

Theoretical investigation of the electronic and thermoelectric properties of $Sb_{1-x}A_xNSr_3$, A=P, As, Bi

*Hamdollah Salehi¹, Narghesosadat Mousavinezhad², Peyman Amiri³

1- Associate Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

2- Ph.D. graduate, Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

3- Assistant Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

Citation: Salehi H, Mousavinezhad N, Amiri P. Theoretical investigation of the electronic and thermoelectric properties of $Sb_{1-x}A_xNSr_3$, A=P, As, Bi. Metallurgical Engineering 2021; 24(2): 78-86 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.529203.1319>

doi: <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.529203.1319>

ABSTRACT

In this paper, the electronic and thermoelectric properties of $Sb_{1-x}A_xNSr_3$, A=P, As, and Bi has been investigated. The calculations were done within density functional theory and using pseudo-potential method with plane wave. HSE hybrid functional was used for exchange correlation potential. The electronic results showed that band gap increases by doping P and As atoms and decreases by doping Bi atom. The seebeck coefficient, electrical conductivity and electronic thermal conductivity were calculated in three temperatures of 300, 500 and 700 K. The electrical and electronic thermal conductivity increases with temperature. Seebeck coefficient in the room temperature were obtained higher than that of other temperatures. The maximum Seebeck coefficient of $Sb_{1-x}P_xNSr_3$ was higher than that of others.

Keywords: DFT, $SbNSr_3$, seebeck coefficient, thermal conductivity, electrical conductivity.

Received: 27 April 2021

Accepted: 9 October 2021

■ ■

* *Corresponding Author:*

Hamdollah Salehi, PhD

Address: Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

Tel: +98 (61) 33331044

E-mail: salehi_h@scu.ac.ir

بررسی نظری ویژگی‌های الکترونی و ترموالکتریکی ترکیب $A=P, As, Bi, Sb_{1-x}A_xNSr_3$

*حمدا. صالحی^۱، نرگس السادات موسوی نژاد^۲، پیمان امیری^۳

- ۱- دانشیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.
 ۲- دانشجوی دکتری، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.
 ۳- استادیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

چکیده

در این مقاله ویژگی‌های الکترونی و ترموالکتریکی $Sb_{1-x}A_xNSr_3$ به ازاء P و As و Bi مورد بحث و بررسی قرار گرفت. محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و روش شبه پتانسیل با امواج تخت انجام شد. جهت محاسبات پتانسیل تبدالی-همبستگی از تابعی هیبریدی HSE استفاده شد. نتایج محاسبات الکترونی نشان داد اتم‌های P و As به میزان اندکی گاف نواری را افزایش و اتم Bi آن را کاهش می‌دهد. ویژگی‌های ترموالکتریکی از قبیل ضریب سیبک، رسانندگی الکتریکی و رسانندگی گرمایی در سه دمای ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ کلون محاسبه شدند. رسانندگی الکتریکی ترکیبات آلانیده با افزایش دما، افزایش می‌یابد. رسانندگی گرمایی الکترونی محاسبه شده نشان داد که با افزایش دما رسانندگی گرمایی افزایش می‌یابد. ضریب سیبک برای هر سه ناخالصی، در دمای اتاق مقادیر بیش‌تری نسبت به دیگر دماها داشت. بیشینه ضریب سیبک $Sb_{1-x}P_xNSr_3$ بیش‌تر از دیگر ناخالصی‌ها به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، $SbNSr_3$ ، ضریب سیبک، رسانندگی گرمایی، رسانندگی الکتریکی.

دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۰۷ | پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۱۷

۱. مقدمه

و ترموالکتریکی از خود نشان دادند که به کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف منجر شده است [۱۰].
 نیتريد‌های سه‌تایی با پایه استرانسیوم، $SbNSr_3$ و $BiNSr_3$ ، به لحاظ نظری خواص ترموالکتریکی قابل توجهی از خود نشان داده‌اند که می‌توانند گزینه‌ای برای مولدهای ترموالکتریکی باشند [۱۱]. لزوم طرح راهکارهایی برای بهبود عملکرد مواد و مولدهای ترموالکتریک انکارناپذیر است. یکی از این روش‌ها می‌تواند آرایش ترکیبات با ناخالصی‌های مناسب باشد. افزودن ناخالصی می‌تواند به واسطه تفاوت در شعاع اتم‌های جایگزین شده، نوع پیوندهایی که در بلورها می‌سازند و میزان چگالی حالت اربیتال‌های ظرفیت‌شان، به تغییر در ویژگی‌های فیزیکی مواد منجر شود. بنابراین در برخی موارد می‌توان با افزودن ناخالصی به ماده، باعث بهبود کارایی آن در زمینه‌های مختلف از جمله کاربردهای اپتیکی و ترموالکتریکی شد [۱۳]، [۱۲]. از سوی دیگر ویژگی‌های مواد به‌شدت به خصوصیات الکترونی آن وابسته است و درک دقیق از ساختار نواری مواد برای کاربرد مؤثر آن‌ها از اهمیت بسیاری برخوردار است.

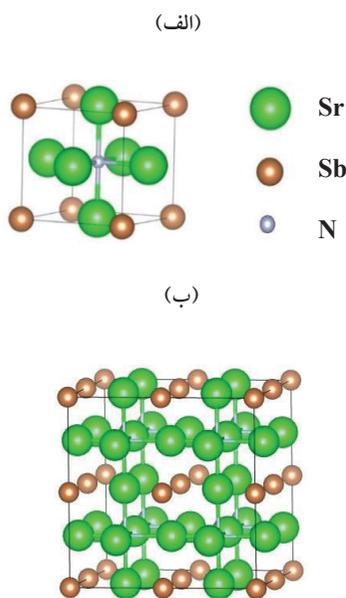
با افزایش جمعیت انسانی، کاهش سوخت‌های فسیلی رو به رشد می‌باشد، در راستای حل بحران انرژی جهان، ترموالکتریک منبعی مناسب برای بازیابی حرارت اتلافی محسوب می‌شود. در حوزه ترموالکتریک، پژوهشگران در جستجوی مواد مناسب برای استفاده در مولدهای ترموالکتریک جهت رسیدن به بازدهی بالا هستند.

