

МРНТИ 29.19.24; 29.19.31; 29.19.09

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛНОГО СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Fe_2TiSn

Т.М. Инербаев^{1,2}, *Ф.У. Абуова*², *А.У. Абуова*²

¹ к.ф.-м.н., доцент

² PhD, и.о. доцента

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
Физико-технический факультет, Астана, Казахстан

²Китайский педагогический университет, Гуанчжоу, Китай
email: Fatika_82@mail.ru

Полный сплав Гейслера Fe_2SnTi представляет интерес как дешевый и экологически чистый термоэлектрический материал для прямого преобразования тепла в электричество. В последнее время значительное количество работ было опубликовано в литературе, где его электронная структура изучалась методом теории функционала плотности. Однако разброс полученных данных настолько широк, от наличия псевдощели до предсказания запрещенной зоны шириной около 1 эВ, что невозможно сделать однозначные выводы об электронных свойствах данного соединения. В данной работе мы выполнили высокоточные расчеты электронной структуры сплава Гейслера Fe_2SnTi с использованием метода GW_0 и обнаружили, что это полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,34 эВ. Для объяснения экспериментов по измерению оптической проводимости, при которой наблюдался металлический отклик, были исследованы различные дефектные структуры.

Ключевые слова: термоэлектрический материал, сплав Гейслера, компьютерное моделирование

Введение

Интерметаллические соединения Гейслера, которые имеют общую химическую формулу X_2YZ со структурой $L2_1$ (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}m$), представляют собой класс очень перспективных материалов для различных применений [1, 2]. В последнее время интерес в основном сосредоточен на термоэлектрических свойствах сплавов типа Гейслера. Например, Fe_2VAl известен своими великолепными термоэлектрическими свойствами [3, 4]. Хотя он демонстрирует высокие коэффициенты Зеебека, его эффективность для преобразования энергии не является удовлетворительной из-за его относительно высокой теплопроводности [5], над уменьшением которой сейчас ведется работа [6]. Соединения Fe_2TiSn и Fe_2TiSi , которые также относятся к группе сплавов типа Гейслера, очень интересны для изучения в качестве перспективных термоэлектрических материалов, так как содержат легкодоступные и нетоксичные химические элементы, что делает данные соединения интересными с точки зрения их стоимости.

Луе и другие заметили, что величина коэффициента Зеебека при 340 К для Fe_2TiSn соизмерима с аналогичной величиной для Fe_2VAl [7]. Экспериментально показано, что Fe_2TiSn проявляет металлическое поведение с проводимостью p-типа [7]. Дордевич и соавт. измерили оптическую проводимость и обнаружили отклик типа Друде с низкой концентрацией носителей заряда и межзонный переход при 0,87 эВ, который можно интерпретировать как возбуждение через псевдощель [8]. Поскольку Fe_2SiTi является метастабильным соединением [9], в настоящей работе мы сосредоточим наше внимание на исследовании Fe_2SnTi .

Стратегия повышения эффективности термоэлектрического преобразования энергии заключается в легировании (i) посредством манипулирования электронными свойствами [10, 11, 12, 13, 14] и (ii) интенсификации рассеяния фононов на дефектах и, тем самым, уменьшения теплопроводности [6, 15, 16, 17, 18]. Теплопроводность также может быть снижена за счет

применения многоуровневой иерархической архитектуры для управления рассеянием фононов [19, 20]. С использованием расчетов из первых принципов [21] было предсказано, что легированные соединения Fe_2TiSi , Fe_2TiSn при допировании n -типа должны обладать большими значениями коэффициента Зеебека (-300 мкВ/К при комнатной температуре) при концентрации носителей заряда от 10^{20} до 10^{21} см $^{-3}$.

Компьютерное моделирование с использованием методов *ab initio* является мощным инструментом для ускорения процесса поиска новых материалов с заданными свойствами. Несмотря на то, что электронная структура сплавов Гейслера интенсивно изучается теоретически, результаты моделирования с использованием теории функционала плотности (ТФП) дают слишком большую вариацию в свойствах соединения Fe_2SnTi . Некоторые расчеты предсказывают наличие псевдощели [22, 8] или очень узкой (0,04-0,14 эВ) запрещенной зоны в плотности электронных состояний [21, 23, 24, 25, 26, 27, 28]. Другие приводят к тому, что Fe_2SnTi является полупроводником с шириной запрещенной зоны около 0,68–0,69 эВ [28, 29] или 1,04 эВ [11, 30], в зависимости от используемого метода расчета. Все доступные литературные данные приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Значения теоретически рассчитанной ширины запрещенной зоны Fe_2SnTi с использованием различных методов

