Моделирование свойств MgAgSb — перспективного термоэлектрического материала для использования в области температур 300—600 K

© В.Г. Орлов, Г.С. Сергеев, А.А. Иванов

Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

E-mail: valeryorlov3@gmail.com

Поступила в Редакцию 24 сентября 2025 г.
В окончательной редакции 10 октября 2025 г.
Принята к публикации 5 ноября 2025 г.

С помощью программы WIEN2k, основанной на методе функционала плотности, рассчитана электронная структура тетрагональных α- и β-фаз и двух вариантов кубических γ-фаз соединения MgAgSb. Из результатов расчетов следует, что структурные фазовые переходы у MgAgSb сопровождаются электронными переходами полупроводник-металл. Анализ особенностей в пространственном распределении зарядовой плотности α-, β- и γ-фаз показал отсутствие ковалентной связи у MgAgSb, что может объяснить наличие нескольких структурных фазовых переходов на небольшом температурном интервале. С помощью программ phonopy и phono3py рассчитаны фононные спектры γ-фазы MgAgSb, а также ее решеточная теплопроводность в интервале температур от 300 до 1000 K. Программа IRelast дала возможность найти для всех фаз MgAgSb как величины упругих констант C_{ij}, так и значения основных прочностных характеристик — модулей сдвига, всестороннего сжатия, Юнга, коэффициента Пуассона, твердости по шкале Виккерса и универсальных индексов анизотропии упругих свойств. На основе анализа полученных данных сделан вывод о том, что α-фаза MgAgSb обладает лучшими механическими свойствами.

Ключевые слова: термоэлектрический материал, расчеты электронной структуры, фононные спектры, решеточная теплопроводность, прочностные механические свойства.

DOI: 10.61011/FTP.2025.07.62007.8590

1. Введение

Соединение α-MgAgSb рассматривается как перспективный термоэлектрический материал (ТЭМ), с помощью которого продемонстрирована возможность создания термоэлектрических генераторов с кпд до 12% в диапазоне температур от 300 до 600 K [1–3]. Высокая эффективность преобразования обеспечивается большими значениями [1–5] безразмерной термоэлектрической добротности ZT:

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{el}}} T, \qquad (1)$$

где T — температура, S — термоэдс (коэффициент Зеебека), σ — электропроводность, κ_{lat} — теплопроводность решетки и κ_{el} — теплопроводность носителей заряда (электронов и дырок). Следует отметить, что максимальная величина $ZT \sim 1.6$ при $T = 523$ K была получена в работе [1] для образцов α-MgAgSb, состав которых был близок к стехиометрическому.

Помимо низкотемпературной тетрагональной α-фазы, в работе [6] с помощью рентгеновской дифракции у соединения MgAgSb было выявлено наличие еще двух фаз — тетрагональной β и кубической γ. Температурный интервал, в котором существуют новые фазы, оказался довольно узок: β-фаза была обнаружена при температуре 300 °C и γ-фаза — при температуре 360 °C. В работе [7] было подтверждено наличие трех кристаллических фаз у MgAgSb. Но для γ-фазы был предложен вариант расположения атомов в элементарной ячейке, отличающийся от варианта работы [6]. В дальнейшем будем обозначать γ-фазы MgAgSb с расположением атомов из работ [6 и 7] как $\gamma 1$ и $\gamma 2$ соответственно.

Учитывая имеющийся [4,7–11] разброс результатов расчетов электронной структуры различных фаз соединения MgAgSb, а также важность вопроса о типе химической связи, реализующемся в данном соединении, представлялось интересным использовать для расчетов электронной структуры и анализа особенностей в зарядовом распределении α-, β-, $\gamma 1$- и $\gamma 2$-фаз MgAgSb тот подход, который ранее применялся для моделирования свойств материалов с изменяемым фазовым состоянием [12,13], халькогенидов сурьмы и висмута [14,15], высокотемпературных сверхпроводников и исходных для их получения соединений [16–18]. Данный подход состоит в использовании для расчета электронной зонной структуры комплекса программ WIEN2k [19,20], обменного потенциала mBJ [21] и электронных корреляций в локальном по зарядовой плотности приближении [22]. Нахождение особенностей в распределении зарядовой плотности и их анализ проводился с помощью программы CRITIC2 [23], разработанной для топологического анализа скалярных полей в периодических решетках на основе метода