مواد ترموالکتریکی مناسب برای داشتن ضریب سیبک بزرگ باید گاف‌های نواری به اندازه کافی بزرگ داشته باشند [۱]، گروهی از پادپرووسکیت‌ها با دارا بودن این ویژگی می‌توانند مفید واقع شوند. ترکیبات پادپرووسکیت با ساختاری مشابه پرووسکیت‌ها، به لحاظ الکترونی معکوس این ترکیبات هستند [۲-۴] که به واسطه ویژگی‌های فیزیکی متنوع‌شان خانواده‌ای از مواد کاربردی را تشکیل داده‌اند [۵-۹]. این ترکیبات ویژگی‌های مختلفی از جمله مغناطیسی، رسانندگی یونی، ابررسانایی، انبساط گرمایی منفی، فوتولومینسانس

* نویسنده مسئول:
 دکتر حمدا صالحی

نشانی: اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه فیزیک.
 تلفن: ۳۳۳۳۱۰۴۴ (۶۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: salehi_h@scu.ac.ir



شکل ۱. ساختار (الف) سلول واحد و (ب) ابرسلول $2 \times 2 \times 2$.

ظرفیت برحسب توابع موج تخت بسط داده می‌شوند. در بررسی‌های قبل مشخص شد که تقریب‌های متداول نظریه تابعی چگالی، تقریب چگالی موضعی (LDA) و شیب تعمیم‌یافته (GGA) نتوانستند توصیف دقیقی از ویژگی‌های الکترونی ترکیب خالص $SbNSr_3$ ارائه دهند و گاف نواری با استفاده از تابعی هیبریدی HSE نزدیک‌ترین مقدار به تجربه محاسبه شد [۱۶-۱۷]. از آن جا که ویژگی‌های مواد به شدت به خصوصیات الکترونی آن وابسته است، به طوری که تفاوت اندک در ساختار الکترونی مواد باعث ایجاد تغییرات بزرگ در این ویژگی‌ها می‌گردد، لذا درک دقیق از ساختار نواری مواد برای کاربرد مؤثر آن‌ها از اهمیت بسیاری برخوردار است. بنابراین محاسبات بررسی اثر ناخالصی با استفاده از تابعی هیبریدی HSE انجام شد. در این بررسی شبه‌پتانسیل‌های نوع بار پایسته [۱۸] مورد استفاده قرار گرفتند. در شبه‌پتانسیل‌های به کار رفته برای اتم‌های آنتیموان، نیتروژن و استرانسیوم به ترتیب الکترون‌های مربوط به اربیتال‌های $5p$ ، $2s$ $2p$ ، $5s$ و $5s$ به عنوان الکترون‌های ظرفیت در نظر گرفته می‌شوند. نقاط بهینه K بر پایه مدل مونخورست-پک [۱۹] به صورت شبکه $6 \times 6 \times 6$ انتخاب شد. انرژی قطع تابع موج $70 Ry$ و معیار همگرایی (Ry) 10^{-5} در نظر گرفته شد. بهینه‌سازی مختصات اتمی اتم‌ها از طریق کمینه‌سازی نیروی کل انجام شد به طوری که نیروی کل اتم‌ها برای هر سه ناخالصی و در همه غلظت‌های مورد مطالعه به کم‌تر از $5 mRy/a.u$ کاهش یافت.

به منظور بررسی و مطالعه ویژگی‌های ترابرد الکترونی، یک مدل میکروسکوپی از فرایند ترابرد مورد نیاز است. نظریه ترابرد بولتزمن امکان توسعه یک مدل میکروسکوپی

در این راستا، اثر افزودن ناخالصی‌های P، As و Bi با غلظت مختلف بر ویژگی‌های الکترونی و ترموالکتریکی پادپرووسکتیت $SbNSr_3$ از قبیل ضریب سیبک، رسانندگی الکتریکی و گرمایی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

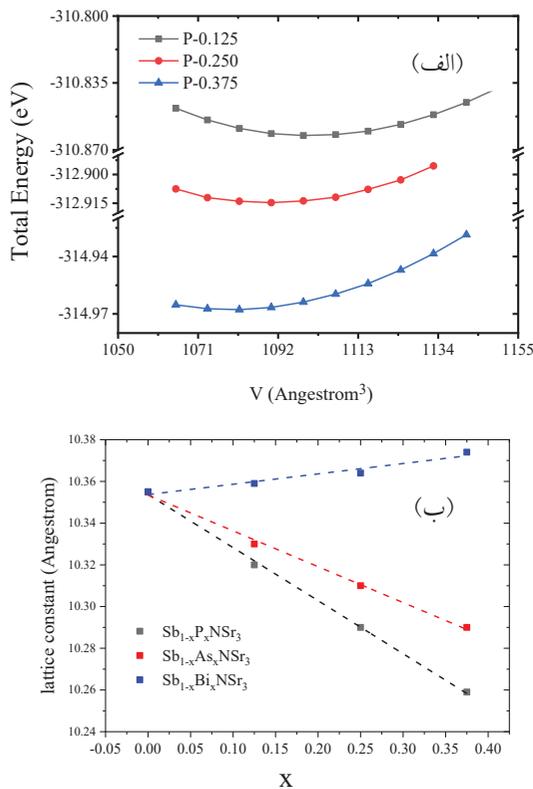
از طرف دیگر پژوهشگران در حوزه مهندسی و علم مواد، رابطه بین ساختار و خواص مواد را به منظور طراحی مواد جدید جهت پاسخگویی به نیازهای روزافزون فناوری مواد مورد بررسی قرار می‌دهند. در این حوزه پژوهشگران با استفاده از روش‌ها و تجهیزات مختلف به شناسایی و بررسی ساختار میکروسکوپی مواد گوناگون می‌پردازند و در گام بعدی خواص مختلف مواد مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرند تا روش‌های تولید مواد جدید یا بهبود خواص مواد قبلی فرا گرفته شود.

علاوه بر این بررسی ویژگی‌های فیزیکی مواد یکی از مباحث مورد نیاز در مهندسی متالورژی است. برای نمونه آشنایی با پیوندهای شیمیایی مختلف، عامل تعیین کننده برای وجود مواد مختلف با خواص بسیار متفاوت نظیر: فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و... است. بررسی ساختار الکترونی و ساختار بلوری فلزات به عنوان ماده اصلی مورد بررسی مهندسی متالورژی مورد نیاز است. لذا با توجه به اهمیت ویژگی‌های فیزیکی مواد در متالورژی، در این کار ویژگی‌های فیزیکی و به ویژه ساختاری و ترموالکتریکی ترکیب $SbNSr_3$ در چارچوب نظریه تابعی چگالی انجام می‌گیرد.

