

ساختار الکترونی و خواص ترموالکتریک در ساختار کپه ای و لایه نازک آلیاژ نیمه هویسلر Pr-Ni-Bi بر اساس اصول

اولیه و رهیافت شبه کلاسیک بولتزمان

مهسا فتحی^۱، لیلی میکاییل زاده^۲ و علی توانا^۳

^۱ کارشناسی ارشد فیزیک، گروه فیزیک، دانشگاه محقق اردبیلی

^۲ دانشجوی دکتری فیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه زنجان

^۳ استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه محقق اردبیلی، tavana@uma.ac.ir

چکیده

در این مقاله حالت کپه‌ای و لایه نازک ترکیب نیمه هویسلر Pr-Ni-Bi بر اساس رهیافت ابتدا به ساکن نظریه‌ی تابعی چگالی، به منظور مطالعه‌ی ساختار الکترونی، مغناطیسی و خواص تراوردی مورد مطالعه قرار گرفته است. ساختار تعادلی بلوری برای دو فاز α و β محاسبه شده و نتیجه نشان می‌دهد این ترکیب در فاز β پایدارتر و با اعمال فشار هیدروستاتیکی برابر با 2.94 GPa - گذار از فاز β به α امکان پذیر است. همچنین در فاز β گشتاور مغناطیسی کل سامانه بزرگتر است. چگالی حالت ها و ساختار نواری فاز β نشان می‌دهند که ترکیب در این فاز رفتار نیم‌فلزی داشته و یک گاف به بزرگی 0.351 eV در کانال اسپین اقلیت بر روی سطح فرمی وجود دارد. ضریب سیبک و فاکتور توانی در دماهای 200، 300 و 400 کلوین و برای پتانسیل‌های شیمیایی مختلف محاسبه شده است. نتایج نشان می‌دهند این ساختار عملکرد ترموالکتریک متوسطی از خود نشان می‌دهد ولی این خواص در حالت لایه‌ی نازک بهبود قابل ملاحظه‌ای می‌یابند.

کلیدواژه

آلیاژ هویسلر، لایه‌های نازک، ترموالکتریک، نظریه‌ی تابعی چگالی، معادله‌ی بولتزمان.

مقدمه

پادفرومغناطیس است و رفتار نیمه هادی مانند از خود بروز می‌دهد، در حالی که در دمای بالاتر از دمای نیل^۴ دارای رفتار فلزی است [7]. با توجه به حضور عنصر Pr با الکترون‌های جایگزیده‌ی f ، انتظار می‌رود این ترکیب از خواص ترموالکتریک قابل توجهی نیز سود ببرد. مطالعات اخیر نشان داده است در این ترکیب با تغییر شدت همبستگی‌های الکترونی عنصر Pr، گذار فازی از حالت بدیهی توپولوژیک به حالت غیر بدیهی توپولوژیک اتفاق می‌افتد [8].

از دیگر ویژگی‌های آلیاژهای هویسلر مشاهده‌ی ساختار الکترونی نیمه فلزی^۵ در برخی از این ترکیبات است. به این معنی که در یک کانال اسپینی، سامانه فلز و در کانال دیگر نیمه هادی است که در نتیجه، استفاده از آن‌ها را در کاربردهای اسپینترونیک که نیازمند جریان قطبیده‌ی اسپینی هست، پیشنهاد می‌کند [9]. با توجه به رفتار عجیب رسانندگی در ترکیب Pr-Bi-Ni، و نیز وجود الکترون‌های همبسته‌ی شدید Pr- f ، بررسی دقیق خواص تراوردی در این ترکیب جالب توجه خواهد بود و در این مقاله به آن خواهیم پرداخت.

آلیاژهای هویسلر^۱ اولین بار توسط هویسلر در سال ۱۹۰۳ معرفی شدند [1,2] که خواص گوناگون مغناطیسی، حافظه‌ی شکلی^۲، ابرکشسانی، ابررسانایی و غیر آن از خود بروز می‌دهند [3,4]. این در حالی است که عناصر تشکیل دهنده، معمولاً خواص مغناطیسی یا رسانندگی قابل توجهی از خود نشان نمی‌دهند. یکی از ویژگی‌های قابل توجه در آلیاژهای هویسلر، کاربرد آن‌ها به عنوان ماده‌ی ترموالکتریک است که می‌توانند بر اساس اثر سیبک^۳ انرژی گرمایی و الکتریکی را به یکدیگر تبدیل نمایند. ترکیبات حاوی عناصر f به دلیل داشتن الکترون‌های با جرم موثر بزرگ در نزدیکی سطح فرمی، نامزدهای خوبی به عنوان مواد ترموالکتریک بوده و آلیاژهای هویسلر حاوی این عناصر مانند ترکیبات Pr-Bi-Ni از این جهت مورد توجه هستند [5]. ترکیب Pr-Bi-Ni اولین بار در سال ۲۰۰۲ در آزمایشگاه ساخته شد [6]. آزمایش‌های اولیه نشان می‌داد این ترکیب در دماهای پایین‌تر از ۱۰ کلوین دارای نظم

Neel^۴
Half-metal^۵

Heusler^۱
Shape-memory^۲
Seebeck^۳

یک رهیافت ابتدا به ساکن قدرتمند برای مطالعه‌ی خواص الکترونی مواد است. در این روش بنا بر اصول، تمام خواص فیزیکی مواد از جمله انرژی‌ها، به صورت یک تابعی از چگالی الکترونی قابل محاسبه است. در این مقاله برای انرژی‌های تبادل-همبستگی از تقریب شیب تعمیم یافته^{۱۲} در پارامتر بندی PBE96 [12] استفاده شده است. برای بسط توابع موج از پایه‌های امواج تخت الحاقی خطی شده^{۱۳} استفاده شده است و پتانسیل بلوری به طور کامل در نظر گرفته می‌شود، به همان ترتیب که در بسته‌ی محاسباتی Wien2k پیاده سازی شده است [13]. شعاع کره‌های مافین تین^{۱۴} برای اتم‌های Bi, Pr و Ni به ترتیب برابر با 2.55، ۲.۶ و ۲.۵ بوهر انتخاب شده‌اند. توابع موج تا مقدار قطع $K_{max}=3.08 \text{ (a.u.)}^{-1}$ بسط داده شده‌اند. انتگرال گیری بر روی منطقه‌ی بریلوین بر روی ۲۰۰۰ نقطه‌ی k معادل شبکه‌ی $12 \times 12 \times 12$ بر اساس روش مونخورست-پک^{۱۵} انجام گرفته است. شرط همگرایی انرژی 10^{-4} Ry و برای بار الکتریکی برابر با 0.01e در نظر گرفته شده است. پارامترهای اولیه‌ی شبکه از تجربه [6] جایگذاری شده‌اند ولی در تمام محاسبات از پارامترهای تعادلی استخراج شده از برازش نمودار انرژی-حجم بر اساس معادله‌ی حالت مورناگان^{۱۶} استفاده شده است. همه‌ی این مقادیر با دقت و به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که نتایج محاسبات هم‌گرا باشند.

