بررسی خواص الکترونی، ترموالکتریکی و فونونی آنتیموان تلوراید با استفاده از محاسبات اصول اولیه

کارگر ، راضیه ؛ رضایی رکن آبادی، محمود؛ قربانی، شعبان رضا

دانشکده علوم پایه دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

آنتیموان تلوراید(Sb_2Te_3) جزء بهترین مواد ترموالکتریک می‌باشد. در این مقاله به محاسبه و بررسی خواص این ماده بر اساس نظریه تابعی چگالی پرداخته می شود. ابتدا خواص الکترونی بررسی و ساختار نواری الکترونی رسم و مقدار گاف انرژی تعیین می گردد. سپس با استفاده از نظریه ترابردی بولتزمن به بررسی خواص ترموالکتریکی از جمله تغییرات ضریب سیبک، رسانندگی الکتریکی، رسانندگی گرمایی الکترونی و عامل توان بر حسب دما پرداخته می شود. در نهایت محاسبات فونونی را انجام داده و نمودار پرکندگی فونونی و مقادیر مربوط به طیف فعال رامان بدست می آید.

First-principles investigation of the electronic, thermoelectric and phonon properties of Sb_2Te_3

Kargar, Razie; Rezaei Rokn Abadi, Mahmood; Ghorbani, Shaban Reza

Department of Physics, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad.

Abstract

Antimony telluride is one of the well known thermoelectric materials. In this paper properties of crystalline Sb_2Te_3 were calculated by the first principles calculation. At the first band structure and band gap were obtained. Then thermal properties such as seabeck coefficient, thermal and electrical conductivity and power factor with respect to temperature were calculated. Finally phonon dispersion and Raman activated modes were obtained.

PACS No: 63,65,71,72

مقدمه

مواد ترموالکتریک دارای پتانسیل بالایی جهت استفاده در مولد برق، پمپاژ گرما و یخچال‌ها می باشند. اگرچه کاربرد عملی این مواد به دلیل پایین بودن کارایی آن ها نسبت به مولدهای با سوخت‌های فسیلی و یخچال‌های کمپرسوری کمتر است ولی به دلیل مزیت هایی که دارند امروزه بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند.

بهره مواد ترموالکتریک توسط کمیت بدون بعد ضریب ارزشی $ZT=\sigma S^2T/K$ نشان داده می‌شود که در آن σ، S و T به ترتیب رسانندگی الکتریکی، ضریب سیبک و دمای مطلق می باشند و K رسانندگی گرمایی بوده که شامل رسانندگی گرمایی الکترون ها و رسانندگی گرمایی فونونی ناشی از نوسانات شبکه می باشد. همچنین σS^2 در این رابطه عامل توان نامیده می‌شود که تنها به خواص الکترونی بستگی دارد[۱].

موادی از قبیل Sb_2Te_3 و Bi_2Te_3 و آلیاژهایی از آن ها به خاطر ضریب سیبک بزرگ، مقاومت الکتریکی پایین و رسانندگی گرمایی پایین، جزء مواد ترموالکتریک خوب شناخته شده می باشند. در اواخر دهه ۱۹۵۰ مقدار ZT حدود یک برای این مواد در دمای

اتاق گزارش شد که این مقدار توسط مطالعات تجربی بدست آمده است[۱].

در این مقاله به بررسی و محاسبه ساختار نواری الکترونی و پراکندگی فونونی Sb_2Te_3 با روش محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد نرم افزاری Quantum ESPRESSO پرداخته می‌شود. علاوه‌بر آن ضرایب ترموالکتریکی از جمله رسانندگی الکتریکی و ضریب سیبک و رسانندگی گرمایی الکترون ها و عامل توان با استفاده از نظریه ترابردی بولتزمن و به وسیله کد BoltzTraP محاسبه می شود.