۲. روش تحقیق

ترکیب $SbNSr_3$ ماده‌ای با ساختار مکعبی و گروه فضایی $Pm3m$ است که در شکل (الف) نمایش داده شده است. ساختار بلوری $SbNSr_3$ شامل هشت وجهی‌های NSr_3 است که اتم‌های Sr در رأس و اتم N در مرکز آن قرار دارند. اتم Sb خارج از هشت وجهی قرار می‌گیرد. برای محاسبه و بررسی اثر افزودن ناخالصی با غلظت‌های مختلف، ابرسلول‌هایی با ابعاد $2 \times 2 \times 2$ و شامل ۴۰ اتم بر پایه سلول واحد $SbNSr_3$ ساخته شد. جهت ساخت ابرسلول‌های مورد نیاز، سلول واحد در سه راستای x، y و z دو مرتبه تکرار می‌شود. شکل (الف) و (ب) به ترتیب ساختار سلول واحد و ابرسلول ساخته شده را نشان می‌دهد. در ابرسلول ساخته شده ۸ اتم آنتیموان، ۸ اتم استرانسیوم و ۲۴ اتم استرانسیوم وجود دارد. مقادیر x در ترکیبات $Sb_{1-x}A_xNSr_3$ به صورت 0.125 ، 0.250 ، 0.375 انتخاب شدند که به ترتیب معادل جایگزینی ۱، ۲ و ۳ اتم Sb در ابرسلول توسط اتم ناخالصی A (P، As و Bi) می‌باشند.

محاسبات الکترونی بر اساس اصول اولیه در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) از طریق روش شبه‌پتانسیل و با استفاده از نرم افزار محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام گرفته است [۱۴-۱۵]. در روش شبه‌پتانسیل توابع موج الکترون‌های



شکل ۲. نمودار (الف) انرژی کل برحسب حجم ترکیب آلاییده با اتم P و (ب) ثابت شبکه تعادلی ترکیبات آلاییده برحسب غلظت ناخالصی.

انرژی صفر منطبق و ساختار نواری برای محدوده انرژی ۴- تا ۳ الکترون ولت رسم شده است. ساختار کلی نوارهای انرژی در هر سه تقریب یکسان و تنها تفاوت آن‌ها در گاف نواری محاسبه شده می‌باشد. گاف نواری با تقریب‌های LDA، GGA و تابعی HSE به ترتیب ۰٫۱۶۳، ۰٫۳۲ و ۱٫۱۷ الکترون‌ولت به دست آمد. گاف نواری محاسبه شده با تقریب‌های LDA، GGA در توافق با نتایج نظری دیگران با این تقریب‌ها بود [۲۴، ۱۱]. رانی و همکاران گاف نواری را با تقریب MBJ برابر با ۰٫۹۶ الکترون‌ولت به دست آوردند [۲۵] که در محاسبات ما با استفاده از تابعی HSE در توافق بهتری با مقدار تجربی (۱٫۱۵ eV) به دست آمد [۲۶]. بنابراین محاسبات بررسی اثر ناخالصی با تابعی هیبریدی HSE انجام شدند.

ساختار نواری ترکیبات Sb_{1-x}A_xNSr₃ به ازاء A=P, As, Bi برای سه غلظت ناخالصی ۰٫۱۲۵، ۰٫۲۵۰ و ۰٫۳۷۵ در شکل (۴) نشان داده شده است. در مورد هر سه اتم ناخالصی و برای همه غلظت‌ها، به طور مشابه با ترکیب خالص [۱۶-۱۷]، گاف نواری مستقیم در نقطه گاما مشاهده شد. همچنین نتایج نشان داد افزودن اتم‌های ناخالصی P و As به افزایش گاف نواری منجر شده و با افزایش درصد ناخالصی گاف نواری بازتر می‌شود. افزودن ناخالصی Bi در غلظت ۰٫۱۲۵ مقدار بسیار کمی گاف نواری را نسبت به ترکیب خالص افزایش داده و

را برای کمیت‌های ماکروسکوپی مثل ضریب رسانندگی می‌دهد [۲۰]. ویژگی‌های ترموالکتریک از قبیل ضریب سیبک، رسانندگی الکتریکی و رسانندگی گرمایی با استفاده از کد بولتزترپ محاسبه شدند. این کد بر پایه نظریه نیمه کلاسیک بولتزمن با تقریب زمان واهلش ثابت است [۱۱، ۲۱]. تانسور ضرایب ترابرد رسانندگی الکتریکی، ضریب سیبک و رسانندگی گرمایی ناشی از سهم الکترون‌ها به ترتیب از روابط زیر به دست می‌آیند [۲۱].

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[-\frac{\partial f_0(T, \epsilon, \mu)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon. \quad (1)$$

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \times \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_0(T, \epsilon, \mu)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon. \quad (2)$$

$$\kappa_{el, \alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_0(T, \epsilon, \mu)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon, \quad (3)$$

که

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} e^2 \tau_{i,k} v_{\alpha}(i, \vec{k}) v_{\beta}(i, \vec{k}) \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_{i,k})}{\delta \epsilon}. \quad (4)$$

در این روابط α و β اندیس‌های تانسور، e بار الکترون، Ω حجم سلول واحد، $v_{\alpha}(i, \vec{k})$ یک مؤلفه سرعت گروه و τ زمان واهلش می‌باشد.

۳. نتایج و بحث

ویژگی‌های ساختاری

حجم و در نتیجه ثابت شبکه تعادلی ترکیب خالص و نیز ترکیبات آلاییده از طریق برازش نمودار انرژی برحسب حجم با معادله مورناگون [۲۲] محاسبه شدند. به‌عنوان نمونه نمودار انرژی کل برحسب حجم تعادلی برای ترکیب Sb_{1-x}P_xNSr₃ در هر سه غلظت مورد مطالعه در شکل (۲الف) نشان داده شده است. شکل (۲ب) ثابت شبکه تعادلی را برحسب غلظت نمایش می‌دهد. مشاهده می‌شود افزودن ناخالصی‌های P و As به کاهش ثابت شبکه تعادلی منجر شده است که به دلیل شعاع اتمی کم‌تر P و As نسبت به اتم Sb می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود افزودن اتم Bi به واسطه شعاع اتمی بیش‌تر باعث افزایش ثابت شبکه می‌شود. همان‌گونه که از شکل (۲ب) مشاهده می‌شود، ثابت شبکه برحسب غلظت ناخالصی تقریباً به صورت خطی تغییر می‌کند که با قانون وگارد در توافق می‌باشد [۲۳].