نظریه‌ی تابعی چگالی، یک نظریه‌ی حالت پایه است و برای محاسبه‌ی خواص تراپردی، از جمله ویژگی‌های ترموالکتریک، از رهیافت تابع توزیع غیرتعادلی بولتزمن استفاده شده است [14]. در این رهیافت چگالی جریان به طور کلی به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$J_i = \sigma_{ij} E_j + \sigma_{ijk} E_j B_k + v_{ij} \nabla_j T + \dots \quad (1)$$

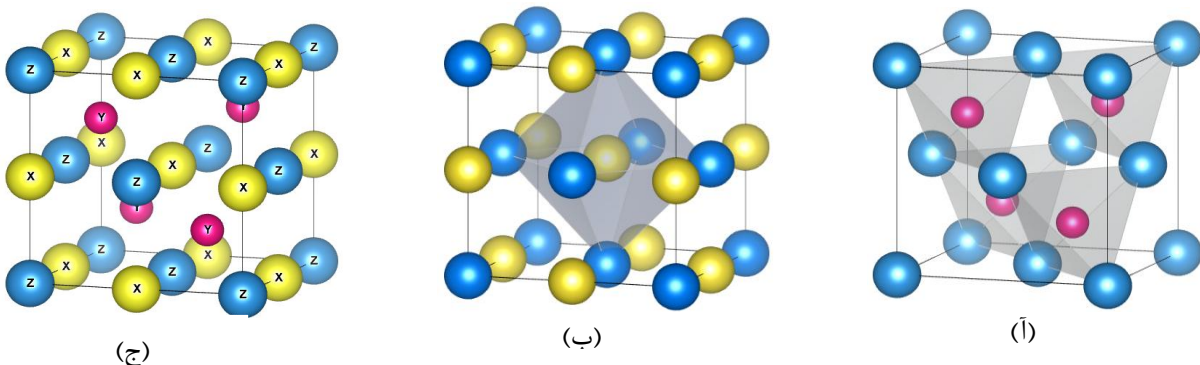
^{۱۲} Generalized gradient approximation (GGA)
^{۱۳} Linearized Augmented Plane Waves
^{۱۴} Muffin-tin
^{۱۵} Monkhorst-Pack
^{۱۶} Murnaghan equation of state

به طور کلی ترکیبات با ساختار XYZ و گروه فضایی $F\bar{4}3m$ ، ترکیبات نیمه هویسلر^۶ نامیده می‌شوند که دارای ساختار مکعبی بوده و از پر شدن جایگاه‌های هشت‌وجهی ساختار از نوع بلند روی^۷ حاصل می‌شوند. عناصر X و Y از فلزات واسطه^۸ و عناصر نادر خاکی^۹ هستند در حالی که Z یکی از عناصر گروه اصلی در جدول تناوبی است. در ترکیبات نیمه هویسلر، X عنصر الکتروپوزیتیوتر^{۱۰} است که با اتم Z گروه اصلی زیر شبکه‌ی سنگ نمکی را تشکیل می‌دهند. در حالی که اتم‌های Y و Z زیر شبکه‌ی بلند روی را تشکیل می‌دهند. این ساختار شامل سه شبکه FCC در هم فرو رفته است که هر کدام از آن‌ها به اندازه‌ی یک چهارم طول قطر در راستای قطر اصلی جابه‌جا شده‌اند. شکل ۱ ساختار بلوری ترکیبات نیمه هویسلر و زیر شبکه‌های بلند روی و سنگ نمکی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود اتم‌های X در موقعیت‌های با تقارن هشت وجهی و اتم‌های Y در موقعیت‌های با تقارن چهاروجهی قرار می‌گیرند که این موضوع، سبب شکافتن تراز d این اتم‌ها به حالت‌های e_g و t_{2g} می‌شود.

ساختارهای بلوری نیمه هویسلر در سه فاز α و β و γ بسته به مکان اتم‌های گوناگون، قابل مشاهده است [10,11]. از بین فازهای گوناگون، اصولاً آن فازی حالت پایه است که شامل صفحات با عناصر دارای بیشترین تفاوت مقدار الکترون‌دوستی^{۱۱} باشد. در ترکیبات Pr-Ni-Bi همواره Z=Bi و به ازای X=Ni و Y=Pr، فاز α و به ازای X=Pr و Y=Ni فاز β تشکیل می‌شود.

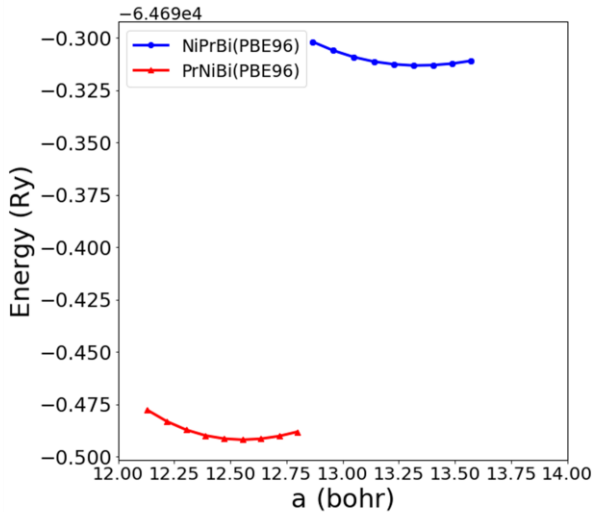
جزئیات روش محاسبه

محاسبات به روش نظریه‌ی تابعی چگالی انجام گرفته‌است که



شکل ۱. (آ) ساختار بلند روی، (ب) ساختار سنگ نمکی و (ج) ساختار نیمه‌هویسلر.