Запрещенная зона, эВ	Функционал	Литература
псевдозона	LSDA	[22]
0.04	PBE	[25], наша работа
0.07	PBE	[21]
0.056	PBE	[28]
0.052	SCAN ¹	[28]
0.68	mBJ ²	[28]
0.1	PBE	[26]
0.144	PBE	[24]
0.69	mBJ	[29]
0.15	PBE	[27]
1.04	B1-WC ³	[11, 30]
1.6	HSE06	Наша работа
0.36	GW ₀	Наша работа
0.34	GW ₀ -SOC	Наша работа

Чтобы успешно предсказывать свойства модифицированного сплава Гейслера, интересного с точки зрения практического применения, необходимо в первую очередь убедиться, что теория хорошо описывает свойства идеальной решетки. Однако, вышеприведенные результаты компьютерного моделирования нельзя считать удовлетворительными из-за слишком большого разброса размера запрещенной зоны и отсутствия сравнения с экспериментом. Хорошо известно, что сплавы Гейслера устойчивы до высоких температур и часто демонстрируют наличие значительного количества дефектов. В частности, естественная тенденция к созданию естественного (внутреннего) легирования через вакансии и структурные дефекты, в которых атомы одного типа занимают узлы атомов другого типа (antisites) или атомы различных типов меняются местами (swap) [31, 32, 11, 25]. Эти дефекты влияют на транспортные свойства, что наблюдалось экспериментально [25, 22, 33] и изучалось теоретически [11].

В этой статье мы исследуем метод теоретического моделирования, позволяющий с высокой точностью прогнозировать фундаментальное значение ширины запрещенной зоны, комбинируя теорию функционала плотности и метод квазичастиц с обменной корреляцией собственной энергии в приближении GW₀ [34]. Используя полученные результаты, метод ТФП+U с учетом дополнительной электронной корреляции на узле использовался для моделирования электронных свойств Fe_2SnTi с точечными дефектами в полных сплавах Гейслера Fe_2SnTi ,

включая вакансии на разных подрешетках, антисайтах и различных swar-дефектах с акцентом на их влияние на электронную структуру материала хозяина. Было обнаружено, что идеальный полный сплав Гейслера Fe_2SnTi является полупроводником. Собственные дефекты приводят к переходу в металлическое состояние с низкой концентрацией носителей и проводимостью p -типа.

Детали вычислений

Расчеты электронной структуры проводились с использованием теории функционала плотности (DFT), реализованной в квантовохимическом пакете VASP [35, 36], с использованием методов проецированных присоединенных волн (PAW) [37]. Обменный корреляционный функционал Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) был использован [38]. Для сравнения в случае идеальной решетки, расчеты также проводились с использованием гибридного функционала HSE06. [39] В качестве отправной точки наших расчетов мы взяли экспериментальную кристаллическую структуру Fe_2SnTi с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ с 8 атомами железа, 4 олова и 4 титана на элементарную ячейку. с постоянной решетки, равной $6,068 \text{ \AA}$. [40] Расчеты GW_0 проводились с использованием полностью оптимизированной структуры исходных элементарных ячеек с Γ -центрированной k -сеткой $6 \times 6 \times 6$. Все данные в данной работе приведены с учетом спин-орбитального взаимодействия.

Поскольку метод GW_0 является слишком дорогим с точки зрения вычислительных ресурсов, мы использовали метод ГФП+U в параметризации Дударева [41] для моделирования электронных свойств дефектных структур. Для расчета плотности электронных состояний использовалось разбиение k -пространства $8 \times 8 \times 8$. Используемая при GW_0 расчетах сетка $6 \times 6 \times 6$ не достаточна для построения достаточно полного графика плотности электронных состояний. При этом точность GW_0 расчетов достаточна, поскольку сравнение полученных данных с разбиением k -пространства $6 \times 6 \times 6$ и $4 \times 4 \times 4$ дает отличие друг от друга на величину менее 0.05 эВ , т.е. полученные данные сходятся к некоторому предельному значению с хорошей точностью.

Мы выбрали значение параметра $U = 1.8 \text{ эВ}$ на d -электронах атомов Fe и Ti, чтобы воспроизвести полученные результаты расчетов GW_0 для идеальной решетки. Атомистическая структура модели на основе суперячейки $2 \times 2 \times 2$, содержащей 128 атомов, использовались для моделирования дефектов в решетке Fe_2SnTi . Был использован базис плоских волн с энергией обрезания 500 эВ . Мы следуем формулировке Кубо-Гринвуда для расчета оптической проводимости [42, 43].