ویژگی‌های الکترونی

ویژگی‌های ترموالکتریک به خواص الکترونی و نیز گاف نواری دقیق مواد وابسته هستند. ساختار نواری ترکیب خالص SbNSr₃ با تقریب‌های LDA، GGA و نیز تابعی هیبریدی HSE محاسبه و در شکل (۳) نشان داده شده است. انرژی فرمی بر



شکل ۳. نمودار ساختار نواری ترکیب $SbNSr_3$ با تقریب‌های LDA، GGA و تابعی HSE.

با افزایش غلظت ناخالصی، اندازه گاف نواری کاهش می‌یابد. نتایج به دست آمده در توافق با محاسبات رانی و همکاران می‌باشد که گاف نواری ترکیبات $PNSr_3$ ، $AsNSr_3$ ، $SbNSr_3$ و $BiNSr_3$ با افزایش عدد اتمی کاهش پیدا می‌کند [۲۵].

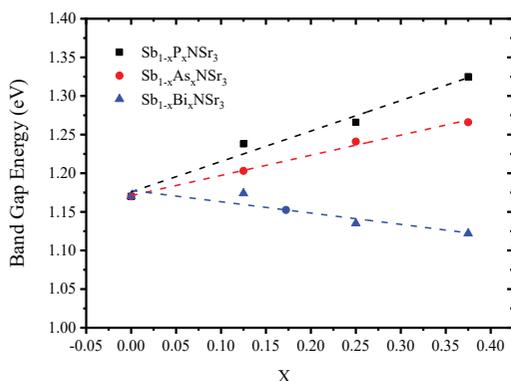
انرژی گاف نواری محاسبه شده با تابعی HSE برای اتم‌های ناخالصی P، As، Bi با غلظت‌های مختلف ۰٫۱۲۵، ۰٫۲۵۰ و ۰٫۳۷۵ در جدول (۱) آورده و با انرژی گاف نواری تجربی و نظری $SbNSr_3$ مقایسه شده است. مشاهده می‌شود اگرچه اختلاف انرژی گاف نواری اندک است بزرگ‌ترین گاف نواری مربوط به آلایش با اتم P و کم‌ترین آن مربوط به اتم Bi می‌باشد.

جدول ۱. انرژی گاف نواری (eV) محاسبه شده ترکیب خالص و آلاینده با اتم‌های P، As و Bi با استفاده از تابعی HSE.

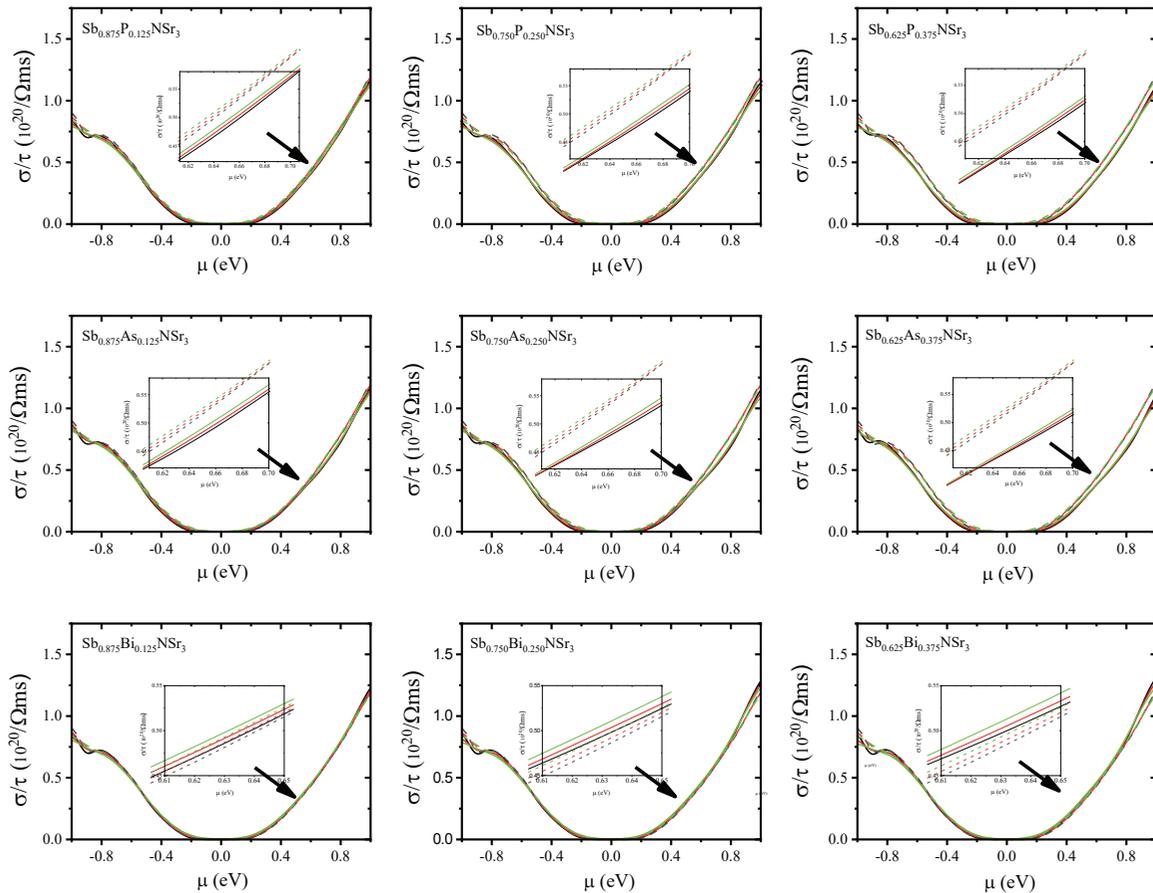
غلظت ناخالصی			
عنصر	۰٫۱۲۵	۰٫۲۵۰	۰٫۳۷۵
p	۱٫۲۳۸	۱٫۲۶۶	۱٫۳۲۵
As	۱٫۲۰۳	۱٫۲۴۱	۱٫۲۶۶
Bi	۱٫۱۷۴	۱٫۱۳۵	۱٫۱۲۲
کار حاضر	۱٫۱۷		
Pure	کار دیگران $۰٫۳۱^a$ ، $۰٫۵۵^b$ ، $۰٫۵۱^c$ ، $۰٫۷۸^c$ ، $۰٫۹۶^e$ ، $۱٫۱۵^d$		
	a [۲۴]	b [۲۷]	c [۲۸]
	d [۲۶]	e [۲۵]	