ساختار بلوری

آنتیموان تلوراید (Sb_2Te_3) پودری تیره رنگ متشکل از عناصر آنتیموان و تلوریم است. ساختار فضایی این ماده متعلق به گروه D_{3d}^5 می باشد. این ماده دارای ساختار شبکه هگزاگونال بوده که نظم ساختاری آن به صورت لایه ای و در امتداد محور z می باشد و از ۱۵ لایه اتمی تشکیل شده است. لایه های آن به ترتیب شامل اتم های Te1-Sb-Te2-Sb-Te1 می باشد که این ۵ لایه تشکیل یک بلوک می‌دهند، بلوک ها توسط نیروهای ضعیف واندروالسی به یکدیگر متصل شده اند که هر سلول واحد شامل ۳ بلوک می باشد. عناصر Te1 و Te2 اشاره به این دارد که عنصر تلوریم در این ساختار با پیوندهای متفاوتی شرکت می کند. پیوند بین عناصر Te1-Te1 از نوع واندروالسی است ، پیوند Sb-Te2 کووالانسی و پیوند Sb-Te1 از نوع یونی–کووالانسی می باشد.

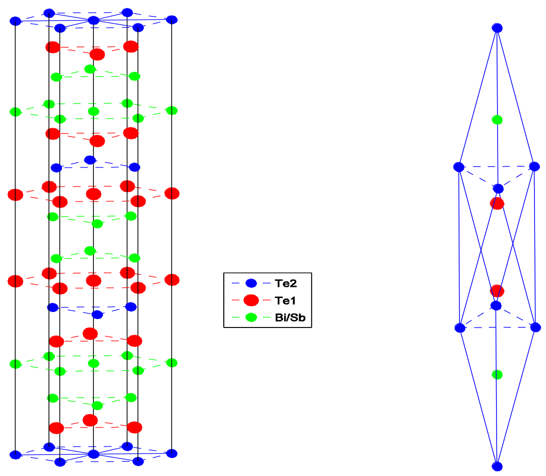
ساختار این ماده اغلب در محاسبات توسط سلول واحد رومبوهدرال با ساختار بلوری trigonal توصیف می شود. در حالت رومبوهدرال سلول واحد اولیه آن شامل ۵ اتم می باشد که در مکان های زیر قرار دارند[۳و۲].

$$Te1= \pm(u,u,u)$$
$$Sb= \pm(v,v,v)$$
$$Te2= (0,0,0)$$

شکل ساختار بلوری این ماده در شکل(۱) نشان داده شده است و پارامترهای مربوط به ساختار هگزاگونال و رومبوهدرال این ماده توسط تعدادی از محققان مطابق جدول(۱) گزارش شده است.

جدول(۱): پارامترهای شبکهSb_2Te_3 [۳و۲]

رومبوهدرال				هگزاگونال	
u	v	θ (درجه)	a($\dot{A}$)	h($\dot{A}$)	a($\dot{A}$)
۰/۲۱۱	۰/۴۰۰	۲۳/۵۲	۱۰/۴۳	۳۰/۳۵	۴/۲۵



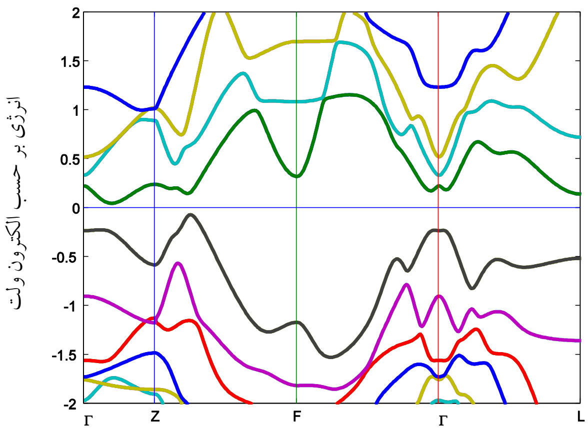
شکل(۱): ساختاربلوریSb_2Te_3 با سلول واحد هگزاگونال و رومبوهدرال

روش محاسبات و نتایج

محاسبات با استفاده از اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی DFT و به وسیله تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) و در کد نرم افزاری Quantum ESPRESSO انجام شد.در این تحقیق از شبه پتانسیل هایی از نوع fully relativistic استفاده شد که شامل محاسبات مربوط به برهمکنش اسپین–مدار نیز می باشد.

