Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 4, с. 316 – 320 © 2025 г. 25 февраля

Электронные термоэлектрические свойства удвоенных полу-гейслеровых сплавов $MgXY_2Z_2$ ($X = Zr/Hf$, $Y = Pd/Pt$, $Z = Bi/Sb$)

А. Н. Филанович[+*1)], *А. В. Лукоянов*[+*], *А. А. Повзнер*[+]

[+]*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия*

[*]*Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620137 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 22 ноября 2024 г.
После переработки 24 декабря 2024 г.
Принята к публикации 2 января 2025 г.

Удвоенные полу-гейслеровы сплавы являются новым перспективным классом материалов, обладающих потенциалом использования, в том числе в термоэлектрических преобразователях энергии. В настоящей работе впервые проведено исследование электронных термоэлектрических свойств соединений пяти сплавов данного класса с составом $MgXY_2Z_2$ ($X = Zr/Hf$, $Y = Pd/Pt$, $Z = Bi/Sb$), для которых ранее была предсказана низкая решеточная теплопроводность. Продемонстрировано, что значения коэффициента Зеебека $MgHfPd_2Sb_2$ и $MgTiPd_2Sb_2$ являются одними из наиболее высоких в классе удвоенных полу-гейслеровых сплавов. Выполнен анализ зависимостей коэффициента Зеебека и фактора мощности при различных температурах и концентрациях носителей заряда, а также установлена взаимосвязь этих зависимостей с особенностями электронной структуры рассматриваемых соединений.

DOI: 10.31857/S0370274X25020238, EDN: SBSXGV

1. Введение. Сплавы Гейслера обладают широким спектром практического применения – от термоэлектрических преобразователей энергии до устройств спинтроники и магнитокалориков [1–5]. Полные сплавы Гейслера представляют собой соединения с химической формулой X_2YZ, в то время как половинные сплавы Гейслера обладают формулой XYZ, где X и Y – переходные металлы, а Z – p-элемент XIII-XV группы. В последнее время внимание исследователей привлекли удвоенные полу-гейслеровы сплавы (DHH) [6–12], содержащие в своем составе четыре различных элемента. Соединения этого класса имеют химическую формулу $X'X''Y_2Z_2$, $X_2Y'Y''Z_2$ и $X_2Y_2Z'Z''$, причем элементы, обозначенные одним и двумя штрихами обладают различной валентностью.

Интерес к удвоенным полу-гейслеровым сплавам обусловлен, в частности, тем, что они демонстрируют более низкую решеточную теплопроводность по сравнению с обычными гейслеровыми сплавами [6–8]. Как известно, термоэлектрическая эффективность $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ (где σ – электропроводность, S – коэффициент Зеебека, T – температура) обратно пропорциональна теплопроводности κ, основной вклад в которую, в случае полупроводниковых материалов, обуславливает кристаллическая решетка. В работе [9] было экспериментально получено, что представитель рассматриваемого класса $TiFe_{0.8}Ni_{0.2}Cu_{0.1}Sb$ демонстрирует рекордно высокую термоэлектрическую добротность $ZT = 0.8$ при 1000 K. Недавно в работе [11] с помощью методов машинного обучения были предсказаны значения решеточной теплопроводности κ_l 118 термодинамически стабильных удвоенных полу-гейслеровых сплавов. Было установлено, что пять соединений с наименьшими значениями κ_l в интервале от 1.7 до 2.3 Вт/(м · K) это $MgZrPd_2Bi_2$, $MgHfPd_2Bi_2$, $MgZrPt_2Bi_2$, $MgHfPd_2Sb_2$, $MgTiPd_2Sb_2$. Далее, в [12] авторами был выполнены расчеты электронной структуры и упругих свойств этих пяти соединений, которые подтвердили их механическую стабильность в случае кристаллической структуры с пространственной группой $I42d$, а также полупроводниковые свойства, благоприятные для использования в качестве термоэлектрических материалов.