^۶ Semi-Heusler
^۷ Zinc-blende
^۸ Transition metal
^۹ Rare-earth
^{۱۰} Electropositive
^{۱۱} Electronegativity



شکل ۲. نمودار انرژی بر حسب پارامتر شبکه‌ی مکعبی، a ، سلول متعارف برای فاز α (NiPrBi) و فاز β (PrNiBi).

خواص مغناطیسی

در جدول ۱، گشتاورهای مغناطیسی درون کره‌های مافین تین حول هریک از اتم‌ها در دو فاز مورد بررسی، فهرست شده‌اند. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، در فاز β گشتاور مغناطیسی کل سلول واحد اولیه، بزرگتر از فاز α است. گشتاور مغناطیسی اتم پروسدیمیوم در هر دو فاز تقریباً یکسان و برابر با $2\mu_B$ است. اما در فاز α گشتاور مغناطیسی یون نیکل نسبت به فاز β بسیار بزرگتر است که دلیل آن یونی‌تر بودن این یون در فاز α است که سبب جایگزیدگی بیشتر الکترون‌های آن و در نتیجه افزایش گشتاور مغناطیسی داخل کره‌ی مافین تین شده است. همچنین در فاز α تبادل^{۱۹} پادفرمغناطیس قوی‌تری نسبت به فاز β بین اتم‌های نیکل و پروسدیمیوم برقرار است.

بر اساس نظریه‌ی اسلیتر-پاولینگ^{۲۰} [8]، که بر رفتار مغناطیسی بخش عمده‌ای از ترکیبات هویسلر و نیمه هویسلر حکم فرماست، با توجه به اینکه ترکیب مورد نظر دارای 20 الکترون است، می‌توان گشتاور مغناطیسی سلول واحد را بر اساس رابطه‌ی

$$M_t = Z_t - 18 \quad (3)$$

برابر با $2\mu_B$ محاسبه نمود که این مقدار با نتیجه‌ی بدست آمده برای فاز β همخوانی دارد. با توجه به این نکته که رفتار اسلیتر-پاولینگ در خصوص سامانه‌های مغناطیسی سیار صادق است، معلوم می‌شود که در فاز مذکور طبیعت رفتار

که در آن E و B به ترتیب میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی و ∇T گرادیان دما هستند و تانسور ترابرد شامل تانسورهای رسانندگی تعمیم یافته و سرعت موثر، $\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu)$ ، $\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu)$ و $v_{\alpha\beta}(T; \mu)$ ، براساس تابع توزیع غیر تعادلی به دست آمده از معادله‌ی بولتزمن، با در نظر گرفتن زمان واهلش ثابت τ ، محاسبه می‌شوند. در این تقریب برای معادله‌ی شبه کلاسیک بولتزمن داریم:

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \cdot \vec{F} + \frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f-f_0}{\tau} \quad (2)$$

که در آن f تابع توزیع غیر تعادلی، f_0 تابع توزیع تعادلی، v سرعت، F نیروی وارد بر الکترون‌ها و $\hbar k$ تکانه‌ی بلوری الکترون است. براین اساس می‌توان ضریب سیبک یا توان ترموالکتریک مطلق را به صورت زیر تعریف نمود:

$$S(T) = \frac{\frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \frac{\sigma'(\mu)}{\sigma(\mu)}}{-e} \quad (3)$$

که در آن $\sigma'(\mu)$ ، مشتق σ نسبت به انرژی، در انرژی فرمی، k_B و ϵ_{Fermi} ثابت بولتزمن است. همچنین برای ضریب مزیت ترموالکتریک^{۱۷} که کارایی یک ماده‌ی ترموالکتریک را بیان می‌کند، داریم:

$$zT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (4)$$

که در آن k هدایت گرمایی سامانه است. صورت رابطه‌ی (4) را فاکتور توانی می‌نامند.

خواص ساختاری

در شکل ۲ نمودارهای انرژی بر حسب پارامتر شبکه‌ی سلول واحد متعارف برای فازهای α و β ترسیم شده است. مشخص است که فاز β در حالت پایه، دارای انرژی به مقدار 0.27 eV پایین‌تر بوده و فاز پایدارتر سامانه است. با در نظر گرفتن انرژی آزاد گیبز^{۱۸} دو ساختار، جهت گذار فاز از فاز β به α به فشار هیدروستاتیکی برابر با 2.94 GPa نیاز است. همچنین از شکل مشخص است که در فاز β ، ثابت‌های شبکه برای سلول واحد متعارف مکعبی برابر با 6.64 Å است که نسبت به ثابت‌های شبکه‌ی فاز α که برابر 7.05 Å است کوچک‌تر است. دلیل این رفتار این است که در فاز β ، اتم‌های با بیشترین اختلاف الکترون‌دوستی در همسایگی‌های اول یکدیگر قرار می‌گیرند و طول پیوندها نسبت به فاز α کوتاه‌تر است.

^{۱۹} Exchange
^{۲۰} Slater-Pauling

^{۱۷} Thermoelectric figure of merit
^{۱۸} Gibbs free energy

حالت‌های رسانش به انرژی فرمی نزدیک‌تر هستند. در نتیجه این ترکیب یک نیم فلز است که می‌تواند در کاربردهایی که نیاز به جریان قطبیده‌ی اسپینی الکترونی است مورد استفاده قرار گیرد.

همچنین الکترون‌های کانال اسپین اقلیت در خواص تراپردی این سامانه سهم ناچیزی خواهند داشت. سهم غالب در چگالی حالت‌ها در نزدیکی سطح فرمی متعلق به اوربیتال‌های f اتم پروسدیموم و d اتم نیکل است. منشا گاف به دست آمده مربوط به آمیختگی‌های پیوندی و پادپیوندی حالت‌های e_g و t_{2g} اوربیتال‌های d اتم نیکل با اوربیتال‌های f اتم‌های مجاور پروسدیموم است. در کانال اسپین اکثریت مشاهده می‌شود که حالت‌های f اتم پروسدیموم به سطح فرمی میخ کوبی شده‌اند که به دلیل جایگزیدگی بالای اوربیتال‌های مذکور است. برای فاز α ترکیب رفتار تمام فلزی از خود نشان می‌دهد که در این جا بدلیل مورد علاقه نبودن این فاز به جزئیات آن نمی‌پردازیم.