سلول واحد اولیه Sb_2Te_3 به صورت رومبوهدرال و با پارامترهای شبکه مطابق با جدول (۱) در نظر گرفته شد. انرژی جنبشی قطع صفحات موجی ۴۰ ریدبرگ معادل eV ۵۴۴ فرض شد. محاسبات خود سازگار با استفاده از نقاط شبکه واورن با ابعاد ۱۱×۱۱×۱۱صورت گرفت. ساختار نواری الکترونی بدست آمده در شکل (۲) نشان داده شده است.

برهمکنش اسپین–مدار در این محاسبات تاثیر بسزایی دارد ، این اثر به دلیل جرم بزرگ عناصر Te و Sb بوده و باعث می‌شود گاف انرژی به مقدار واقعی نزدیکتر شود و تبهگنی ها تا حدودی کاهش می‌یابد. مقدار گاف انرژی بدست آمده با توجه به ساختار نواری الکترونی برابر ۰/۲۳eV می باشد که در توافق خوبی با مقدار تجربی ۰/۲۸eV می‌باشد[۵].



شکل(۲): ساختار نواری الکترونی Sb_2Te_3

برای محاسبه ضرایب ترموالکتریکی از نظریه ترابردی بولتزمن در تقریب زمان واهلش و کد BoltzTraP استفاده شد. خواص ترابردی بر اساس روابط (۱) تا (۳) محاسبه گردید[۴].

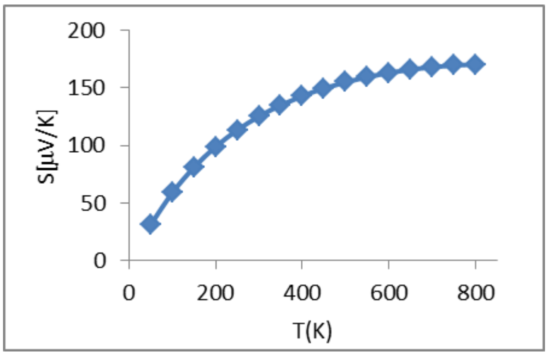
$$\sigma = \frac{ne^2\tau(E_f)}{m} \qquad (۱)$$

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2}{3e}\frac{\partial}{\partial E}\ln\left[E^{1/2}\tau(E)\right]_{E=\mu} \qquad (۲)$$

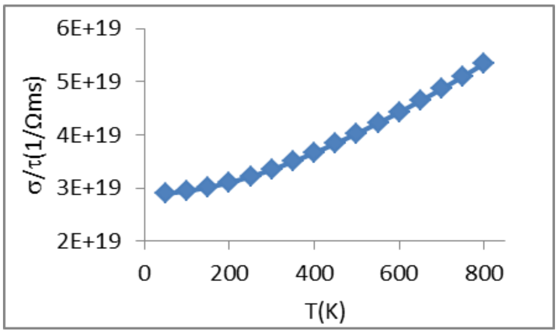
$$K = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}\sigma \qquad (۳)$$

در این روابط n چگالی حامل‌ها، τ زمان واهلش الکترون، E انرژی الکترون ها ، k_B ثابت بولتزمن است. K نشان دهنده رسانندگی گرمایی الکترونی است.با بدست آوردن ساختار انرژی الکترونی از نظریه تابعی چگالی و قرار دادن آن در روابط بالا ضرایب ترموالکتریکی بدست می‌آید.

