

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

А. Н. Филанович<sup>+\*1)</sup>, А. В. Лукоянов<sup>+\*</sup>, А. А. Повзнер<sup>+</sup>

<sup>+</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>\*</sup>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 полугейслеровы 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 полугейслеровых 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 полугейслеровы сплавы (ДНН) [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 полугейслеровым 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  $\sigma$  – электропроводность,  $S$  – коэффициент Зеебека,  $T$  – температура) обратно пропорциональна теплопроводности  $\kappa$ , основной вклад в которую, в случае полупроводни-

ковых 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 К. Недавно в работе [11] с помощью методов машинного обучения были предсказаны значения решеточной теплопроводности  $\kappa_l$  118 термодинамически стабильных удвоенных полугейслеровых сплавов. Было установлено, что пять соединений с наименьшими значениями  $\kappa_l$  в интервале от 1.7 до 2.3 Вт/(м·К) это  $MgZrPd_2Bi_2$ ,  $MgHfPd_2Bi_2$ ,  $MgZrPt_2Bi_2$ ,  $MgHfPd_2Sb_2$ ,  $MgTiPd_2Sb_2$ . Далее, в [12] авторами был выполнен 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 полугейслеровых сплавов при различных значениях химического потенциала и температур. Получено, что максимальное значение фактора мощности экстремально зависит от концентрации

<sup>1)</sup>e-mail: a.n.filanovich@urfu.ru

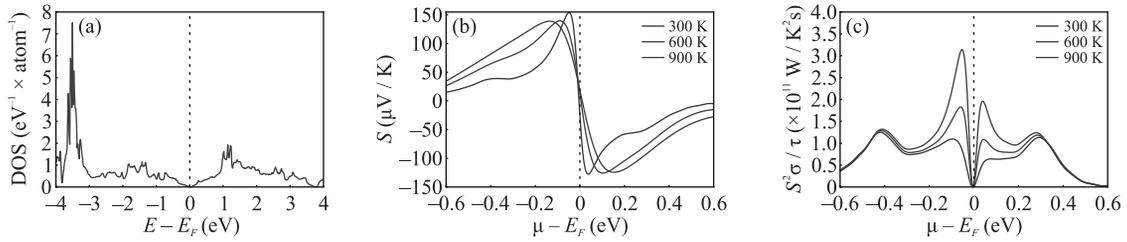


Рис. 1. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний (a), коэффициент Зеебека (b) и фактор мощности (c)  $S^2\sigma/\tau$  для сплава  $\text{MgZrPd}_2\text{Bi}_2$

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 линейаризованное транспортное уравнение Больцмана (BTE – Boltzmann Transport Equation). В рамках данного подхода электропроводность и коэффициент Зеебека  $S$  определяются согласно формулам:

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

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

где  $q$  – элементарный заряд,  $T$  – температура,

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

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

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

где  $\mathbf{k}$  – 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  $\mu$  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 независимой от  $\mathbf{k}$ -вектора и индекса зоны константой. Из формул (1)–(4) видно, что в этом случае коэффициент Зеебека не зависит от  $\tau$ , в то время как электропроводность  $\sigma$  требует задания  $\tau$  и, если  $\tau$  неизвестно, может быть определено только отношение  $\sigma/\tau$ .

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  $0.071/\text{\AA}$ . При этом использовались псевдопотенциалы электронного 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  $\tau$  для пяти рассматриваемых соединений.

Из рисунков 1 и 2 можно видеть, что  $\text{MgZrPd}_2\text{Bi}_2$  и  $\text{MgZrPt}_2\text{Bi}_2$  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  $\text{MgZrPd}_2\text{Bi}_2$  при дырочном легировании составляют  $p = (3.24, 0.130$  и  $0.031)10^{20} \text{ 1/cm}^3$  и  $n = (2.71, 2.68$  и  $0.35)10^{20} \text{ 1/cm}^3$  при электронном легировании для температур 300, 600 и 900 К 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  $\text{MgZrPt}_2\text{Bi}_2$  соответствующие значения равны  $p = (3.63, 0.34$  и