Результаты и обсуждение

Прежде всего, мы выполнили расчеты для полной оптимизации геометрии элементарной ячейки. Полученное значение постоянной решетки составляет $6,080 \text{ \AA}$, что очень хорошо согласуется с экспериментальным значением $6,068 \text{ \AA}$ для этого значения. Результаты расчетов его электронной структуры проводились с использованием функционалов PBE и HSE06, а также метода GW_0 . Результаты расчетов ширины запрещенной зоны приведены в Таблице 2. Результаты, полученные с использованием PBE функционала совпадают с аналогичными результатами других авторов. Расчеты HSE06 приводят к значению 1.6 эВ , что значительно выше значения 1.04 эВ получены с использованием гибридного функционала B1-WC с базисными функциями гауссового типа. Расчеты GW_0 дают запрещенную зону 0.36 эВ . Оптическую проводимость рассчитывали с использованием волновой функции, полученной методом GW_0 .

Таблица 2. Энергия образования дефектов

Типы дефектов	Энергия образования дефекта, эВ
Вакансии	
Fe	0.37
Sn	4.12
Ti	3.90
Замещение	

Fe \rightarrow Sn	1.97
Fe \rightarrow Ti	2.71
Sn \rightarrow Fe	3.45
Sn \rightarrow Ti	2.3
Ti \rightarrow Fe	0.63
Ti \rightarrow Sn	0.44

Результаты расчетов плотности электронных состояний (DOS) на Рис. 1а. Видно, что хотя ширина запрещенной зоны равна 0.34 эВ, плотность электронных состояний вблизи потолка валентной зоны мала. Фактически, если взять в рассмотрение только те участки, где DOS велико, то можно предположить, что в эксперименте должны быть лучше видны переходы с энергией близкой к 0.8 эВ.

Приведенные на Рис. 1b результаты расчетов оптической проводимости для идеальной (бездефектной) структуры подтверждают данное предположений. На графике зависимости величины оптической проводимости от частоты падающего света виден слабый пик при значении энергии фотона около 0.4 эВ и яркий максимум при значении энергии 0.8 эВ. Данная зависимость оптической проводимости находится в прекрасном качественном согласии с экспериментально наблюдаемыми пиками в оптической проводимости, хотя и отличается количественно. Так, небольшой пик в эксперименте соответствует энергии, примерно, 0.1 эВ, а яркий – энергии 0.87 эВ. [8] Единственным серьезным отличием теоретической картины от экспериментальной является отсутствие максимума Друде при энергии фотона стремящейся к 0. Поскольку данный максимум в оптической проводимости порождается наличием свободных носителей заряда, необходимо, чтобы рассматриваемая система имела металлический тип проводимости, что в нашем случае возможно при наличии дефектов.

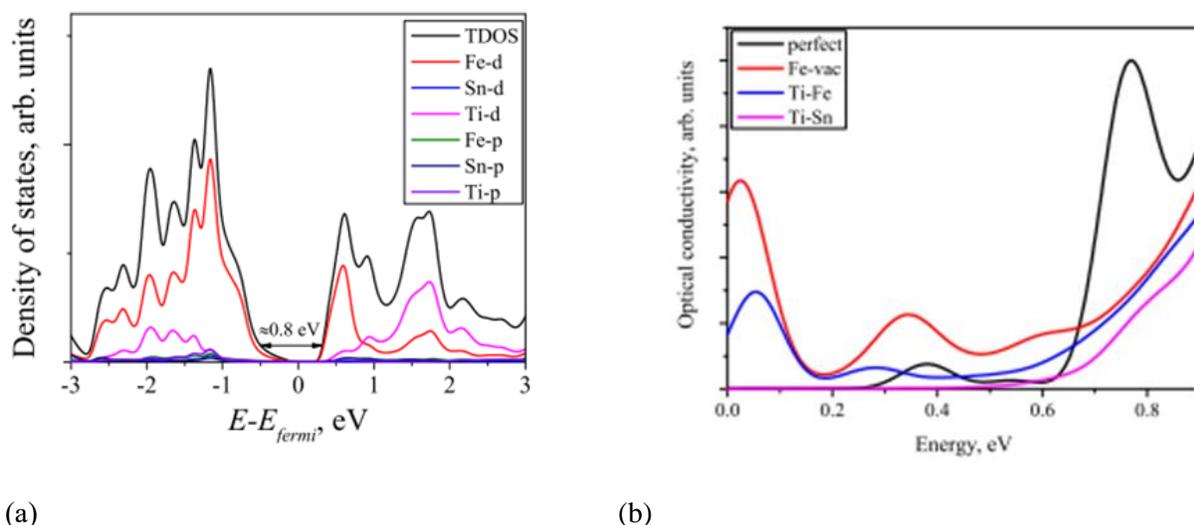


Рисунок 1. (а) Графики полной и парциальной плотности состояний для Fe₂SnTi, полученные из PBE + U расчеты. (b) Оптическая проводимость, рассчитанная по формуле Кубо-Гринвуда для идеального Fe₂SnTi. решетка и суперэлементы, содержащие Fe-вакансию, антисайтовые дефекты TiFe и TiSn

Как уже указывалось выше, рассматриваем три вида вакансий (V_{Fe} , V_{Sn} , V_{Ti}), три вида swar-дефектов (Fe \leftrightarrow Sn, Sn \leftrightarrow Ti, Ti \leftrightarrow Fe) и шесть видов антисайтов (Fe на Sn-узле, Fe на Ti-узле, Sn на Fe-узле, Sn на Ti-узле, Ti на Fe-узле, Ti на Sn-узле). Например, обмен Fe \leftrightarrow Sn означает, что положение атомов Fe и Sn в идеальном объеме меняется, а антисайт дефект типа Fe на Sn-узле означает, что атом Sn заменен атомом Fe.