در شکل ۴، ساختار نواری این ترکیب برای هر دو کانال اسپین اکثریت و اسپین اقلیت در طول مسیرهای پرتقارن در منطقه بریلوین ترسیم شده است. در این شکل ضخامت‌های خطوط نشان دهنده‌ی میزان سهم نوارها از اوربیتال‌های f اتم پروسدیموم است. در کانال اسپین اکثریت مشاهده می‌شود که این حالت‌های f بر روی سطح فرمی نوارهایی باریک تشکیل داده‌اند. حضور این نوارهای باریک جایگزیده، متناظر با جرم موثر نواری بسیار بزرگ در محدوده‌ی بیشینه‌ی نوار ظرفیت، یک عامل بسیار مهم برای بهبود کارایی مواد ترموالکتریک است. زیرا جرم موثر نواری کم منجر به کاهش ضریب سیبک می‌شود. به عبارت دیگر میزان تحرک حامل‌ها را می‌توان

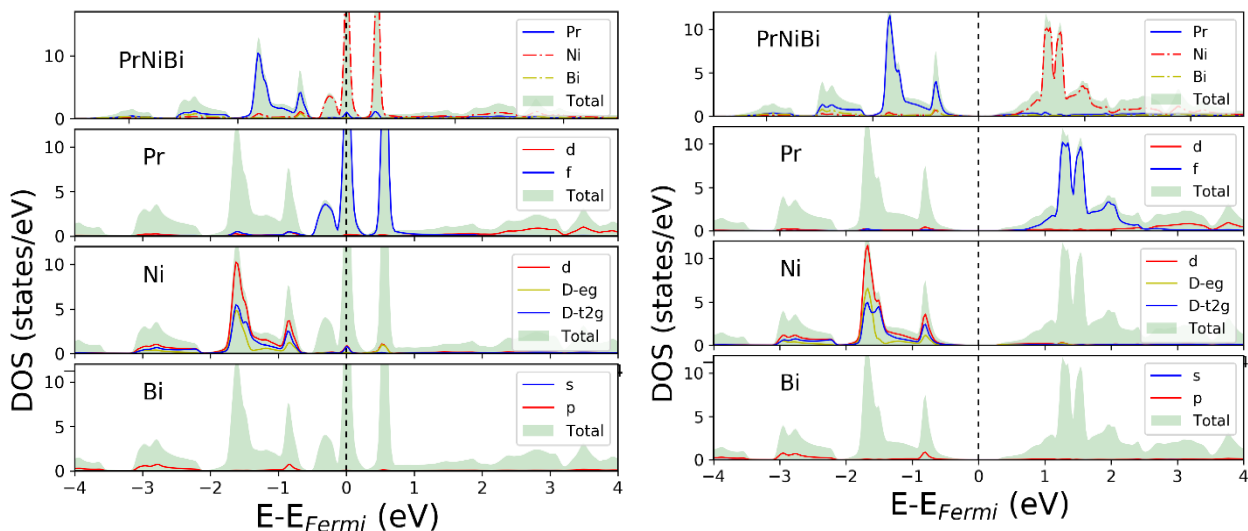
جدول ۱. گشتاور های مغناطیسی کل و اتمی برای دو فاز α و β ترکیب PrNiBi.

فاز	گشتاور مغناطیسی کل (μ_B)	گشتاور مغناطیسی Pr (μ_B)	گشتاور مغناطیسی Ni (μ_B)
α	۱.۵	۱.۹۹	-۰.۵
β	۲	۲.۰۲	-۰.۱۱

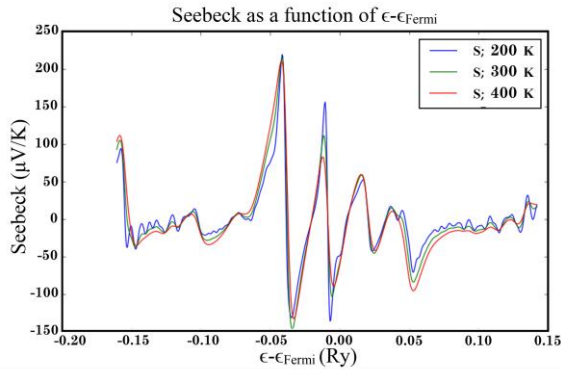
مغناطیسی بیشتر از نوع سیار است و این نکته از کمتر جایگزیده بودن الکترون‌های لایه‌ی d نیکل، که خود از کوچک‌تر بودن گشتاور مغناطیسی نیکل آشکارست، قابل استنتاج است. در مجموع مشخص می‌شود که ترکیب در حالت پایه در فاز فرومغناطیس با منشاء مغناطیسی اتم‌های Pr است. بر اساس یک بررسی تجربی پیشنهاد شده‌است که گشتاور مغناطیسی اتم‌های Pr برابر با $4\mu_B$ است [14] که به نظر می‌رسد برای رسیدن به این عدد با رهیافت نظری، لازم است که برهمکنش‌های تک سایتی کولنی بر بروی اوربیتال‌های f اتم Pr در نظر گرفته شوند [15].

ساختار الکترونی

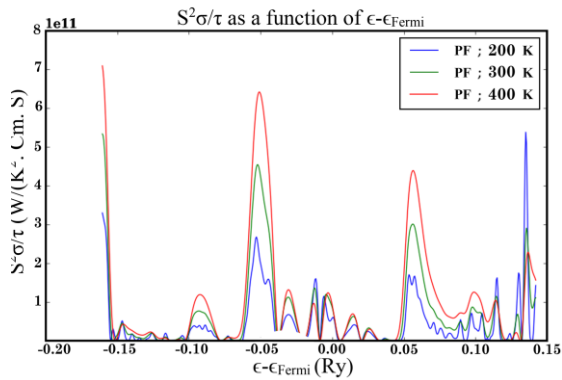
در شکل ۳ نمودارهای چگالی حالت‌های الکترونی برای فاز β ، در دو کانال اسپینی ترسیم شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، در کانال اسپین اکثریت، ترکیب فلزی است ولی در کانال اسپین اقلیت یک گاف انرژی دیده می‌شود که بزرگی آن برابر 0.351eV است. با توجه به رقابت با کانال اسپین اکثریت در پر شدن نوارهای انرژی، موقعیت این گاف انرژی به گونه‌ای است که حالت‌های ظرفیت نسبت به



شکل ۳. نمودار چگالی حالت‌ها برای آلیاژ نیمه هویسلر PrNiBi، برای کانال اسپین اکثریت (سمت چپ) و کانال اسپین اقلیت (سمت راست). از بالا به پایین در هر شکل چگالی حالت‌های کل و چگالی تصویر شده حالت‌های اتمی به ترتیب برای اتم‌های Pr، Ni و Bi رسم شده‌اند.