Таблица 1. Параметры кристаллических фаз MgAgSb

Фаза, ссылка	Пространственная группа	Z	Параметры решеток	Атом	Тип позиции, координаты атомов
α [6]	Тетрагональная $I\bar{4}c2$ D_{2d}^{10} N120	16	$a = b = 9.176$ Å $c = 12.696$ Å	Mg Ag1 Ag2 Ag3 Sb	16i; −0.036, 0.296, 0.096 4a; 0, 0, 1/4 4b; 0, 0, 0 8e; 0.224, 0.224, 1/4 16i; 0.236, 0.475, 0.12
β [6]	Тетрагональная $P4/nmm$ D_{4h}^{7} N129	2	$a = b = 4.4199$ Å $c = 6.8896$ Å	Mg Ag Sb	2c; 1/4, 1/4, 0.333 2a; 3/4, 1/4, 0 2c; 1/4, 1/4, 0.729
$\gamma 1$ [6]	Кубическая $F\bar{4}3m$ T_d^2 N216	4	$a = b = c = 6.700$ Å	Mg Ag Sb	4b; 1/2, 1/2, 1/2 4c; 1/4, 1/4, 1/4 4a; 0, 0, 0
$\gamma 2$ [7]	Кубическая $F\bar{4}3m$ T_d^2 N216	4	$a = b = c = 6.704$ Å	Mg Ag Sb	4a; 0, 0, 0 4b; 1/2, 1/2, 1/2 4c; 1/4, 1/4, 1/4

„Квантовая теория атомов в молекулах и кристаллах“ [24–26].

Высокие значения ZT (1) у α-MgAgSb связывают как с малой величиной полной теплопроводности $\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{el}}$, так и главным образом с низкой решеточной теплопроводностью κ_{lat}. В литературе [4–7,27] приводятся экспериментальные значения $\kappa_{\text{tot}} \sim 1\,\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ для α-MgAgSb при комнатной температуре. Решеточная теплопроводность κ_{lat}, как правило, оценивается с помощью вычитания из κ_{tot} вклада в теплопроводность носителей заряда κ_{el}, вычисляемого по закону Видемана-Франца:

$$\kappa_{\text{el}} = \text{L}\sigma T, \tag{2}$$

где L — число Лоренца, σ — измеряемая электропроводность, T — температура. При этом возникает существенная неопределенность, связанная как с применимостью формулы (2), так и с числом Лоренца L, которое даже при комнатной температуре может заметно отличаться от его значения для свободных электронов в металле, может зависеть от деталей зонной структуры, механизмов рассеяния электронов и фононов, а также от температуры [28]. Величина κ_{lat} в работах [4–7,27] для α-MgAgSb при комнатной температуре, найденная путем вычитания из κ_{tot} вклада κ_{el} (2), оценивалась как $\kappa_{\text{lat}} \sim 0.6{-}0.8\,\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. В качестве причин низких значений κ_{lat} в экспериментальных и теоретических работах [4–7,9,27,29–31] назывались: дефекты решетки, наличие примесей, специфика химической связи и ангармонизм колебаний атомов. Учитывая значительную неопределенность в оценке κ_{lat} с помощью вышеописанной процедуры, представлялось интересным провести расчеты спектров колебаний атомов и решеточной теплопроводности соединения MgAgSb с помощью программ phonopy [32] и phono3py [33]. Сложность кристаллической структуры α-фазы MgAgSb, в тетрагональной элементарной ячейке которой содержится 16 формульных единиц соединения (48 атомов), требует больших времен расчетов на ЭВМ, поэтому в настоящей работе были выполнены расчеты для $\gamma 1$-фазы MgAgSb.

Помимо высоких значений ZT (1), термоэлектрические материалы должны также обладать хорошими прочностными свойствами, поскольку им приходится длительное время работать в условиях циклических термических нагрузок. Моделирование механических свойств тетрагональных α-, β- и кубических $\gamma 1$-, $\gamma 2$-фаз соединения MgAgSb в настоящей работе проводили с помощью программы IRelast [34], имплементированной в комплекс программ WIEN2k [19].