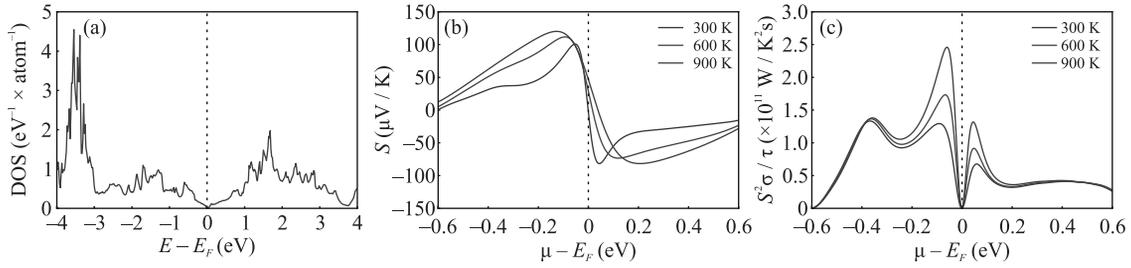


Рис. 2. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний (а), коэффициент Зеебека (b) и фактор мощности (c)  $S^2\sigma/\tau$  для сплава  $\text{MgZrPt}_2\text{Bi}_2$

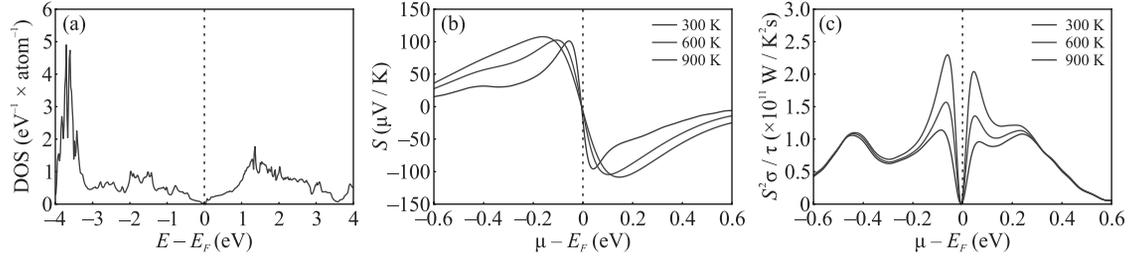


Рис. 3. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний (а), коэффициент Зеебека (b) и фактор мощности (c)  $S^2\sigma/\tau$  для сплава  $\text{MgHfPd}_2\text{Bi}_2$

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

Замена циркония на гафний в сплаве  $\text{MgZrPd}_2\text{Bi}_2$  ( $E_g = 0.009 \text{ эВ}$ ) также не приводит к значительному изменению электронной структуры и термоэлектрических свойств (рис. 3). Оптимальные значения концентрации носителей заряда составляют  $p = (0.25, 0.16 \text{ и } 0.14)10^{20} \text{ 1/cm}^3$  и  $n = (2.43, 0.21 \text{ и } 0.19)10^{20} \text{ 1/cm}^3$  при температурах 300, 600 и 900 К соответственно.

Существенное увеличение ширины энергетической щели (до  $0.199 \text{ эВ}$ ) и, как следствие, коэффициента Зеебека, происходит при замене висмута на сурьму в  $\text{MgHfPd}_2\text{Bi}_2$  (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  $\text{MgZrPd}_2\text{Bi}_2$ ,  $\text{MgZrPt}_2\text{Bi}_2$  и  $\text{MgHfPd}_2\text{Bi}_2$ ,  $\text{MgHfPd}_2\text{Sb}_2$  обладает достаточно высокими значениями  $S$  и  $S^2\sigma/\tau$  даже при отсутствии легирования ( $\mu - \varepsilon_F = 0 \text{ эВ}$ ). 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  $\delta(\varepsilon - \varepsilon_{b,k})$  пропорциональна числу электронных состояний. Как видно из рис. 4, при вы-

ходе 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  $\mu$  в сторону валентной зоны. Это приводит 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  $\text{MgHfPd}_2\text{Sb}_2$  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  $\text{MgHfPd}_2\text{Sb}_2$  находится практически на краю валентной зоны, в результате чего небольшого температурного размывания 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  $\mu - \varepsilon_F = 0 \text{ эВ}$ . 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  $n = 0.04 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$  и  $0.28 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ . При  $T = 300$  и  $600 \text{ К}$  максимумы  $S^2\sigma/\tau$  наблюдаются при  $n = 0.51 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$  и  $n = 0.20 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$  соответственно.