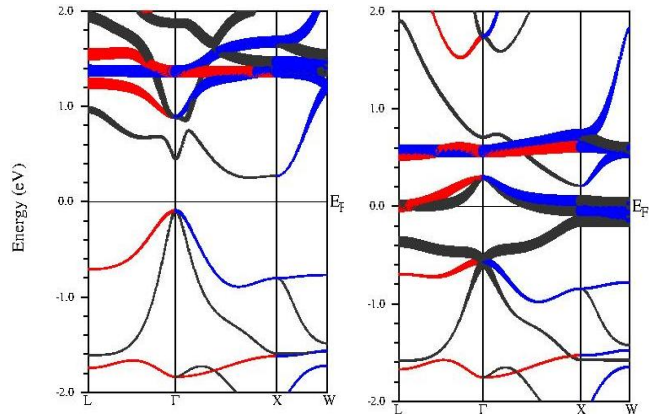
شکل ۵. نمودار ضریب سبیک ترکیب کپه‌ای PrNiBi برای دماهای 200، 300 و 400 کلوین و پتانسیل‌های شیمیایی مختلف.



شکل ۶. نمودار فاکتور توانی ترکیب کپه‌ای PrNiBi برای دماهای 200، 300 و 400 کلوین و پتانسیل‌های شیمیایی مختلف.

تکانه‌ی زمان واهلش می‌تواند تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر فاکتور توانی و ضریب سبیک داشته باشند. ولی در ترکیبات با ساختار الکترونی پیچیده، مانند ترکیب مورد مطالعه، محاسبه‌ی ابتدا به ساکن این وابستگی‌ها عملاً غیر ممکن است و مدل‌های فراهم شده برای سیستم‌های متعارف، قابل بکارگیری نیستند. لذا در این مطالعه و براساس تقریب زمان واهلش ثابت، خواص ترموالکتریک، یعنی ضریب سبیک و فاکتور توانی، مستقل از زمان پراکندگی به دست می‌آیند. اگر بتوانیم توان ترموالکتریک محاسبه شده را با یک رسانندگی الکتریکی بالا و رسانندگی گرمایی پایین به طور همزمان ترکیب کنیم، این ساختار می‌تواند یک عملکرد ترموالکتریک بالا در حد ادوات ترموالکتریک که به صورت تجاری استفاده می‌شوند از خود بروز دهد.

ضریب سبیک و فاکتور توانی برای دماهای 200، 300 و 400 کلوین برای محاسبه شده‌اند. با توجه به شکل ۵، که نمودار ضریب سبیک را در کانال اسپین اکثریت در دماهای مختلف



شکل ۴. نمودار ساختار نواری ترکیب PrNiBi مشخصه‌یابی شده برای حالت‌های $Pr\uparrow$ در کانال اسپین اکثریت (سمت راست) و اسپین اقلیت (سمت چپ).

براساس پهنای نوار مشخص کرد؛ هر چه پهنای نوار کمتر باشد تحرک پایین‌تر است در نتیجه جرم موثر بیشتر می‌شود که باعث افزایش ضریب سبیک می‌شود. همچنین وجود تبهگنی نواری همراه با تراکم حالت‌های الکترونی در انرژی‌های بالای خمینه‌ی نوارهای ظرفیت، در انرژی‌های حدود -6eV ، و یا در مجاورت تراز فرمی، باعث افزایش ضریب سبیک می‌شود.

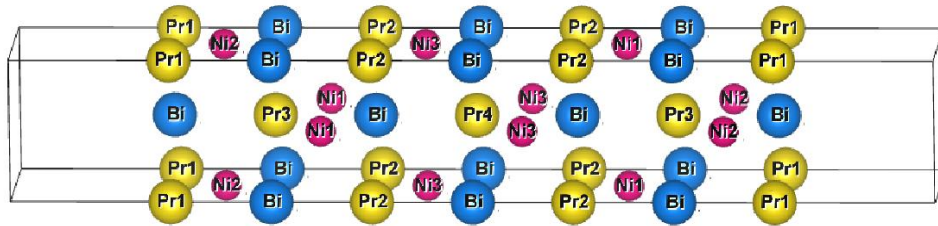
واضح است که در کانال اسپین اکثریت، نوار ظرفیت سطح فرمی را قطع کرده است که منشاء ماهیت فلزی سامانه در این کانال اسپینی است. در کانال اسپین اقلیت رفتار نیمه هادی با گاف در سطح فرمی مشاهده می‌شود که این گاف یک گاف غیرمستقیم است. بدین ترتیب محاسبات ساختار نواری حالت پایه‌ی نیم‌فلزی برای این ترکیب نشان می‌دهد.

مطالعه‌ی دیگری نشان داده است که اعمال پارامتر هابارد^{۲۱} از طریق در نظر گرفتن برهمکنش تک سایتی هابارد باعث کاهش تراکم حالت‌ها در سطح فرمی شده و سامانه رفتار فلزی از خود نشان می‌دهد. با افزایش مقدار پتانسیل تک سایتی هابارد، همچنین یک گذار فاز به حالت غیربدیهی توپولوژیک رخ می‌دهد [7].

خواص ترموالکتریک

برای بررسی پاسخ ترموالکتریک در ساختار کپه‌ای و نیز در فیلم‌های نازک ترکیب PrNiBi، از رهیافت نیمه‌کلاسیک بولتزمان، و به ضرورت در تقریب زمان واهلش ثابت، استفاده کرده‌ایم. ذکر این نکته لازم است که وابستگی‌های بسامد و

^{۲۱} Hubbard



شکل ۷. ابرسلول شامل سه سلول متعارف مکعبی، مورد استفاده قرار گرفته برای شبیه سازی لایه‌ی نازک.

