полужерной и валентной зонах (рис. 4а). При более внимательном рассмотрении рис. 4б и 4в видно, что Si вносит наименьший вклад в общую плотность состояний, который равен ~ 0.6 эВ, тогда как вклад Sb составляет ~ 0.7 эВ. Вклад Si и Sb обусловлен электроном p -состояния в валентной зоне.

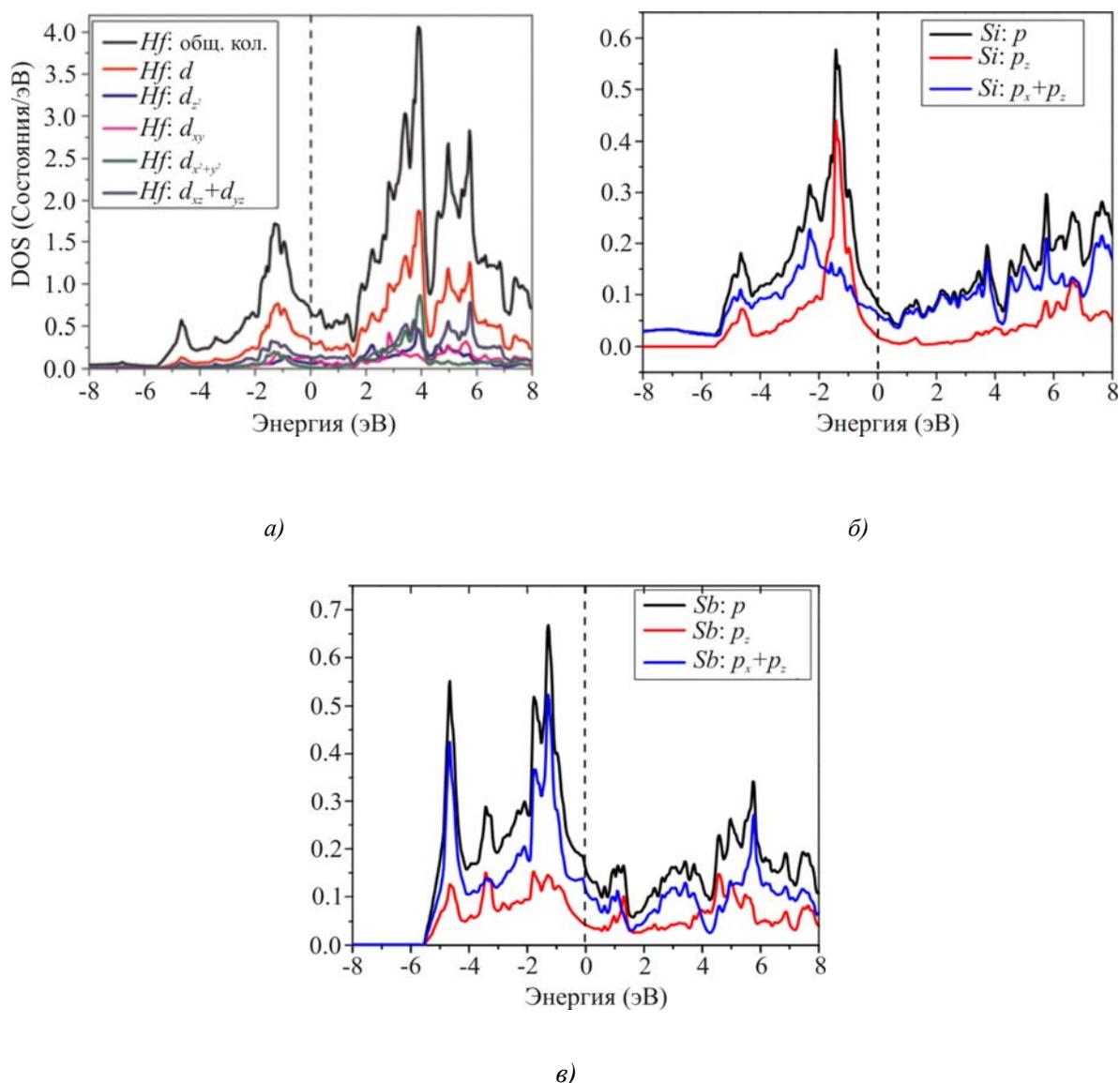


Рис. 2. (а) Парциальная DOS Hf (б) парциальная DOS Si (в) парциальная DOS Sb).