گاف نواری ترکیبات آلاینده برحسب غلظت ناخالصی در شکل (۵) نشان داده شده است. همان‌گونه مشاهده می‌شود اندازه گاف نواری با غلظت ناخالصی تقریباً به صورت خطی تغییر می‌کند که در توافق با قانون وگارد می‌باشد.

شکل ۴. ساختار نواری ترکیبات $Sb_{1-x}A_xNSr_3$ به ازاء A=P, As, Bi و برای سه سطح ناخالصی ۰٫۱۲۵، ۰٫۲۵۰ و ۰٫۳۷۵.



شکل ۵. نمودار گاف نواری برحسب ترکیبات آلاینده غلظت ناخالصی.



شکل ۶. نمودار رسانندگی الکتریکی در واحد زمان واهلش $Sb_{1-x}A_xNSr_3$ به ازاء $A=P, As, Bi$ برای غلظت‌های ۰/۱۲۵، ۰/۲۵۰ و ۰/۳۷۵. رنگ‌های مشکی، قرمز و سبز به ترتیب بیانگر دماهای ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ کلوین هستند. خطوط پر و خط چین به ترتیب نشان‌دهنده ترکیب آلاییده و خالص می‌باشد.

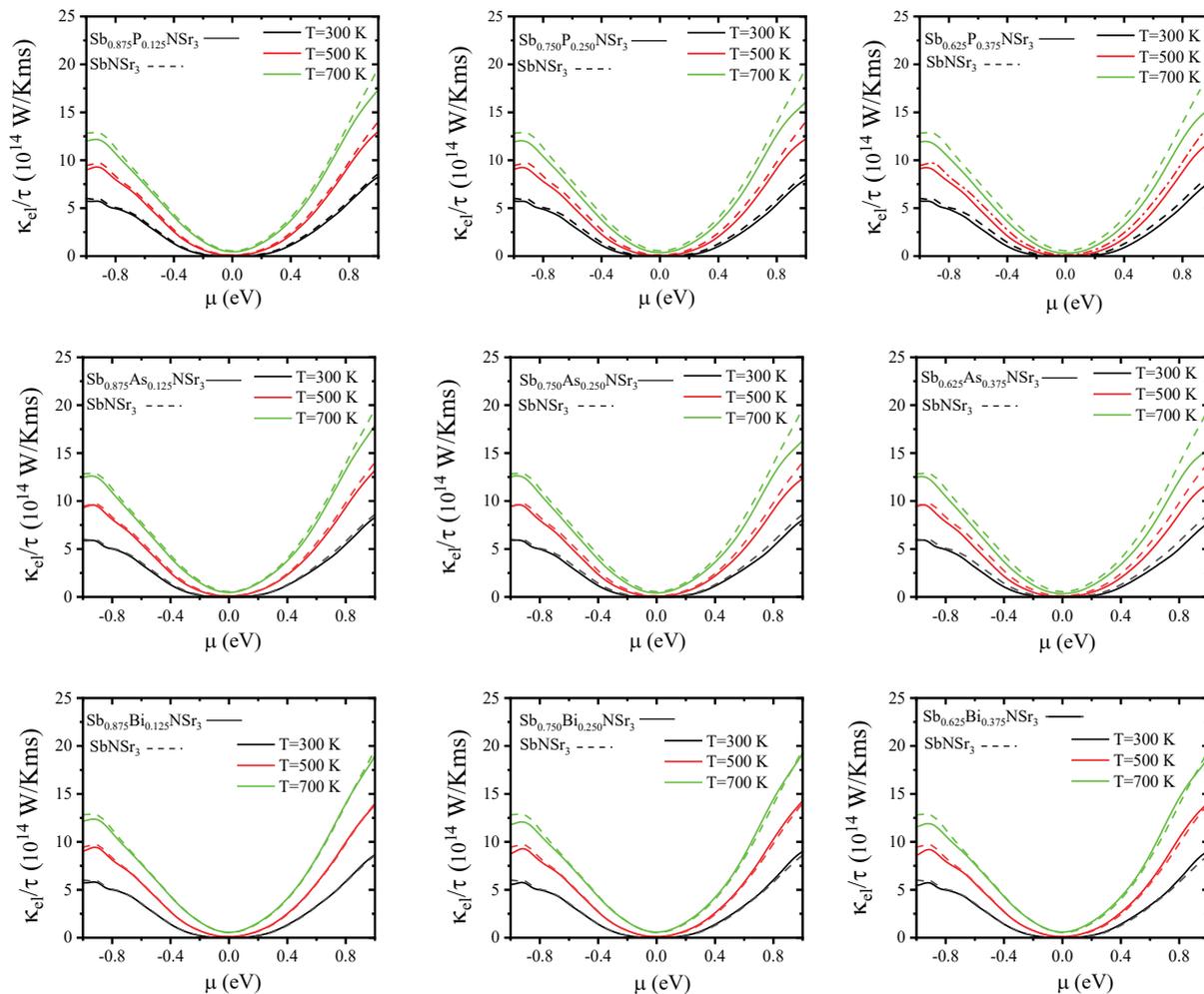
ویژگی‌های ترموالکتریکی

رسانندگی الکتریکی و رسانندگی گرمایی در واحد زمان واهلش در سه دمای مختلف ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ کلوین برای اتم‌های ناخالصی P, As, Bi با غلظت‌های مختلف ۰/۱۲۵، ۰/۲۵۰ و ۰/۳۷۵ برحسب پتانسیل شیمیایی محاسبه و نتایج در شکل‌های (۶) و (۷) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود در تمام انواع ناخالصی‌ها و در سه غلظت مورد مطالعه، رسانندگی الکتریکی با افزایش دما افزایش می‌یابد. رسانندگی الکتریکی $\sigma = ne\mu$ رابطه مستقیم با چگالی حامل n و تحرک پذیری حامل بار μ دارد. چگالی حامل بار در ترکیبات نیمه‌رسانا و همچنین تحرک پذیری حامل بار با افزایش دما به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابند. نتایج نشان می‌دهد در مورد این ترکیبات اثر افزایش چگالی حامل بیش‌تر از کاهش تحرک پذیری بوده است. نقاط آستانه رسانندگی الکتریکی ترکیب خالص در بررسی‌های قبل [۱۶] برای نوع n و p به ترتیب در پتانسیل شیمیایی ۰/۱۹۷ و -۰/۱۹۷ الکترون ولت قرار دارد به طوری که بین این دو نقطه رسانندگی الکتریکی صفر می‌باشد. پهنای این محدوده با افزودن ناخالصی‌های P