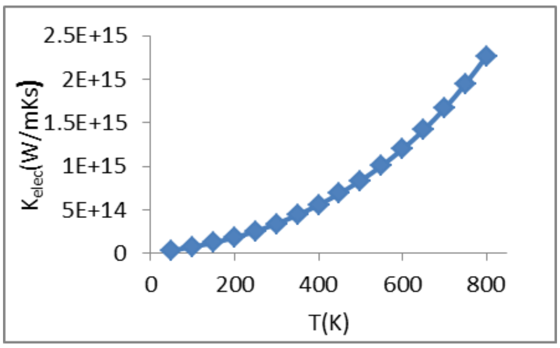
علامت چگالی حامل‌های بدست آمده نشان می دهد که Sb_2Te_3 دارای رفتار نیم رسانای نوع P می باشد. ضرایب ترابردی بدست آمده و همچنین عامل توان σS^2 در شکل‌های (۳) و (۴) و (۵) و (۶) نشان داده شده اند. ضریب سیبک بدست آمده مثبت بوده که نشان دهنده رفتار نیم‌رسانای نوع p است و در دمای ۳۰۰ کلوین مقدار آن برابر ۱۲۵ μV/K می‌باشد. همچنین در نمودارها مشاهده می شود، مقدار رسانندگی الکتریکی و رسانندگی گرمایی الکترونی با افزایش دما افزایش می یابد که در توافق با رفتار نیم‌رسانااها می باشد. نمودار عامل توان بر حسب دما در دمای ۳۰۰ کلوین دارای مقدار (W/K^2m) $۵/۲۶\times۱۰^{-۳}$ می‌باشد (مقدار τ برابر $۱۰^{-۱۴}$ ثانیه قرار داده شده است).



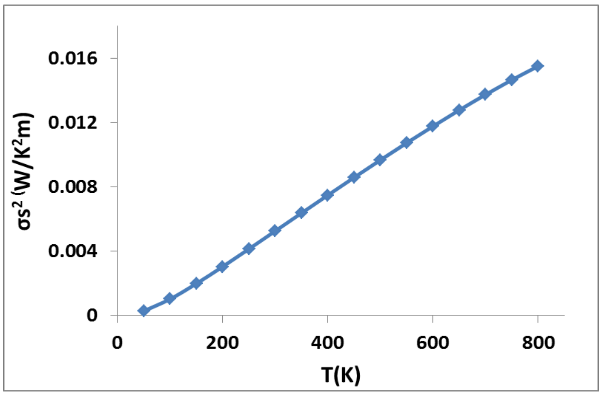
شکل(۳): تغییرات ضریب سیبک Sb_2Te_3 نسبت به دما



شکل(۴): تغییرات رسانندگی الکتریکی Sb_2Te_3 نسبت به دما



شکل(۵):تغییرات رسانندگی گرمایی الکترونی Sb_2Te_3 نسبت به دما



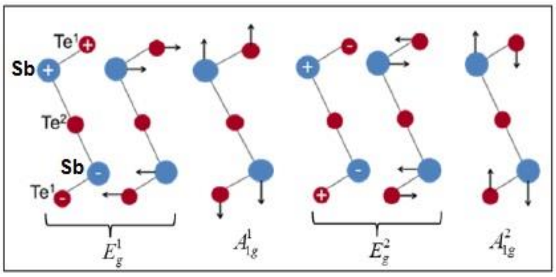
شکل(۶):تغییرات عامل توان Sb_2Te_3 بر حسب دما

چون Sb_2Te_3 دارای ۵ اتم در سلول واحد می باشد، لذا این ماده در کل دارای ۱۵ مد نوسانی است که ۳ مد آن اکوستیکی (یک مد طولی و ۲ مد عرضی) و ۱۲ مد اپتیکی اند (چهار مد طولی و ۸ مد عرضی). از ۱۲ مد اپتیکی ، ۴ مد آن رامان فعال (A_{1g} ۲ و E_g ۲) می باشند.