Зонная структура.

На рис. 5 приведена зонная структура $HfSiSb$. Зонная структура показывает металлический характер $HfSiSb$, с более плотными полосами в зоне проводимости, чем в валентной зоне.

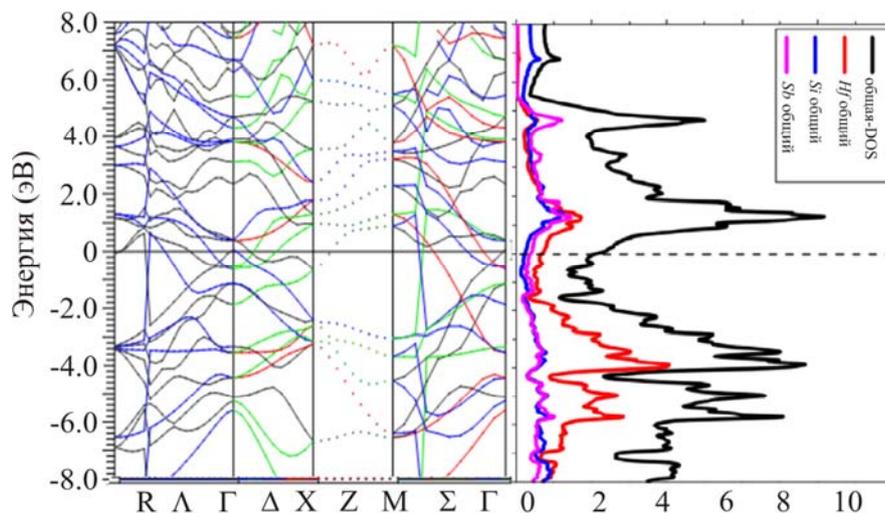
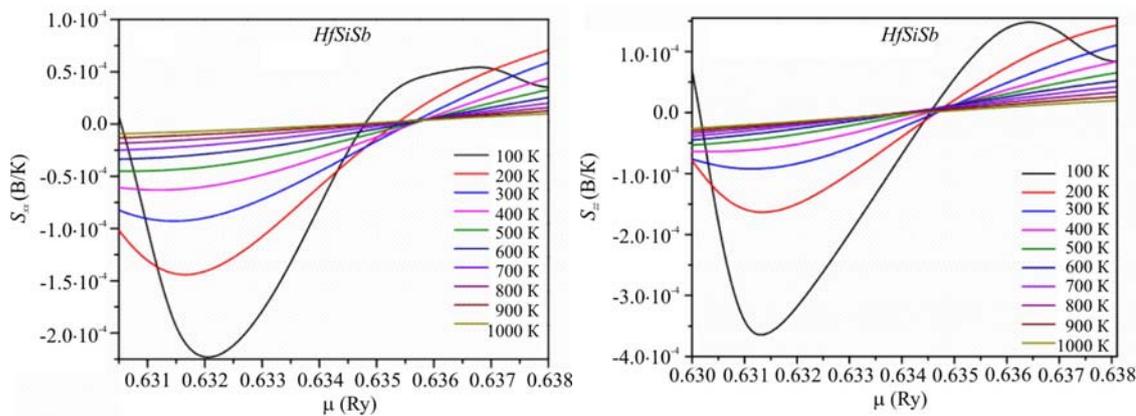


Рис. 3. Зонная структура $HfSiSb$.

Большее число полос в зоне проводимости обусловлено $3d$ -состоянием атомов Hf . В валентной области также наблюдаются плотные полосы, которые также обусловлены $3d$ -состоянием атомов Hf . По сравнению с результатами плотности состояний видно, что в валентной области полосы ниже -1 эВ состоят в основном из электронов p -состояния Si и Sb .