بهره‌ی ادوات ترموالکتریک در یک ماده‌ی داده شده را می‌توان به وسیله‌ی ضریب مزیت zT که یک پارامتر بدون بعد است ارزیابی کرد. مقادیر بالای zT به ازای ضریب سبیک و رسانندگی الکتریکی بالا و مقادیر هدایت گرمایی پایین به دست می‌آید. در سامانه‌های معمولی ضریب سبیک، رسانندگی الکتریکی و هدایت گرمایی وابسته به یکدیگر هستند. زمانی که یکی از این‌ها را بخواهیم بهینه کنیم معمولاً اثرات نامطلوب بر روی پارامترهای دیگر می‌گذارد. مخصوصاً مقادیر بزرگ ضریب سبیک وقتی اتفاق می‌افتد که رسانندگی الکتریکی کوچک است. پیش‌گویی‌های نظری پیشنهاد می‌کنند که ضریب مزیت توسط مهندسی در سامانه‌های نانو ساختار می‌تواند بهبود داده شود [12]. مثلاً برای این که توان گرمایی یا ضریب سبیک را با رسانندگی الکتریکی غیر مرتبط کنیم استفاده از نانو ساختارها پیشنهاد می‌شوند. همچنین استفاده از نانو ساختارها یکی از رهیافت‌های ممکن برای بهینه کردن بزرگی کمیت‌هایی از جمله هدایت گرمایی شبکه است، که در zT موثر هستند. به همین دلیل خواص تراپردی در فیلم‌های نازک ترکیب PrNiBi به منظور بهبود عملکرد ترموالکتریک مورد بررسی قرار گرفت.

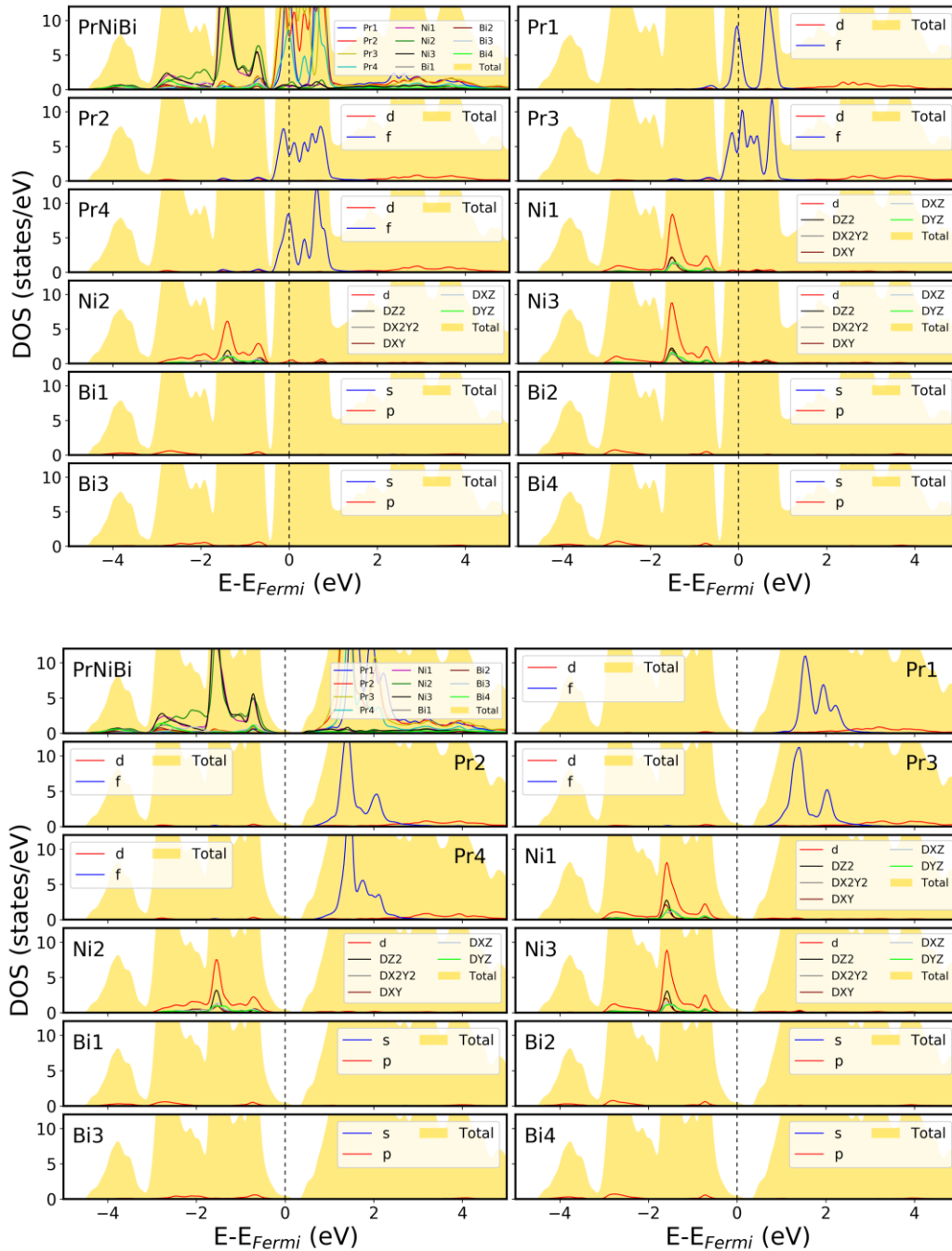
برای بررسی نانو لایه یا فیلم نازک از رهیافت ابرسلول استفاده می‌کنیم. شکل ۷، ساختار بلوری ابرسلول مورد مطالعه قرار گرفته برای شبیه سازی را نشان می‌دهد که متشکل از سه سلول واحد متعارف مکعبی متوالی در جهت [001] بلوری، شامل 13 لایه‌ی اتمی با ضخامت 19.92 \AA است. این تعداد لایه‌ها به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که اثرات سطحی در عمق لایه‌ی نازک کاملاً از بین رفته باشد. در شکل ۸، چگالی حالت‌های کل و تک‌تک اتم‌ها برای این لایه‌ی نازک ترسیم شده است. از شکل مشخص است که اتم‌هایی که در عمق بیشتر لایه‌ی نازک قرار دارند ساختار الکترونی شبیه‌تری به سامانه‌ی کپه‌ای از خود نشان می‌دهند. با توجه به شکستن تقارن انتقالی در راستای عمود بر لایه‌ی نازک، اصولاً ساختار الکترونی اتم‌هایی که در موقعیت‌های متفاوت نسبت به سطح لایه نازک قرار می‌گیرند متفاوت می‌شود.