В настоящей работе на основе данных об электронной структуре [12] исследуется коэффициент Зеебека, а также фактор мощности рассматриваемых удвоенных полу-гейслеровых сплавов при различных значениях химического потенциала и температур. Получено, что максимальное значение фактора мощности экстремально зависит от концентрации

1)e-mail: a.n.filanovich@urfu.ru

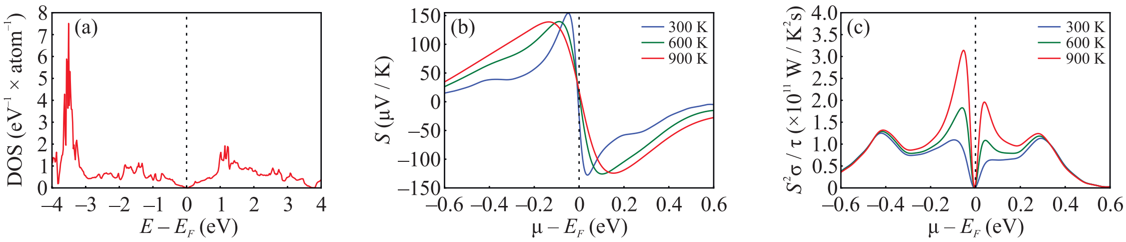

Рис. 1. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний (a), коэффициент Зеебека (b) и фактор мощности (c) $S^2\sigma/\tau$ для сплава $MgZrPd_2Bi_2$

примесных носителей заряда, влияющих на положение химического потенциала относительно энергетической щели в электронном спектре.

2. Методы. Расчеты были выполнены в рамках программного пакета BoltzTraP2 [13], позволяющего численно решать линеаризованное транспортное уравнение Больцмана (BTE – Boltzmann Transport Equation). В рамках данного подхода электропроводность и коэффициент Зеебека S определяются согласно формулам:

$$\sigma = L^{(0)}, \tag{1}$$

$$S = \frac{1}{qT}\frac{L^{(1)}}{L^{(0)}}, \tag{2}$$

где q – элементарный заряд, T – температура,

$$L^{(\alpha)}(\mu, T) = q^2 \int \sigma(\varepsilon, T)(\varepsilon - \mu)^{\alpha} \left(-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon. \tag{3}$$

В (3) ε – энергия, μ – химический потенциал, f – функция Ферми–Дирака, $\sigma(\varepsilon, T)$ – транспортная функция распределения

$$\sigma(\varepsilon, T) = \int \sum_b \mathbf{v}_{b,\mathbf{k}} \otimes \mathbf{v}_{b,\mathbf{k}} \tau_{b,\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{b,\mathbf{k}}) \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3}, \tag{4}$$

где k – вектор в обратном пространстве, b – индекс зоны, $\mathbf{v}_{b,\mathbf{k}}$ – групповая скорость электронов, $\tau_{b,\mathbf{k}}$ – время релаксации, $\delta(\varepsilon - \varepsilon_{b,\mathbf{k}})$ – дельта-функция Дирака. В приближении жесткой полосы смещение μ вправо/влево от исходного уровня Ферми позволяет моделировать электронное/дырочное легирование исследуемого материала.

В расчетах использовалось приближение постоянного времени релаксации (CRTA – Constant Relaxation Time Approximation), т.е. $\tau_{b,\mathbf{k}}$ предполагается независящей от $\mathbf{k}$-вектора и индекса зоны константой. Из формул (1)–(4) видно, что в этом случае коэффициент Зеебека не зависит от τ, в то время как электропроводность σ требует задания τ и, если τ неизвестно, может быть определено только отношение σ/τ.

Поскольку для проведения симуляций в пакете BoltzTraP2 требуется высокое разрешение по вектору $\mathbf{k}$, расчет электронной структуры с помощью программного пакета VASP [14] был выполнен с шагом сетки в $\mathbf{k}$-пространстве равным 0.07 1/Å. При этом использовались псевдопотенциалы электрон-ионного взаимодействия на основе метода проекционных присоединенных волн (PAW) [15], а обменно-корреляционный функционал был выбран в форме GGA PBE [16]. Энергия обрезания плоских волн составляла 500 эВ.

3. Результаты. На рисунках 1–5 представлены результаты расчета полной плотности электронных состояний, а также коэффициента Зеебека S и фактора мощности $S^2\sigma$ по отношению к времени релаксации τ для пяти рассматриваемых соединений.