Термоэлектрические свойства



a)

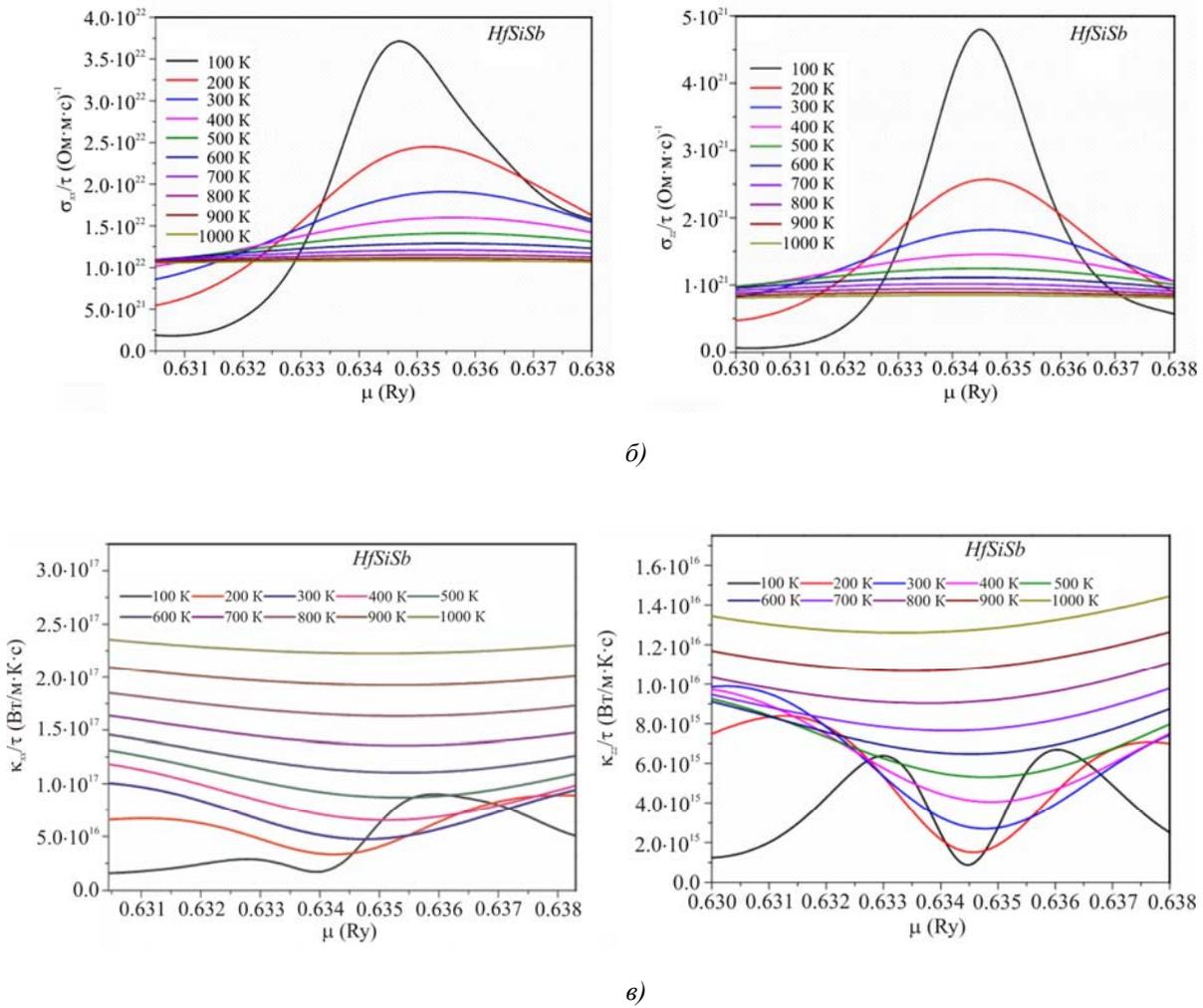
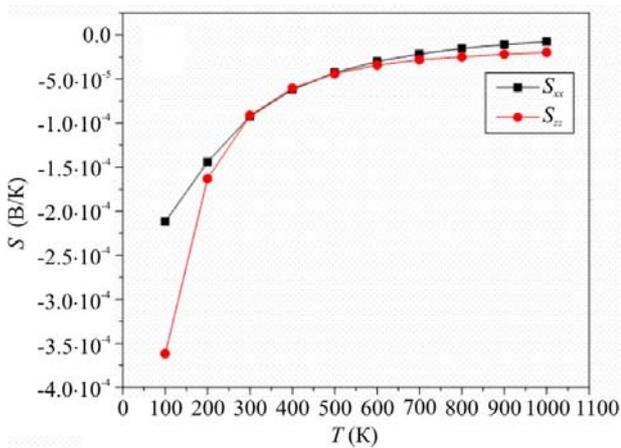
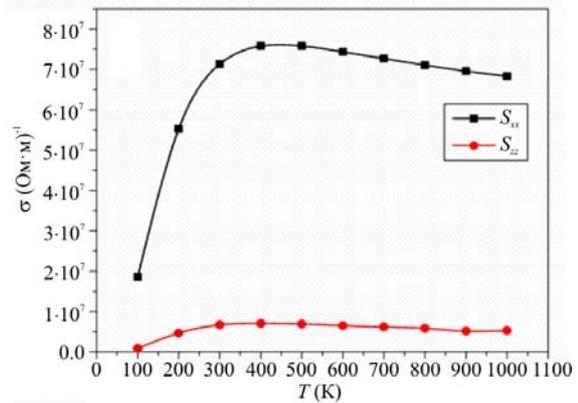