در شکل ۸ مشاهده می‌کنیم که در کانال اسپین اکثریت اتم‌های Pr_1 که در سطح لایه‌ی نازک قرار دارند قله‌های

نشان می‌دهد، کاملاً واضح است که قدر مطلق بیشینه‌ی ضریب سبیک برای پتانسیل شیمیایی منفی حدود -0.05 Ry نسبت به پتانسیل شیمیایی تعادلی، دیده می‌شود که مقدار مثبتی دارد. در این پتانسیل شیمیایی با توجه به شکل ۴، کم انرژی‌ترین نوارهای خمینه‌ی حالت‌های f اتم Pr نقش ایفا می‌کنند و با توجه به علامت مثبت، مشخص می‌شود که در پتانسیل مذکور این نوارها حفره‌گون هستند. این موضوع از تقعر رو به پایین دو نوار در آن انرژی نیز، در شکل ۴ قابل استنباط است. همچنین با تطابق دادن شکل ۵ و ۳ می‌توان مشاهده نمود که دیگر مقادیر بزرگ ضریب سبیک، صرف‌نظر از علامت مثبت یا منفی، در نقاط بحرانی چگالی حالت‌های جزئی f اتم Pr رخ می‌دهند. بنابراین ایده‌ی اولیه مبنی بر بهبود عملکرد ترموالکتریک سامانه در اثر وجود یون پروسدیمیوم در ترکیب تایید می‌شود. مقادیر مطلق بیشینه‌ها یا کمینه‌های موضعی ضریب سبیک در پتانسیل‌های شیمیایی منفی نسبت به ناحیه پتانسیل شیمیایی مثبت، عموماً بزرگتر است. همچنین در شکل ۵ مشاهده می‌شود که با افزایش دما شدت قله‌ها کاهش می‌یابند. مقدار ضریب سبیک به دست آمده برای $\mu = \varepsilon - \varepsilon_{\text{Fermi}} = 0$ در دمای 300K برابر $0.58 \times 10^{-4} \text{ V/K}$ است. بررسی‌های ابتدایی نشان می‌دهند که اعمال تصحیح هابارد باعث کاهش مقدار ضریب سبیک می‌شود.

یکی دیگر از نشانگرهای بهبود عملکرد ترموالکتریک ترکیبات، فاکتور توانی است که با مجذور ضریب سبیک نسبت مستقیم دارد. شکل ۶ نمودارهای فاکتور توانی را برای ترکیب PrNiBi در کانال اکثریت در دماهای گوناگون نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل مشخص است حداکثر مقدار فاکتور توانی در نزدیکی سطح فرمی و در دمای 400K است. همچنین بیشینه‌ی مقدار فاکتور توانی در پتانسیل شیمیایی منفی نسبت به حالت بدون بایاس است. از شکل ۶ کاملاً واضح است که مقدار فاکتور توانی با افزایش دما افزایش می‌یابد. مقدار فاکتور توانی محاسبه شده در دمای 300K برابر با $0.0847 \times 10^{12} \text{ W/(cmK}^2\text{S)}$ است.

ساختار نانو لایه PrNiBi



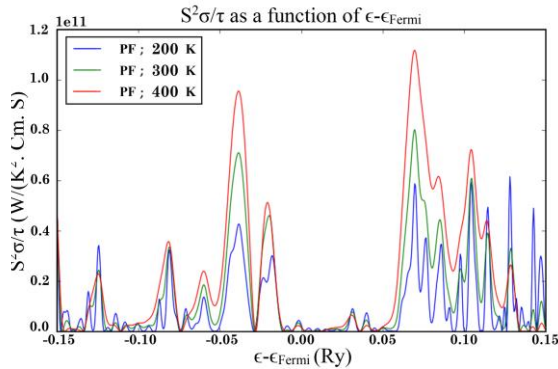
شکل ۸. نمودار چگالی حالت‌های کل و تک‌تک اتم‌ها در ابرسلول لایه‌ی نازک در کانال اسپین اکثریت (بالا) و اسپین اقلیت (پایین)

د اتم نیکل است. با توجه به شکل همچنین مشاهده می‌کنیم که بیشینه‌ی حالت‌های d نیکل کمی پایین‌تر از سطح فرمی قرار گرفته‌است. در نتیجه به دلیل اینکه حالت‌های d نیکل تقریباً پر هستند، نیکل سهم اندکی در گشتاور مغناطیسی کل ترکیب دارد. در کانال اسپین اقلیت نیز حالت‌های f اتم پروسدیموم کمی بالاتر از سطح فرمی در حدود صفر تا 2eV قرار گرفته‌اند. گاف انرژی سامانه نسبت به حالت کپه‌ای آن به

شدیدی در چگالی حالت‌های آنها نزدیک به سطح فرمی دیده می‌شود که مربوط به حالت‌های f آن‌هاست. این قله‌های شدید یکی دقیقاً روی سطح فرمی و بقیه در بازه‌ی در حدود -1eV تا 1eV نسبت به سطح فرمی قرار گرفته‌اند. هر چه از اتم‌های سطحی به سمت اتم‌های داخلی می‌رویم از شدت قله‌ها کاسته شده و به نسبت پهنای آنها عریض‌تر می‌شود. کاملاً واضح است که سهم غالب در چگالی حالت‌ها مربوط به حالت‌های f اتم Pr

پتانسیل‌های شیمیایی مثبت انتقال پیدا کرده است، متفاوت با آنچه در سامانه‌ی کپه‌ای مشاهده شده بود. پس در نتیجه به نظر می‌رسد ساختار لایه‌ی نازک می‌تواند در عمل خواص ترموالکتریک را در ترکیب PrNiBi بهبود ببخشد.

نتیجه گیری

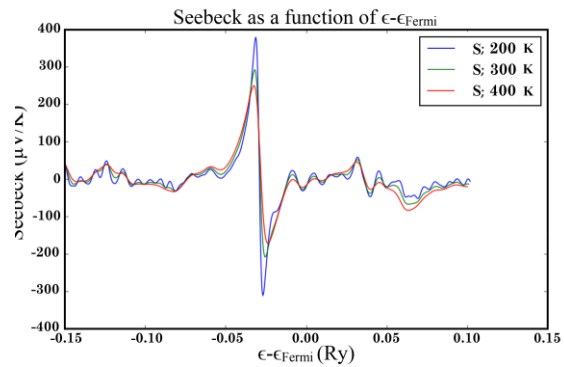


شکل ۱۰. نمودار فاکتور توانی لایه‌ی نازک PrNiBi برای دماهای 200، 300 و 400 کلوین و پتانسیل‌های شیمیایی مختلف.