Исследование влияния точечных дефектов на электронные свойства Fe_2SnTi мы начали с изучения вакансий. Результаты моделирования представлены на Рис. 2. Видно, что все вакансии приводят к переходу исследуемого соединения в металлическое состояние с дырочным типом проводимости. Концентрация носителей заряда для всех рассмотренных конфигураций равна, примерно, 10^{21} см^{-3} . Данный характер типа проводимости совпадает с экспериментальными результатами [7].

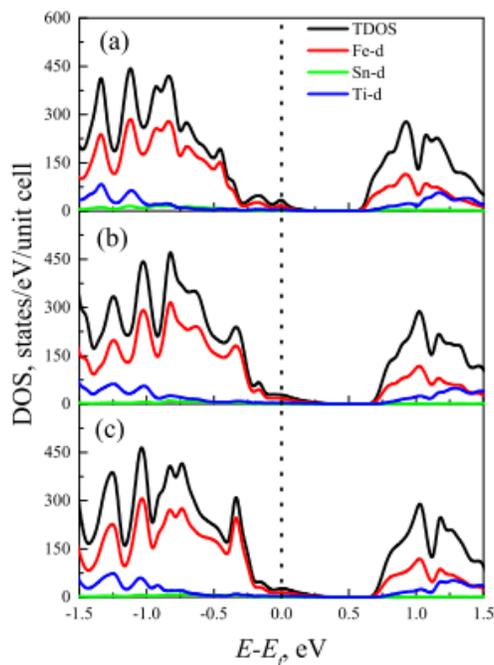


Рисунок 2 - Электронная DOS, рассчитанная для $2 \times 2 \times 2$ кубической суперячейки Fe_2SnTi , содержащей один дефект (a) V_{Fe} , (b) V_{Sn} , (c) V_{Ti}

В случае дефектов типа антисайт ситуация не такая однозначная. Если в случаях дефектов Fe_{Sn} и Ti_{Fe} сплав Гейслера Fe_2SnTi , также как и в случае с вакансиями, становится проводником p -типа, то во всех остальных он остается полупроводником (см. Рис.3). Причем ширина запрещенной зоны практически не меняется, но при этом плотность состояний вблизи потолка валентной зоны заметно уменьшается по сравнению с этой же величиной для идеальной решетки. Swap-дефекты также влияют на электронную структуру сплава Гейслера как это показано на Рис.4. Дефекты типа $\text{Ti} \leftrightarrow \text{Fe}$, $\text{Sn} \leftrightarrow \text{Fe}$ переводят исследуемое соединение в металлическое состояние, в то время как $\text{Ti} \leftrightarrow \text{Sn}$ сохраняет его в полупроводниковом состоянии.

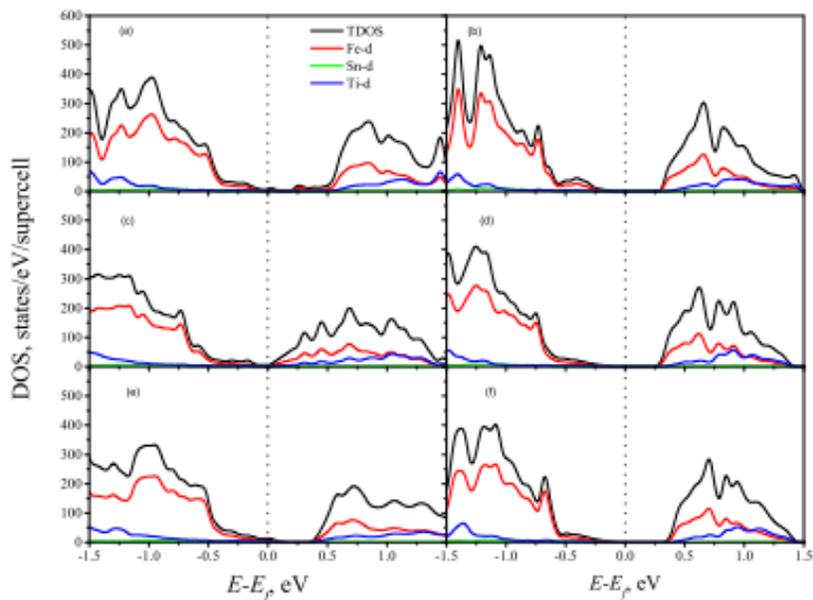


Рисунок 3- Электронная DOS, рассчитанная для $2 \times 2 \times 2$ кубической суперячейки Fe_2SnTi , содержащей один дефект типа антисайта (a) Fe_{Sn} , (b) Fe_{Ti} , (c) Sn_{Fe} , (d) Sn_{Ti} , (e) Ti_{Fe} и (f) Ti_{Sn} .