Рис. 4. Термоэлектрические параметры как функция химического потенциала (μ) вдоль направлений X и Z при разных температурах: (а) – коэффициент Зеебека (б) – электропроводность и (в) – электронная теплопроводность.



а)



б)

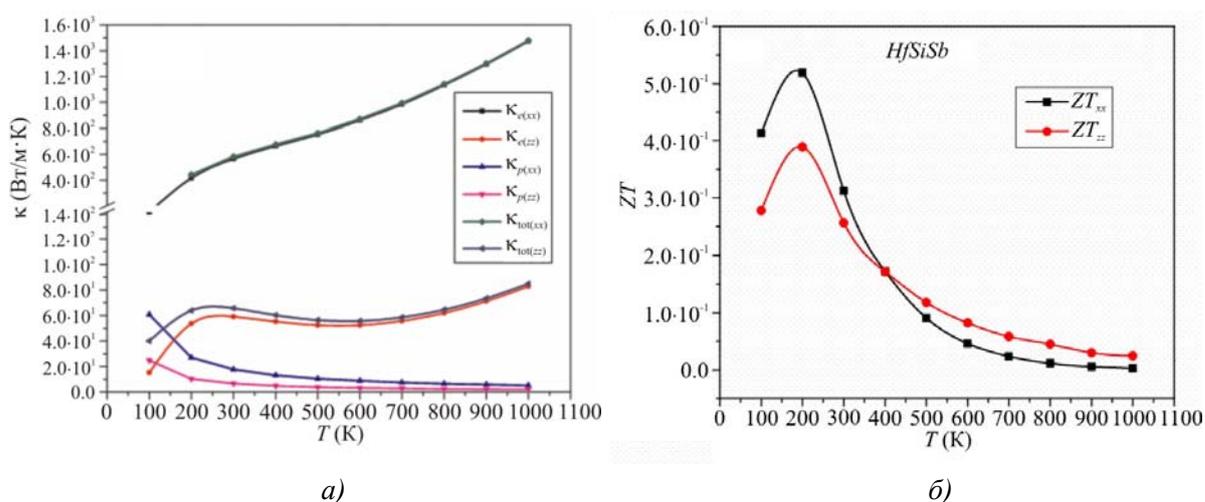


Рис. 5. Термоэлектрические параметры как функция температуры: (а) – коэффициент Зеебека, (б) – электро-проводность, (в) – частичная и полная теплопроводность, (г) – термоэлектрическая добротность (ZT).

Выводы

Тройной антимоид на основе Ge оказался хорошим термоэлектрическим материалом, тогда как с тройным антимоидом на основе Si дело обстоит иначе. Наибольшее рассчитанное значение ZT составило 0.52 и 0.39 , соответственно, для направления XX и ZZ при 200 К. Это значение не настолько низко, чтобы считать $HfSiSb$ плохим термоэлектрическим материалом, но составляет половину контрольного значения 1 . Такие значения ZT обусловлены только плотными полосами вокруг уровня Ферми в зонной структуре $HfSiSb$. Низкие значения коэффициента Зеебека и высокие значения теплопроводности обусловлены отсутствием узкой запрещенной зоны в зонной структуре. Если, тем не менее, мы сможем проводить легирование с помощью элементов, изменяющих DOS вблизи уровня Ферми, тогда $HfSiSb$ сможет продемонстрировать свойства полупроводника, ведущие к высокому значению ZT . Наноструктурное или внешнее давление может изменить значение ZT .

Р. К. Тхапа и Х. Йоши выражают признательность Департаменту науки и техники – Научно-техническому исследовательскому совету за грант проекта.

Литература

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. Let. 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

Поступила в редакцию 19.07.2017

**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 commiseration 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