در این مطالعه ساختار الکترونی، خواص مغناطیسی و تراپردی آلیاژ نیمه هویسلر Pr-Ni-Bi به روش نظریه‌ی تابعی چگالی و رهیافت شبه کلاسیکی بولتزمن مورد مطالعه قرار گرفته است. مطالعات نشان می‌دهد که فاز β فاز پایدار سامانه است. چگالی حالت‌ها و ساختار نواری برای این فاز نشان می‌دهد که ترکیب رفتار نیمه فلزی با گاف 0.351eV در کانال اسپین اقلیت از خود نشان می‌دهد. در نانولایه این گاف به دلیل حالت‌های سطحی بسته می‌شود و سامانه رفتار فلزی از خود بروز می‌دهد، هرچند که تحرک حاملین در حالت‌های سطحی بسیار ناچیز است.

ضریب سیبک و فاکتور توانی برای دماهای مختلف و به ازای پتانسیل‌های شیمیایی مختلف برای سامانه‌ی کپه‌ای و لایه‌ی نازک محاسبه شده‌است. به طور عمومی افزایش دما سبب کاهش ضریب سیبک و افزایش فاکتور توانی می‌شود. نتایج نشان می‌دهند وجود حالت‌های Pr-f سبب به دست آمدن ضریب سیبک بالا در ترکیب می‌شود. همچنین در لایه‌ی نازک، پایین آمدن تحرک حاملین سبب می‌شود که در مجموع ضریب سیبک و فاکتور توانی بهبود یابند.

دلیل این‌که چگالی حالت‌های کل، سطح فرمی را قطع می‌کند بسته می‌شود که یک گذار از حالت نیمه فلزی به فلزی در اثر محدودیت کوانتمی رخ داده است، که مطلوب نیست. چرا که در کاربردهای اسپین‌ترونیک که معمولا لایه‌های نازک در طراحی ادوات به کار برده می‌شوند، این ویژگی مهم از دست



شکل ۹. نمودار ضریب سیبک لایه‌ی نازک PrNiBi برای دماهای 200، 300 و 400 کلوین و پتانسیل‌های شیمیایی مختلف.

می‌رود.

شکل ۹، نمودارهای ضریب سیبک را برای لایه‌ی نازک در نظر گرفته شده، در دماهای مختلف نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌کنیم که بیشینه‌ی ضریب سیبک در پتانسیل شیمیایی منفی و دارای مقدار است. همچنین بیشترین مقدار ضریب سیبک در دمای 200K است. کاملا آشکار است که مقدار ضریب سیبک با افزایش دما کاهش می‌یابد. مقادیر ضریب سیبک محاسبه شده در فیلم نازک در $\mu=0$ برابر - $0.19 \times 10^{-4} \text{ V/K}$ است. با توجه به پتانسیل شیمیایی مربوط به قله‌ی ضریب سیبک مشاهده می‌شود که حالت‌های الکترونی موثر، همان حالت‌های سامانه‌ی کپه‌ای هستند و تاثیر لایه‌ی نازک تضعیف قله‌های دیگر و افزایش مقدار بیشینه است.

شکل ۱۰، نمودارهای فاکتور توانی محاسبه شده برای لایه‌ی نازک را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. با توجه به نمودارها کاملا آشکار است که حداکثر شدت قله‌ها در پتانسیل شیمیایی مثبت و در دمای 400K است. همچنین مشاهده می‌کنیم که شدت قله‌ها با افزایش دما افزایش می‌یابد. مقدار فاکتور توانی محاسبه شده در $\mu=0$ برابر $0.02 \times 10^{11} \text{ W/(cmK}^2\text{S)}$ است. مقایسه شکل ۹ و ۱۰ نشان می‌دهد که بهبود فاکتور توانی در ساختار لایه‌ی نازک به گونه‌ای بوده است که بیشترین مقدار به

[1] F. Heusler, W. Stark, E. Haupt, Verh. D. P. G. 5 (1903) 220.

- [10] W. Huang, X. Wang, X. Chen, W. Lu, L. Damewood, C. Y. Fong, "Structural and electronic properties of half-Heusler alloy PdMnBi calculated from first principles", *Materials Chemistry and Physics*, 148(1-2) (2014) 32.
- [11] W. Huang, X. Wang, X. Chen, W. Lu, L. Damewood, C. Y. Fong, "Structural and electronic properties of half-Heusler alloys PrXBi (with X=Mn, Fe, Co and Ni) calculated from first principles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377 (2015) 252.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, "WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria (2001) ISBN 3-9501031-1-2.
- [14] G. H. K. Madsen and D. J. Singh, "BoltzTraP, A code for calculating band-structure dependent quantities", *Computer Physics Communications* 175 (2006) 67.
- [15] I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys", *Physical Review B* 66, no. 17 (2002) 174429.
- [16] F. Casper and C. Felser, "Magnetic and Electronic Properties of RENiBi (RE= Pr, Sm, Gd, Tm, Lu) Compounds", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 634, no. 1213 (2008) 2418-2422.
- [2] Heusler F., *Verh. D. P. G.*, 5 (1903) 219.
- [3] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [4] S. Krishnaveni, M. Sundareswari, P. C. Deshmukh, S.R. Valluri, K. Roberts, "Band structure and transport studies of half Heusler compound DyPdBi: An efficient thermoelectric material", *Journal of Materials Research* 31(9), (2016) 1306-1315.
- [5] T. Fang, S. Zheng, T. Zhou, L. Yan, P. Zhang, "Computational prediction of high thermoelectric performance in p-type half-Heusler compounds with low band effective mass", *Physical Chemistry Chemical Physics* 19(6) (2017) 4411.
- [6] M.G. Haase, T. Schmidt, C. G. Richter, H. Block, W. Jeitschko, "Equiatomic Rare Earth (Ln) Transition Metal Antimonides LnTSb (T=Rh, Ir) and Bismuthides LnTb (T=Rh, Ni, Pd, Pt)", *J. Solid State Chem.* 168 (2002) 18.
- [7] F. Casper, C. Felser, "Magnetic and Electronic Properties of RENiBi (RE=Pr, Sm, Gd, Tm, Lu) Compounds", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 634, no.1213 (2008) 2418.
- [8] L. Mikaeilzadeh, A. Tavana, F. Khoeini, "Electronic structure of the PrNiBi half-Heusler system based on the σ GGA+U method", *Scientific Reports* 9 (2019) 20075.
- [9] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser, "Half-Heusler compounds: Novel materials for energy and spintronic applications", *Semiconductor Science and Technology* 27 (2012) 6.