Из рисунков 1 и 2 можно видеть, что $MgZrPd_2Bi_2$ и $MgZrPt_2Bi_2$ имеют похожие плотности электронных состояний с узкой энергетической щелью на уровне Ферми ($E_g = 0.142$ эВ и $E_g = 0.035$ эВ, соответственно), что приводит к схожим зависимостям S и $S^2\sigma/\tau$ от химического потенциала (соответствующего разным уровням легирования) и температуры. В частности, для обоих соединений эти зависимости практически симметричны относительно нулевого значения $\mu - \varepsilon_F$, при этом для отрицательных значений $\mu - \varepsilon_F$, соответствующих дырочному легированию, наблюдаются все же несколько более высокие значения S и $S^2\sigma/\tau$.

Концентрации примесных носителей заряда, соответствующие максимуму $S^2\sigma/\tau$ для $MgZrPd_2Bi_2$ при дырочном легировании составляют $p = (3.24, 0.130$ и $0.031)10^{20}$ 1/см^3 и $n = (2.71, 2.68$ и $0.35)10^{20}$ 1/см^3 при электронном легировании для температур 300, 600 и 900 K соответственно. Существенные отличия в концентрациях для разных температур обусловлены тем, что при более низких температурах максимум $S^2\sigma/\tau$ часто приходится на вторые (по счету от $\mu - \varepsilon_F = 0$) максимумы (см. рис. 1 и 2). Для сплава $MgZrPt_2Bi_2$ соответствующие значения равны $p = (3.63, 0.34$ и

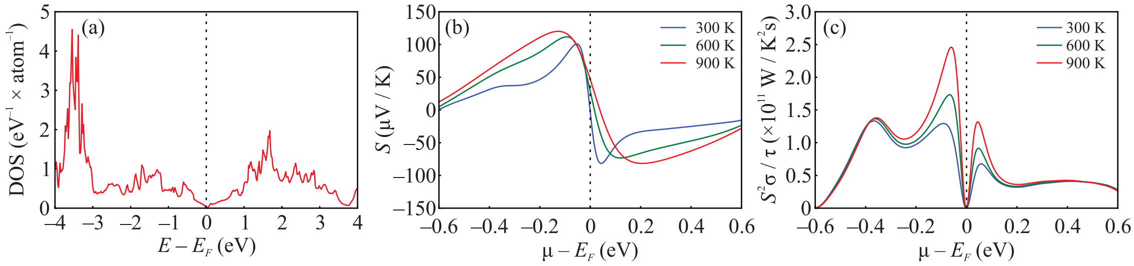

Рис. 2. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний (a), коэффициент Зеебека (b) и фактор мощности (c) $S^2\sigma/\tau$ для сплава $MgZrPt_2Bi_2$

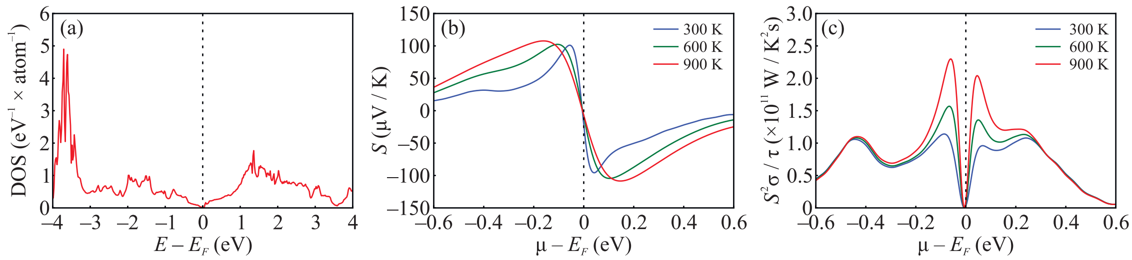

Рис. 3. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний (a), коэффициент Зеебека (b) и фактор мощности (c) $S^2\sigma/\tau$ для сплава $MgHfPd_2Bi_2$

0.41)10^{20} 1/см^3 и $n = (0.235$, 0.236 и 0.244)10^{20} 1/см^3, соответственно.