Для полного описания оптической проводимости необходимо учесть вклад от структур, содержащих дефекты, особенно тех, которые переводят Fe_2SnTi в металлическое состояние. Вторым критерием является энергия образования дефектов, т.е. необходимо рассматривать только дефекты с наименьшей энергией образования.

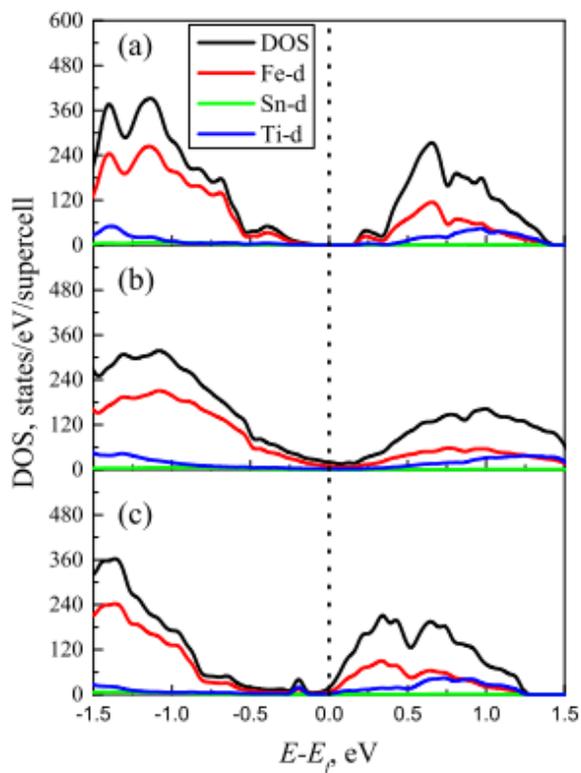


Рисунок 4- Электронная DOS, рассчитанная для $2 \times 2 \times 2$ кубической суперячейки Fe_2SnTi , содержащей один swar-дефект а) $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Sn}$, (b) $\text{Ti} \leftrightarrow \text{Fe}$, (c) $\text{Sn} \leftrightarrow \text{Fe}$

Исследование энергии образования дефектов с рассматриваемом случае является сложной задачей, поскольку для того, чтобы установить границы химических потенциалов всех трех элементов, входящих в исследуемом соединении, необходимо моделировать термодинамику всех двойных и тройных соединений, которые могут быть образованы из Fe, Sn и Ti. Данная задача будет решена отдельно, а здесь мы в Таблице 2 приводим грубую оценку образования рассмотренных дефектов. При данной оценке в качестве химического потенциала каждого элемента использовались их верхние предельные значения, равные химическим потенциалам атомов в металлических фазах. Из данных оценок следует, что наиболее вероятными дефектами в рассматриваемой системе являются вакансии V_{Fe} , а также антисайт дефекты Ti_{Fe} и Ti_{Sn} . В результате наличие V_{Fe} и Ti_{Fe} приводит к поведению оптической проводимости при низких энергиях фотонов согласно теории Друде.

4. Выводы

В данной работе проведено высокоточное моделирование электронной структуры полного сплава Гейслера Fe_2SnTi методом GW_0 . Показано, что исследуемое соединение является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.34 эВ. Рассчитанное на основе полученных данных поведение оптической проводимости дает хорошее описание данной величины в сравнении с экспериментом. Наличие пика в оптической проводимости типа Друде при низких частотах хорошо описывается учетом точечных дефектов V_{Fe} и Ti_{Fe} , наличие которых переводит полный сплав Гейслера Fe_2SnTi в проводник р-типа.

5. Благодарности

Эта работа была выполнена в рамках грантового финансирования по договору №132 от 12 марта 2018 года «Дизайн перспективных термоэлектрических полупроводниковых материалов методами расчета из первых принципов» по направлению «Энергетика и машиностроение» Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Литература