و As و نیز افزایش غلظت ناخالصی افزایش می‌یابد. ناخالصی Bi این محدوده را کاهش می‌دهد. فراتر از نقاط آستانه رسانندگی الکتریکی با پتانسیل شیمیایی افزایش می‌یابد. بیشینه رسانندگی الکتریکی در بالای تراز فرمی نسبت به زیر آن بیش‌تر است که می‌تواند به واسطه تحرک پذیری بیش‌تر الکترون‌ها در نوار رسانش نسبت به حفره‌ها در نوار ظرفیت باشد. افزایش رسانندگی الکتریکی فراتر از نقاط آستانه برای ناخالصی‌های P و As از ترکیب خالص کم‌تر می‌باشد و با افزایش درصد ناخالصی نیز کاهش می‌یابد. در حقیقت با افزایش گاف نواری چگالی حالت‌های الکترونی، $g(\epsilon)$ اطراف سطح فرمی کاهش و بنابراین طبق رابطه چگالی حامل بار، n

$$n = \int \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/KT} + 1}, \quad (5)$$

چگالی حامل بار نیز کاهش می‌یابد که به کاهش رسانندگی الکتریکی نسبت به ترکیب خالص منجر می‌شود. به همین ترتیب رسانندگی الکتریکی فراتر از نقاط آستانه در اثر افزودن اتم Bi و بنابراین افزایش n ، نسبت به ترکیب خالص افزایش اندک داشته است. همان‌گونه که از شکل (۷) مشاهده

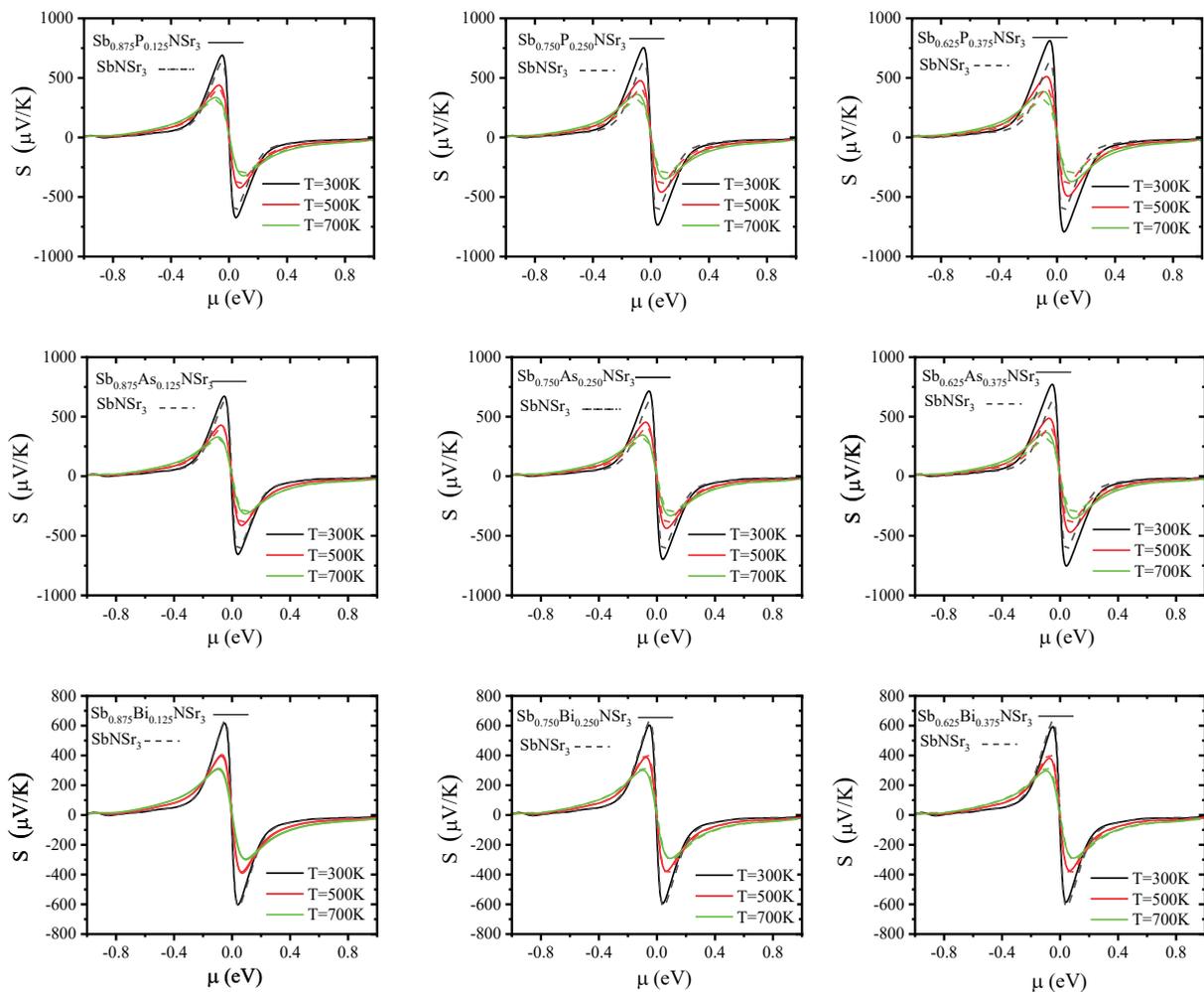


شکل ۷. نمودار رسانندگی گرمایی در واحد زمان و اهلیش $Sb_{1-x}A_xNSr_3$ به ازاء A=P, As, Bi برای غلظت‌های ۰/۱۲۵، ۰/۲۵۰ و ۰/۳۷۵. رنگ‌های مشکی، قرمز و سبز به ترتیب بیانگر دماهای ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ کلوین هستند. خطوط پر و خط چین به ترتیب نشان‌دهنده ترکیب آلاینده و خالص می‌باشد.