Замена циркония на гафний в сплаве $MgZrPd_2Bi_2$ ($E_g = 0.009$ эВ) также не приводит к значительному изменению электронной структуры и термоэлектрических свойств (рис. 3). Оптимальные значения концентрации носителей заряда составляют $p = (0.25$, 0.16 и 0.14)10^{20} 1/см^3 и $n = (2.43$, 0.21 и 0.19)10^{20} 1/см^3 при температурах 300, 600 и 900 К соответственно.

Существенное увеличение ширины энергетической щели (до 0.199 эВ) и, как следствие, коэффициента Зеебека, происходит при замене висмута на сурьму в $MgHfPd_2Bi_2$ (см. рис. 4). Это приводит к значительному увеличению значений S и $S^2\sigma/\tau$. Кроме того, зависимость S от химического потенциала становится ассиметричной относительно нулевого значения $\mu - \varepsilon_F$, в результате чего в отличие от $MgZrPd_2Bi_2$, $MgZrPt_2Bi_2$ и $MgHfPd_2Bi_2$, $MgHfPd_2Sb_2$ обладает достаточно высокими значениями S и $S^2\sigma/\tau$ даже при отсутствии легирования ($\mu - \varepsilon_F = 0$ эВ). Кроме того, при электронном легировании ($\mu - \varepsilon_F > 0$) наблюдаются более высокие значения S и $S^2\sigma/\tau$, чем при дырочном.

С целью объяснения причин наблюдаемых особенностей зависимости S от химического потенциала обратимся к формулам (1)–(4). Видно, что транспортная функция распределения $\sigma(\varepsilon, T)$ за счет дельта-функции $\delta(\varepsilon - \varepsilon_{b,\mathbf{k}})$ пропорциональна числу электронных состояний. Как видно из рис. 4, при выходе химического потенциала из щели вправо, т.е. в сторону зоны проводимости, наблюдается значительно более резкое возрастание плотности (по сути числа) состояний по сравнению с движением μ в сторону валентной зоны. Это проводит к более быстрому возрастанию $L^{(1)}$ и $L^{(2)}$ при движении химического потенциала вправо, которое соответствует электронному легированию, в результате чего для него в случае $MgHfPd_2Sb_2$ наблюдаются более высокие значения S и $S^2\sigma/\tau$, чем для дырочного легирования. Отсюда же можно объяснить несимметричный характер зависимостей S и $S^2\sigma/\tau$ от химического потенциала. Из рисунка 4 видно, что нулевое значение $\mu - \varepsilon_F$ в случае $MgHfPd_2Sb_2$ находится практически на краю валентной зоны, в результате чего небольшого температурного размытия функции Ферми в $L^{(1)}$ и $L^{(2)}$ достаточно чтобы получить ненулевые положительные значения коэффициента Зеебека (соответствующие дыркам) и, как следствие, ненулевые значения $S^2\sigma/\tau$ при $\mu - \varepsilon_F = 0$ эВ. С другой стороны, при небольшом смещении химического потенциала вправо, он оказывается в центре энергетической щели, что приводит к наблюдаемым минимумам S и $S^2\sigma/\tau$. Как следствие, при 900 К оба максимума фактора мощности соответствуют электронному легированию – при концентрациях $n = 0.04 \cdot 10^{20}$ 1/см^3 и $0.28 \cdot 10^{20}$ 1/см^3. При $T = 300$ и 600 К максимумы $S^2\sigma/\tau$ наблюдаются при $n = 0.51 \cdot 10^{20}$ 1/см^3 и $n = 0.20 \cdot 10^{20}$ 1/см^3 соответственно.