- 1 Y. Fujita, K. Endo, M. Terada, R. Kimura, Magnetic properties of heusler type alloys M_2XSn ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ or Ni , $\text{X} = \text{Ti}$ or V), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 33 (7) (1972) 1443 – 1446.
- 2 T. Graf, C. Felser, S. S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Progress in Solid State Chemistry* 39 (1) (2011) 1–50. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678611000021>
- 3 Y. Nishino, S. Deguchi, U. Mizutani, Thermal and transport properties of the heusler-type $\text{fe}_2\text{val}1-x\text{gex}$ ($0 \leq x \leq 0.20$) alloys: Effect of doping on lattice thermal conductivity, electrical resistivity, and seebeck coefficient, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 115115. doi:10.1103/PhysRevB.74.115115. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.115115>
- 4 M. Mikami, A. Matsumoto, K. Kobayashi, Synthesis and thermoelectric properties of microstructural Heusler Fe_2VAl alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 461 (1) (2008) 423–426. doi:10.1016/j.jallcom.2007.07.004. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838807015149>
- 5 M. N. Y. M. U. Kato, H.; Kato, S. Asano, Effect of Silicon Substitution on Thermoelectric Properties of Heusler-type Fe_2VAl Alloy, *J. Jpn. Inst. Met.* 65 (2001) 652–656.
- 6 E. Alleno, Review of the thermoelectric properties in nanostructured fe_2val , *Metals* 8 (11). doi:10.3390/met8110864. URL <https://www.mdpi.com/2075-4701/8/11/864>
- 7 C. S. Lue, Y.-K. Kuo, Thermal and transport properties of the Heuslertype compounds $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_{1+x}\text{Sn}$, *Journal of Applied Physics* 96 (5) (2004) 2681–2683.
- 8 S. V. Dordevic, D. N. Basov, A. Slebarski, M. B. Maple, L. Degiorgi, Electronic structure and charge dynamics of the heusler alloy fe_2TiSn probed by infrared and optical spectroscopy, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 075122. doi:10.1103/PhysRevB.66.075122. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.075122>

- 9 M. Meinert, M. P. Geisler, J. Schmalhorst, U. Heinzmann, E. Arenholz, W. Hetaba, M. Stöger-Pollach, A. Hütten, G. Reiss, Experimental realization of a semiconducting full-heusler compound: Fe_2TiSi , *Phys. Rev. B* 90 (2014) 085127. doi:10.1103/PhysRevB.90.085127. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.085127>
- 10 T. Zou, T. Jia, W. Xie, Y. Zhang, M. Widenmeyer, X. Xiao, A. Weidenkaff, Band structure modification of the thermoelectric Heusler-phase TiFe_2Sn via Mn substitution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 18273–18278. doi:10.1039/C7CP02744C. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP02744C>
- 11 I. Pallecchi, M. Pani, F. Ricci, S. Lemal, D. I. Bilc, P. Ghosez, C. Bernini, N. Ardoino, G. Lamura, D. Marré, Thermoelectric properties of chemically substituted full-heusler $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x=0,0.1$, and 0.2) compounds, *Phys. Rev. Materials* 2 (2018) 075403. doi:10.1103/PhysRevMaterials.2.075403. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.2.075403>
- 12] K. Renard, A. Mori, Y. Yamada, S. Tanaka, H. Miyazaki, Y. Nishino, Thermoelectric properties of the Heusler-type $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Al}_x$ alloys, *Journal of Applied Physics* 115 (3) (2014) 033707. arXiv:<https://doi.org/10.1701063/1.4861419>, doi:10.1063/1.4861419. URL <https://doi.org/10.1063/1.4861419>
- 13 H. Miyazaki, S. Tanaka, N. Ide, K. Soda, Y. Nishino, Thermoelectric properties of Heusler-type off-stoichiometric $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_x$ -alloys, *Materials Research Express* 1 (1) (2013) 015901. doi:10.1088/2053-1591/1/1/015901. URL <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/1/015901>
- 14 M. Vasundhara, V. Srinivas, V. V. Rao, Electronic transport in heusler-type $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{M}_x$ alloys $m=\text{b, in, si}$, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 224415. doi: 10.1103/PhysRevB.77.224415. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.224415>
- 15 M. Schwall, B. Balke, Phase separation as a key to a thermoelectric high efficiency, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 1868–1872. doi:10.1039/C2CP43946H. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP43946H>
- 16 C. S. Lue, C. F. Chen, J. Y. Lin, Y. T. Yu, Y. K. Kuo, Thermoelectric properties of quaternary heusler alloys $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Sb}_x$, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 064204. doi:10.1103/PhysRevB.75.064204. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.064204>
- 17 S. Masuda, K. Tsuchiya, J. Qiang, H. Miyazaki, Y. Nishino, Effect of high-pressure torsion on the microstructure and thermoelectric properties of Fe_2VAl -based compounds, *Journal of Applied Physics* 124 (3) (2018) 035106. arXiv:<https://doi.org/10.1063/1.5034390>, doi:10.1063/1.5034390. URL <https://doi.org/10.1063/1.5034390>
- 18 M. Mikami, Y. Kinemuchi, K. Ozaki, Y. Terazawa, T. Takeuchi, Thermo electric properties of tungsten-substituted Heusler Fe_2VAl alloy, *Journal of Applied Physics* 111 (9) (2012) 093710. arXiv:<https://doi.org/10.1063/1.4710990>, doi:10.1063/1.4710990. URL <https://doi.org/10.1063/1.4710990>
- 19 Biswas Kanishka, He Jiaqing, Blum Ivan D., Wu Chun-I, Hogan 200 Timothy P., Seidman David N., Dravid Vinayak P., Kanatzidis Mercouri G., High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures, *Nature* 489 (2012) 414. doi:<https://doi.org/10.1038/nature11439>. URL <https://www.nature.com/articles/nature11439#205-supplementary-information>
- 20 E. S. Toberer, A. Zevalkink, G. J. Snyder, Phonon engineering through crystal chemistry, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15843–15852. doi:10.1039/C1JM11754H. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C1JM11754H>
- 21 S. Yabuuchi, M. Okamoto, A. Nishide, Y. Kurosaki, J. Hayakawa, Large Seebeck Coefficients of Fe_2TiSn and Fe_2TiSi : First-Principles Study, *Applied Physics Express* 6 (2) (2013) 025504.
- 22 A. Slebarski, M. B. Maple, E. J. Freeman, C. Sirvent, D. Tworuzska, M. Orzechowska, A. Wrona, A. Jezierski, S. Chiuzaibaian, M. Neumann, Weak ferromagnetism induced by atomic disorder in Fe_2TiSn , *Phys. Rev. B* 62 (2000) 3296–3299. doi:10.1103/PhysRevB.62.3296. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.3296>
- 23 B. Xu, L. Yi, Optical properties of the intermetallic compound Fe_2TiSn , *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (9) (2008) 095404.
- 24 J.-Y. Jong, J. Zhu, S.-I. Pak, G.-H. Sim, Theoretical Investigation of Mechanical, Electronic, and Thermal Properties of Fe_2TiSi and Fe_2TiSn Under Pressure, *Journal of Electronic Materials* 45 (10) (2016) 5104–5111. doi:10.1007/s11664-016-4722-z. URL <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4722-z>
- 25 M. L. C. Buffon, G. Laurita, L. Lamontagne, E. E. Levin, S. Mooraj, D. L. Lloyd, N. White, T. M. Pollock, R. Seshadri, Thermoelectric performance and the role of anti-site disorder in the 24-electron Heusler TiFe_2Sn , *Journal of Physics: Condensed Matter* 29 (40) (2017) 405702.
- 26 H. Luo, G. Liu, F. Meng, J. Li, E. Liu, G. Wu, Half-metallicity in Fe_{230} based Heusler alloys Fe_2TiZ ($Z=\text{Ga, Ge, As, In, Sn}$ and Sb), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (20) (2012) 3295 – 3299.
- 27 J.-Y. Jong, J. Zhu, M.-G. Jon, Y. Zhou, J. Kim, J. Yan, Theoretical investigation of stabilities and physical properties of low cost Fe-based full-heusler materials, *Journal of Alloys and Compounds* 693 (2017) 462 – 467. 235