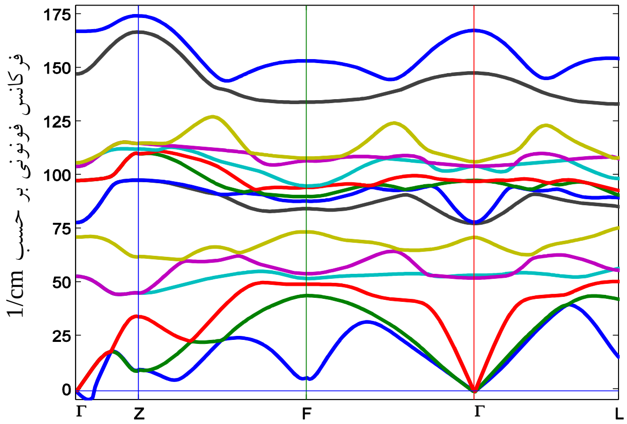
بر طبق دسته بندی فونون ها در نقطه Γ ، نمایش کاهش ناپذیر مربوط به نقاط گروه فضایی D_{3d}^5 به صورت زیر می باشد:

$$\Gamma = 2(A_{1g} + E_g) + 3(E_u + A_{2u})$$

الگوهای جابجایی مربوط به مدهای رامان فعال در نقطه Γ برای این ماده در شکل(۷) نشان داده شده است. مدهای با اندیس g مربوط به طیف رامان فعال و مدهای با اندیس u مربوط به طیف IR فعال می باشند. مدهای A در راستای عمود بر لایه های اتمی نوسان می کنند و مدهای E در امتداد صفحات نوسان دارند. نتایج حاصل از محاسبات فونونی به صورت نمودار پراکندگی در شکل(۸) نشان داده شده است.



شکل(۷): الگوهای جابجایی مدهای رامان فعال در Sb_2Te_3



شکل(۸): نمودار پراکندگی فونونیSb_2Te_3

منحنی پراکندگی فونونی بدست آمده (شکل۸) سه مد اکوستیکی را نشان می دهد که مر بوط به پایین‌ترین فرکانس ها می باشد. این مدها عمدتا مربوط به جابجایی های اتم های Sb بوده و هنگامی است که امواج عمود بر لایه ها منتشر می شود. مدهای اکوستیکی شامل ۲ مد تبهگن E_u و یک مد A_{2u} می‌باشد. مدهای فعال رامان بدست آمده برای Sb_2Te_3 در این محاسبات مطابق جدول(۲) می-باشند.

جدول(۲): مقادیر فرکانس‌های مدهای فعال رامان (بر حسب *1/cm*)

فرکانس فونونی	نتایج محاسبات	نتایج تجربی[۶]
E_g	۵۴	–
A_{1g}	۷۰	۶۹
E_g	۱۰۵	۱۱۲
A_{1g}	۱۶۹	۱۶۵

مراجع

[1] B. Yu. Yavorsky, N. F. Hinsche, I. Mertig and Zahn , *Phys. Rev*. B **84,** 165208 (2011).
[2] B. Qiu. and X.Ruan. , *Phys. Rev*. B **80**, 165203 (2009).
[3] W. Cheng. and S-F. Ren , *Phys. Rev*. B **83**, 094301 (2011).
[4] V. Pacheco, A. Bentien, W. Carrillo-Cabrera, S. Paschen, F. Steglich, Y. Grin, *Phys. Rev*. B **71**, 165205 (2005).
[5] Min Sik Park, Jung-Hwan Song, Julia E. Medvedeva,Miyoung Kim, In Gee Kim, and Arthur J. Freeman , *Phys. Rev*. B **81**, 155211 (2010).
[6] G. C. Sosso, S. Caravati and M. Bernasconi, J. Phys: Condens Matter **21** (2009) 095410.