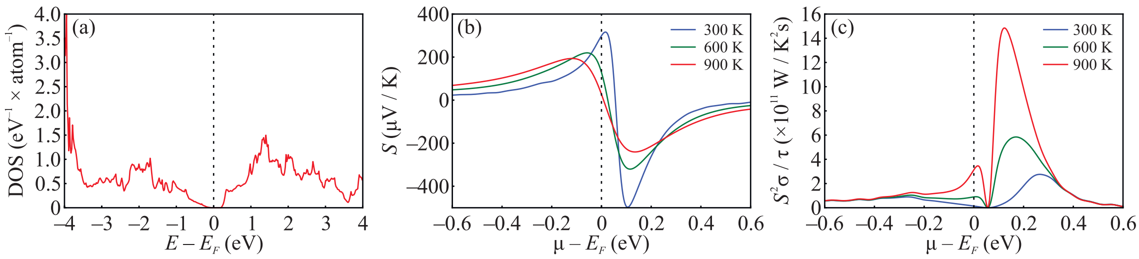

Рис. 4. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний (a), коэффициент Зеебека (b) и фактор мощности (c) $S^2\sigma/\tau$ для сплава $MgHfPd_2Sb_2$

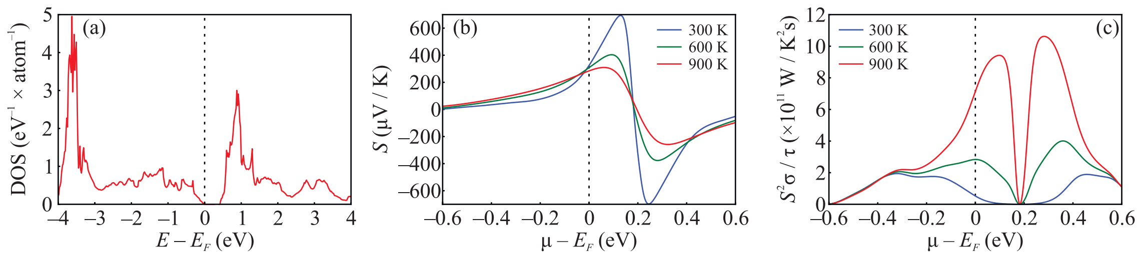

Рис. 5. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний (a), коэффициент Зеебека (b) и фактор мощности (c) $S^2\sigma/\tau$ для сплава $MgTiPd_2Sb_2$

Замена гафния на титан в $MgHfPd_2Sb_2$ приводит к еще большей ширине энергетической щели (0.417 эВ) и более высоким максимальным значениям коэффициента Зеебека (рис. 5). Как и в случае $MgHfPd_2Sb_2$, нулевое значение химического потенциала также находится на краю валентной зоны, что здесь приводит к еще более выраженной асимметричности зависимостей S и $S^2\sigma/\tau$ от химического потенциала и большим значениям фактора мощности при нулевом легировании.

Минимальные значения термоэлектрических характеристик наблюдаются при большем положительном значении μ по сравнению с $MgHfPd_2Sb_2$, что объясняется более широкой щелью в случае $MgTiPd_2Sb_2$. Другим отличием $MgTiPd_2Sb_2$ от $MgHfPd_2Sb_2$ является то, что для первого максимумы S и $S^2\sigma/\tau$ практически одинаковы по высоте, что можно объяснить сопоставимой кривизной плотности электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости, которые существенно отличаются в случае $MgHfPd_2Sb_2$. Максимумы фактора мощности соответствуют электронному легированию при концентрациях $n = (0.73,\ 0.35$ и $0.41)10^{20}\ 1/\text{см}^3$ для температур 300, 600 и 900 K соответственно.

Следует отметить, что насколько нам известно, на сегодняшний день в литературе отсутствуют экспериментальные или расчетные данные о термоэлектрических свойствах рассматриваемых систем. Сравнивая с другими системами данного класса, можно отметить, что согласно данным измерений [17] при различных температурах коэффициент Зеебека S $Ti_2FeNiSb_2$ варьируется в интервале 160–220 мкВ/K, а в случае $Hf_2FeNiSb_2$ – в интервале 150–290 мкВ/K. Согласно нашим расчетам, в случае $MgHfPd_2Sb_2$ и $MgTiPd_2Sb_2$ можно добиться больших значений S (до 500–600 мкВ/K) при оптимальном уровне легирования данных соединений. Согласно расчетам [18] фактор мощности $S^2\sigma/\tau$ сплавов $Ti_2PdFeSb_2$ и $Ti_2PdRuSb_2$ достигает максимальных значений порядка $9 \cdot 10^{11}$ Вт/(K^2 с), что больше, чем в случае $MgZrPd_2Bi_2$, $MgZrPt_2Bi_2$ и $MgHfPd_2Bi_2$, но меньше, чем для $MgHfPd_2Sb_2$ и $MgTiPd_2Sb_2$.