28 S.S. Shastri, S.K. Pandey, A comparative study of different exchange-correlation functionals in understanding structural, electronic and thermoelectric properties of Fe₂VAl and Fe₂TiSn compounds, *Computational Materials Science* 143 (2018) 316 – 324.

29 M. Meinert, Modified becke-johnson potential investigation of half-metallic heusler compounds, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 045103.

30 D.I. Bilc, G. Hautier, D. Waroquiers, G.-M. Rignanese, P. Ghosez, Lowdimensional transport and large thermoelectric power factors in bulk semiconductors by band engineering of highly directional electronic states, *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015) 136601.

31 A. Jezierski, A. Slebarski, Atomic disorder and magnetism in Fe₂TiSn ' 245 alloy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 223 (1) (2001) 33–38. doi:10.1016/S0304-8853(00)00593-X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488530000593X>

32 V. Popescu, P. Kratzer, S. Wimmer, H. Ebert, Native defects in the co₂tiz (z=si,ge,sn) full heusler alloys: Formation and influence on the thermoelectric properties, *Phys. Rev. B* 96 (2017) 054443. doi:10.1103/PhysRevB.96.054443. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.054443>

33 A. Slebarski, Electron-correlation effects in a disordered Fe ' 255 2TiSn Heusler alloy, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (5) (2006) 856–864.