حالت‌ها محاسبه و در شکل (۸) برحسب پتانسیل شیمیایی برای دماهای مختلف نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود برای انواع ناخالصی‌ها و در هر سه سطح ناخالصی مقادیر بیشینه ضریب سیبک با افزایش دما کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد بیشینه ضریب سیبک با افزودن اتم‌های As و P افزایش می‌یابد به طوری که این مقدار در دمای اتاق به ازاء غلظت‌های ۰/۱۲۵، ۰/۲۵۰ و ۰/۳۷۵ به ترتیب برابر با ۶۹۰۶۹، ۷۵۲۸۹ و ۸۱۲۴۳ ($\mu V/K$) برای اتم P و ۶۷۲۳۸، ۷۱۵۴۰ و ۷۷۱۴۸ ($\mu V/K$) برای اتم As محاسبه شد. بنابراین $Sb_{1-x}As_xNSr_3$ و $Sb_{1-x}P_xNSr_3$ می‌توانند بازده ترموالکتریکی بهتری نسبت به $SbNSr_3$ داشته باشند. از سوی دیگر افزودن اتم Bi بیشینه ضریب سیبک را در سه دمای مورد مطالعه به میزان بسیار اندک کاهش می‌دهد. نتایج محاسبات ما با محاسبات رانی و همکاران که به بررسی ویژگی‌های ترموالکتریکی ترکیباتی از قبیل $PNSr_3$ ، $AsNSr_3$ ، $SbNSr_3$ و $BiNSr_3$ می‌پردازد [۲۵]، در توافق است.

می‌شود رسانندگی گرمایی ناشی از الکترون‌ها نیز با افزایش دما افزایش می‌یابد که با توجه به افزایش انرژی الکترون‌ها با دما قابل انتظار است. رفتار دو نقطه بحرانی رسانندگی گرمایی در اثر افزودن ناخالصی مشابه رسانندگی الکتریکی است. در این فاصله رسانندگی گرمایی الکترونی صفر و بعد از آن با افزایش پتانسیل شیمیایی رسانندگی گرمایی با شیب نسبتاً تندی افزایش می‌یابد. رسانندگی گرمایی نیز با اعمال ناخالصی رفتاری مشابه با رسانندگی الکتریکی دارد که با قانون ویدمان-فرانتس ($k_{el} = L\sigma T$)، که L عدد لورنتس می‌باشد) مبنی بر این که رسانندگی گرمایی ناشی از الکترون‌ها متناسب با رسانندگی الکتریکی است [۲۹]، قابل توجیه می‌باشد.

با افزودن اتم‌های ناخالصی P و As رسانندگی گرمایی فراتر از نقاط آستانه کاهش و با افزایش درصد ناخالصی این تغییرات نسبت به ترکیب خالص بیشتر خواهد بود. به طور مشابه با رسانندگی الکتریکی، افزودن اتم Bi رفتاری متفاوت از دیگر ناخالصی‌ها نشان داد. ضریب سیبک برای تمام



شکل ۸. نمودار ضریب سبیک $Sb_{1-x}A_xNSr_3$ به ازاء $A=P, As, Bi$ برای غلظت‌های ۰/۱۲۵، ۰/۲۵۰، ۰/۳۷۵. رنگ‌های مشکی، قرمز و سبز به ترتیب بیانگر دماهای ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ کلین هستند. خطوط پر و خطچین به ترتیب نشان‌دهنده ترکیب آلاییده و خالص می‌باشد.

۴. نتیجه گیری

در این مقاله اثر افزودن ناخالصی‌های P, As و Bi با غلظت‌های مختلف ۰/۱۲۵، ۰/۲۵۰ و ۰/۳۷۵ بر ویژگی‌های الکترونی و ترموالکتریکی ترکیب $SbNSr_3$ مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از روش شبه پتانسیل بر پایه امواج تخت انجام شد. در انجام این کار از نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو و کد بولتزرپ استفاده شد. جهت محاسبات پتانسیل تبدیلی-همبستگی از تابعی هیبریدی HSE استفاده شد. نتایج محاسبات الکترونی نشان داد اتم‌های P و As به میزان اندکی گاف نواری را افزایش و اتم

Bi آن را کاهش می‌دهد که با افزایش غلظت ناخالصی تغییرات بیش‌تری مشاهده شد. افزودن ناخالصی‌های مورد مطالعه به کاهش رسانندگی الکتریکی و گرمایی الکترونی منجر شد. افزایش دما تأثیر قابل توجهی بر رسانندگی الکتریکی نداشت در حالی که با افزایش دما رسانندگی گرمایی ناشی از الکترون‌ها افزایش یافت. بیشینه مقدار ضریب سبیک نیز بعد از اعمال ناخالصی‌های P و As افزایش و با افزودن اتم Bi کاهش یافت که نشان می‌دهد $Sb_{1-x}P_xNSr_3$ و $Sb_{1-x}As_xNSr_3$ می‌توانند بازده ترموالکتریکی بهتری نسبت به $SbNSr_3$ داشته باشند.