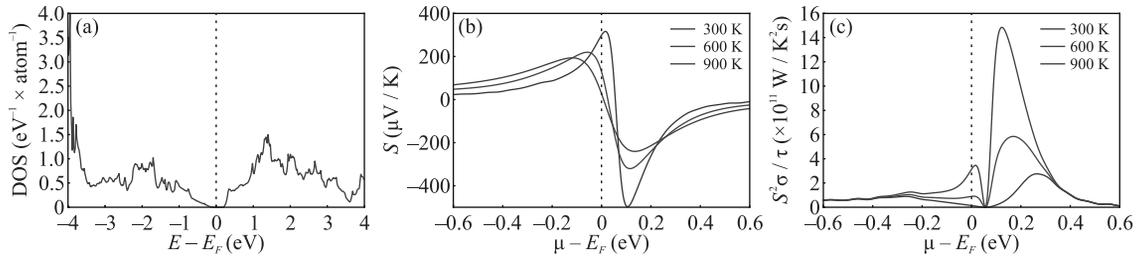


Рис. 4. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний (а), коэффициент Зеебека (b) и фактор мощности (c)  $S^2\sigma/\tau$  для сплава  $\text{MgHfPd}_2\text{Sb}_2$

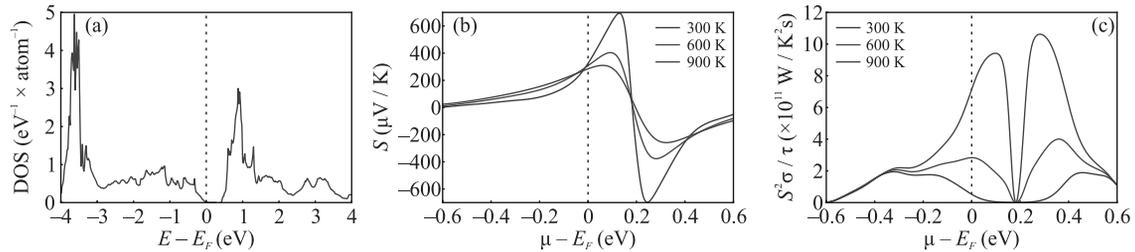


Рис. 5. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний (а), коэффициент Зеебека (b) и фактор мощности (c)  $S^2\sigma/\tau$  для сплава  $\text{MgTiPd}_2\text{Sb}_2$

Замена гафния на титан в  $\text{MgHfPd}_2\text{Sb}_2$  приводит к еще большей ширине энергетической щели (0.417 эВ) и более высоким максимальным значениям коэффициента Зеебека (рис. 5). Как и в случае  $\text{MgHfPd}_2\text{Sb}_2$ , нулевое значение химического потенциала также находится на краю валентной зоны, что здесь приводит к еще более выраженной асимметрии 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  $\mu$  по сравнению с  $\text{MgHfPd}_2\text{Sb}_2$ , что объясняется более широкой щелью в случае  $\text{MgTiPd}_2\text{Sb}_2$ . Другим отличием  $\text{MgTiPd}_2\text{Sb}_2$  от  $\text{MgHfPd}_2\text{Sb}_2$  является то, что для первого максимума  $S$  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  $\text{MgHfPd}_2\text{Sb}_2$ . Максимумы фактора мощности соответствуют электронному легированию при концентрациях  $n = (0.73, 0.35 \text{ и } 0.41) \cdot 10^{20} \text{ 1/см}^3$  для температур 300, 600 и 900 К 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  $S$   $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$  варьируется в интервале 160–220 мкВ/К, а в случае  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  – в интервале 150–290 мкВ/К. Согласно нашим расчетам, в случае  $\text{MgHfPd}_2\text{Sb}_2$  и  $\text{MgTiPd}_2\text{Sb}_2$  можно добиться больших значений  $S$  (до 500–600 мкВ/К) при оптимальном уровне легирования данных соединений. Согласно расчетам [18] фактор мощности  $S^2\sigma/\tau$  сплавов  $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$  достигает максимальных значений порядка  $9 \cdot 10^{11} \text{ Вт}/(\text{К}^2 \text{ с})$ , что больше, чем в случае  $\text{MgZrPd}_2\text{Bi}_2$ ,  $\text{MgZrPt}_2\text{Bi}_2$  и  $\text{MgHfPd}_2\text{Bi}_2$ , но меньше, чем для  $\text{MgHfPd}_2\text{Sb}_2$  и  $\text{MgTiPd}_2\text{Sb}_2$ .

**Заключение.** Выполненные в настоящей работе расчеты коэффициента Зеебека и фактора мощности показали, что из пяти перспективных удвоенных полугейслеровых сплавов с аномально низкой теплопроводностью наиболее высокими значениями  $S$  и  $S^2\sigma/\tau$  обладают  $\text{MgHfPd}_2\text{Sb}_2$  и  $\text{MgTiPd}_2\text{Sb}_2$ . Два эти сплава демонстрируют большие значения ширины щели в энергетическом спектре электронов по сравнению с  $\text{MgZrPd}_2\text{Bi}_2$ ,  $\text{MgZrPt}_2\text{Bi}_2$  и  $\text{MgHfPd}_2\text{Bi}_2$ . 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 релакса-

ции 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).