34 M. S. Hybertsen, S. G. Louie, Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 5390–5413. doi:10.1103/PhysRevB.34.5390. 260 URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.5390>

35 G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758–1775. doi:10.1103/PhysRevB.59.1758. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>

36 G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio totalenergy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169–11186. doi:10.1103/PhysRevB.54.11169. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>

37 P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953–17979. doi:10.1103/PhysRevB.50.17953. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>

38 J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)], *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1396–1396. doi:10.1103/PhysRevLett.78.1396. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.1396>

39 A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals, *The Journal of Chemical Physics* 125 (22) (2006) 224106. arXiv:<https://doi.org/10.1063/1.2404663>, doi:10.1063/1.2404663. URL <https://doi.org/10.1063/1.2404663>

40 Y. Fujita, M. Terada, R. Kimura, K. Endo, Magnetic properties of heusler type alloys m₂xsn (m= fe, co or ni, x = ti or v), *Journal of physics and chemistry of solids* 33 (7) (1972) 1443–&. doi:10.1016/S0022-3697(72)80437-2.

41 S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An lsd+u study, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1505–1509. doi:10.1103/PhysRevB.57.1505. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.1505>

42 R. Kubo, Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems, *Journal of the Physical Society of Japan* 12 (6) (1957) 570–586. arXiv: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.12.570>, doi:10.1143/JPSJ.12.570. URL <https://doi.org/10.1143/JPSJ.12.570>

43 D.A. Greenwood, The Boltzmann Equation in the Theory of Electrical Conduction in Metals, *Proceedings of the Physical Society* 71 (4) (1958) 585–596. doi:10.1088/0370-1328/71/4/306. URL <https://doi.org/10.1088/0370-1328/71/4/306>

44 J. Sun, A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional, *Phys. Rev. Lett.* 115 (2015) 036402. doi:10.1103/PhysRevLett.115.036402. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.036402>

45 F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 305 226401. doi:10.1103/PhysRevLett.102.226401. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.226401>

46 M. Goffinet, P. Hermet, D. I. Bilc, P. Ghosez, Hybrid functional study of prototypical multiferroic bismuth ferrite, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 014403. doi:10.1103/PhysRevB.79.014403. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.014403>

ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL CONDUCTIVITY OF THE FULL HEUSLER ALLOY Fe_2TiSn

Inerbaev T.M.^{1,2}, Abuova F.U.², Abuova A.U.²

¹Cand.Ph.-math.Sci, Associate Professor

²PhD doctor, acting associate professor

¹L.N. Gumilyova Eurasian National University, Faculty of Physics and Technology, Astana, Kazakhstan

²China pedagogical University, Guangzhou, China

email: Fatika_82@mail.ru

Full Heusler alloy Fe_2SnTi is of interest as a cheap and environmentally friendly thermoelectric material for the mere conversion of heat to electricity. Recently, a significant number of works have been published in the literature, where its electronic structure was studied by the density functional theory method. However, the scatter of the data obtained is so wide, from the presence of a pseudogap to the prediction of the forbidden band with a width of about 1 eV, that it is impossible to draw unambiguous conclusions about the electronic properties of this compound. In this work, we performed high-precision calculations of the electronic structure of the Heusler alloy Fe_2SnTi using the GW_0 method and found that it is a semiconductor with a band gap of 0.34 eV. To explain the experiments on measuring the optical conductivity at which a metallic response was observed, various defect structures were investigated.

Keywords: *thermoelectric material, Heusler alloy, computer simulation*

ГЕЙСЛЕРДІҢ ТОЛЫҚ Fe_2TiSn ЭЛЕКТРОНДЫҚ ҚҰРЫЛЫМЫ ЖӘНЕ ОПТИКАЛЫҚ ЖҰМЫС

Инербаев Т.М.^{1,2}, Абуова Ф.У.², Абуова А.У.²

¹ф.-м.ғ.к., доцент

²PhD, доцент м.а.

¹Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Физика-техникалық факультеті,

Астана, Қазақстан

²Қытай педагогикалық университеті, Гуанчжоу, Қытай

email: Fatika_82@mail.ru

Fe_2SnTi қорытпасы жылуды электр энергиясына айналдыруға арналған арзан және экологиялық таза термоэлектрлік материал ретінде қызығушылық тудырады. Жақында әдебиеттерде көптеген жұмыстар жарық көрді, онда оның электрондық құрылымы тығыздықтың функционалды теориясының әдісімен зерттелді. Алайда, алынған мәліметтердің шашырандылығы кең, псевдогап болғаннан бастап ені шамамен 1 эВ болатын тыйым салынған диапазонды болжауға дейін, осы қосылыстың электрондық қасиеттері туралы нақты қорытынды жасау мүмкін емес. Бұл жұмыста біз Гейслер қорытпасының Fe_2SnTi электронды құрылымын GW_0 әдісін қолдана отырып, дәлдікпен есептеулер жүргіздік және оның 0,35 эВ диапазонымен жартылай өткізгіш екенін анықтадық. Металл реакциясы байқалған оптикалық өткізгіштікті өлшеу тәжірибесін түсіндіру үшін әр түрлі ақаулық құрылымдар зерттелді.

Түйін сөздер: *термоэлектрлік материал, Гейслер қорытпасы, компьютерлік модельдеу*

Поступила в редакцию 02.09.2019