References

1. Xi L, Yang J, Wu L, Yang J, and Zhang W, "Band Engineering and Rational Design of High-Performance Thermoelectric Materials by First-Principles" *Journal of Materiomics*, Vol. 2, pp. 114-130, 2016.
2. Boyer L, and Edwardson P, "Perovskite to Antiperovskite in ABF_3 Compounds" *Ferroelectrics*, Vol. 104, pp. 417-422, 1990.
3. Krivovichev S. V, "Minerals with Antiperovskite Structure: a Review" *Zeitschrift Fur Kristallographie*, Vol. 223, pp. 109-113, 2008.
4. Niewa R, "Alkaline Earth Metal Nitrides of the Main Group Elements: Crystal Structures and Properties of Inverse Perovskites" *Zeitschrift für Anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 639, pp. 1699-1715, 2013.
5. Bilal M, Jalali-Asadabadi S, Ahmad R, and Ahmad I, "Electronic Properties of Antiperovskite Materials from State-of-the-Art Density Functional Theory" *Journal of Chemistry*. Vol. 2015, pp. 1-12, 2015.
6. Zhao Y, and Daemen L. L, "Superionic Conductivity in Lithium-Rich Anti-Perovskites" *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 134, pp. 15042-15047, 2012.
7. Wang B, Tong P, Sun Y, Li L, Tang W, Lu W, Zhu X, Yang Z, and Song W, "Enhanced Giant Magnetoresistance in Ni-Doped Antiperovskite Compounds $GaCMn_{3-x}Ni_x$ ($x=0.05, 0.10$)" *Applied Physics Letters*, Vol. 95, pp. 222509, 2009.
8. Wang B, Tong P, Sun Y, Luo X, Zhu X, et al., "Large Magnetic Entropy Change Near Room Temperature in Antiperovskite $SnCMn_3$ " *EPL (Europhysics Letters)*, Vol. 85, pp. 47004, 2009.
9. He T, Huang Q, Ramirez A. P, Wang Y, Regan K. A, et al., "Superconductivity in the Non-Oxide Perovskite $MgCNi_3$ " *Nature*. 411, 54-56 (2001).
10. Wang Y, Zhang H, Zhu J, Lü X, Li S, Zou R, and Zhao Y, "Antiperovskites with Exceptional Functionalities" *Advanced Materials*, Vol. 32, pp.1905007, 2020.
11. Bilal M, Shafiq M, Khan B, Aliabad H. R, Asadabadi S. J, Ahmad R, and Ahmad I, "Antiperovskite Compounds $SbNSr_3$ and $BiNSr_3$: Potential Candidates for Thermoelectric Renewable Energy Generators" *Physics Letters A*, Vol. 379, pp. 206-210, 2015.
12. Fang Y, Kong X, Wang D, Liu J, and Cui S, "First Principle Calculations of Electronic, Band Structural, and Optical Properties of $Bi_xSr_{1-x}TiO_3$ perovskite" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 127, pp. 107-114, 2019.
13. Adewale A, Chik A, Zaki R. M, Che Pa F, Keat Y.C, and Jamil N, "Thermoelectric Transport Properties of $SrTiO_3$ Doped with Pm" *Solid State Phenomena*, Vol. 280, pp. 3-8, 2018.
14. Kohn W, and Sham L.J, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review*, Vol. 140, pp. A1133, 1965.
15. Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, et al., "QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 21, pp. 395502, 2009.
16. Salehi H, Mousavinezhad N, Amiri P, "Ab-Initio Calculation of the Structural, Electronic, Optical and Transport Properties of $SbNSr_3$ Ternary Nitride Compound", *Computational Condensed Matter*, Vol. 21, pp. e00395, 2019.
17. Mousavinezhad N, Salehi H, Amiri P, "Investigation of the Structural and Electronic Properties and Surface Passivation Influence on Electronic Properties of Anti-Perovskite $SbNSr_3(001)$ Nano-Surfaces: A Hybrid DFT Study", *Submitted*, 2020.
18. Rappe A. M, Rabe K. M, Kaxiras E, and Joannopoulos J, "Optimized Pseudopotentials", *Physical Review B*, Vol. 41, pp. 1227, 1990.
19. Monkhorst H. J, and Pack J. D, "Special Points for Brillouin-Zone Integrations", *Physical Review B*, Vol. 13, pp. 5188, 1976.
20. Scheidmantel T, Ambrosch-Draxl C, Thonhauser T, Badding J. V, and Sofo J. O, "Transport Coefficients From First-Principles Calculations" *Physical Review B*, Vol. 68, pp. 125210, 2003.
21. Madsen G. K, and Singh D. J, "BoltzTraP. A Code for Calculating Band-Structure Dependent Quantities", *Computer Physics Communications*, Vol. 175, pp. 67-71, 2006.
22. Tyuterev V, and Vast N, "Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy," *Computational Materials Science*, Vol. 38, pp. 350-353, 2006.
23. Lee S, Levi R, Qu W, Lee S. Ch, and Randall C. A, "Band-gap nonlinearity in perovskite structured solid solutions" *Applied Physics*, Vol. 107, pp. 023523, 2010.
24. Haddadi K, Bouhemadou A, Louail L, Rahal F, and Maabed S, "Prediction Study of the Structural, Elastic and Electronic Properties of $ANSr_3$ ($A=As, Sb$ and Bi)" *Computational Materials Science*, Vol. 46, pp. 881-886, 2009.
25. Rani U, Kamlesh P. K, Shukla A, Verma A. S, "Emerging potential antiperovskite materials ANX_3 ($A=1/4 P, As, Sb, Bi$; $X=1/4 Sr, Ca, Mg$) for thermoelectric renewable energy generators", *Solid State Chemistry*, Vol. 300, pp. 122246, 2021.
26. Gäbler F, Kirchner M, Schnelle W, Schwarz U, Schmitt M, Rosner H, and Niewa R, "(Sr_3N) E and (Ba_3N) E ($E= Sb, Bi$): Synthesis, Crystal Structures, and Physical Properties" *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol. 630, pp. 2292-2298, 2004.
27. Hichour M, Khenata R, Rached D, Hachemaoui M, Bouhemadou A, Reshak A.H, and Semari F, "FP-APW+ lo Study of the Elastic, Electronic and Optical Properties for the Cubic Antiperovskite $ANSr_3$ ($A= As, Sb$ and Bi) under Pressure Effect" *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 405, pp. 1894-1900, 2010.
28. Ullah I, Murtaza G, Khenata R, Mahmood A, Muzzamil M, Amin N, and Saleh M, "Structural and Optoelectronic Properties of X_3ZN ($X= Ca, Sr, Ba$; $Z= As, Sb, Bi$) Anti-Perovskite Compounds" *Journal of Electronic Materials*, Vol. 45, pp. 3059-3068, 2016.
29. Nambuddee M, and Moontragoon P, "Calculation of Electronic Structure and Thermoelectric Properties of $Ge(1-x)Six$ Alloy", *Chiang Mai Journal of Science*, Vol. 40, pp. 1013-1019, 2013.