Заключение. Выполненные в настоящей работе расчеты коэффициента Зеебека и фактора мощности показали, что из пяти перспективных удвоенных полу-гейслеровых сплавов с аномально низкой теплопроводностью наиболее высокими значениями S и $S^2\sigma/\tau$ обладают $MgHfPd_2Sb_2$ и $MgTiPd_2Sb_2$. Два эти сплава демонстрируют большие значения ширины щели в энергетическом спектре электронов по сравнению с $MgZrPd_2Bi_2$, $MgZrPt_2Bi_2$ и $MgHfPd_2Bi_2$. Для этих же соединений наблюдается несимметричная зависимость S и $S^2\sigma/\tau$ от положения химического потенциала, что приводит к достаточно высоким значениям данных величин в условиях отсутствия легирования.

Для дальнейшего исследования термоэлектрической эффективности ZT необходим численный анализ температурной зависимости решеточной теплопроводности, а также электронного времени релаксации рассмотренных сплавов. Полученные многообещающие результаты мотивируют дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования рассматриваемых соединений.

Финансирование работы. Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (темы FEUZ-2023-0015 и "Электрон" # 122021000039-4) (Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

---

1. A. Ojha, R.K. Sabat, and S. Bathula, Mat. Sci. Semicond. Proc. **171**, 107996 (2024).
2. K. Elphick, W. Frost, M. Samiepour, T. Kubota, K. Takanashi, H. Sukegawa, S. Mitani, and A. Hirohata, Sci. Technol. Adv. Mater. **22**, 235 (2021).
3. V.V. Marchenkov and V.Y. Irkhin, Materials **16**, 6351 (2023).
4. S. Jiang and K. Yang, J. Alloys Compds. **867**, 158854 (2021).
5. S. Tavares, K. Yang, and M.A. Meyers, Prog. Mater. Sci. **132**, 101017 (2023).
6. S. Anand, M. Wood, Y. Xia, C. Wolverton, and G.J. Snyder, Joule **3**, 1226 (2019).
7. M.A. Hassan, E.V. Chernyshova, D. Karpenkov, M.S. Ali, M. Seredina, M. Gorshenkov, A. Voronin, and V. Khovaylo, J. Mater. Sci.: Mater. Electron **35**, 947 (2024).
8. S.R. Mishra, L.P. Tan, V. Trivedi, M. Battabyal, P.S.S.R. Krishnan, D.V.M. Repaka, S.K. Yadav, R.V. Ramanujan, and B.S. Murty, ACS Appl. Energy Mater. **6**, 6262 (2023).
9. C. Wang, Z. Dong, J. Chen, Z. Li, L. Gan, J. Yang, J. Zhang, and J. Luo, Sci. China Mater. **66**, 3230 (2023).
10. H. Ding, X. Li, Y. Feng, and B. Wu, J. Magn. Magn. Mater. **555**, 169367 (2022).
11. A.N. Filanovich, A.A. Povzner, and A.V. Lukoyanov, Mater. Chem. Phys. **306**, 128030 (2023).
12. A.N. Filanovich, A.V. Lukoyanov, and A.A. Povzner, Physica B: Cond. Matter. **669**, 415280 (2023).
13. G.K.H. Madsen, J. Carrete, and M.J. Verstraete, Comput. Phys. Commun. **231**, 140 (2018).
14. G. Kresse and G. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
15. P.E. Blochl, O. Jepsen, and O.K. Andersen, Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).
16. J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
17. M.A. Hassan, A. El-Khouly, E.M. Elsehly et al., Mater. Res. Bull. **164**, 112246 (2023).
18. M. Diaf, H. Righi, H. Rached, D. Rached, and R. Beddiaf, J. Electron. Mater. **52**, 6514 (2023).