2. Электронная зонная структура и особенности распределения зарядовой плотности в MgAgSb

Расчеты электронной зонной структуры тетрагональных α-, β- и кубических $\gamma 1$-, $\gamma 2$-фаз соединения MgAgSb проводили с использованием программного комплекса WIEN2k [19,20], основанного на методе функционала плотности (DFT) „Присоединенные плоские волны плюс локальные орбитали“ (An Augmented Plane Wave + Local Orbitals). В качестве обменного потенциала был выбран модифицированный Траном и Блахой [21] обменный потенциал Беке и Джонсона (mBJ), который включает в себя зарядовую плотность и ее градиент, а также плотность кинетической энергии электронов. Электронные корреляции учитывались в приближении локальной плотности (LDA) [22].

Для расчетов были использованы экспериментальные значения структурных параметров решетки кристаллических фаз MgAgSb из работ [6,7], приведенные в

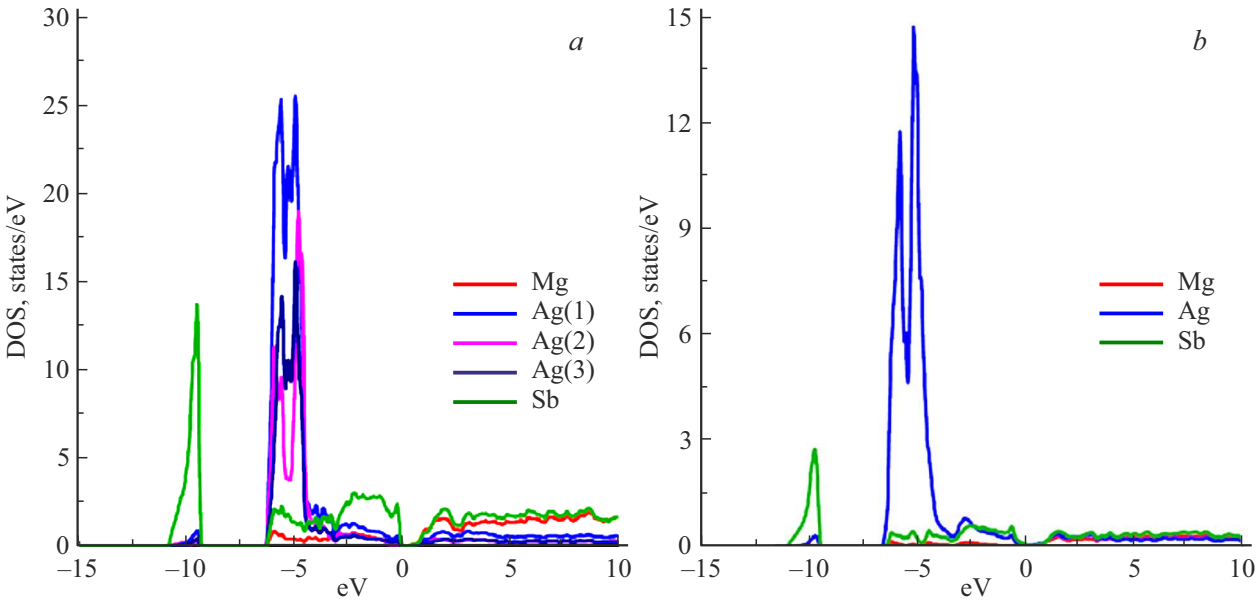

Рис. 1. Полные плотности энергетических состояний для электронов атомов, входящих в состав: *a* — α-MgAgSb, *b* — β-MgAgSb.

табл. 1. В частности, в табл. 1 представлены: названия кристаллических фаз соединения MgAgSb, ссылки на структурные работы, название и номер пространственной группы, описывающей кристаллическую симметрию фазы, количество формульных единиц в элементарной ячейке, параметры решеток, типы позиций, занимаемых атомами, координаты одной из позиций данного типа, выраженные в долях от параметров решетки. Символы и номера пространственных групп в табл. 1 приведены в обозначениях Международных таблиц по кристаллографии [35].

В соответствии с рекомендациями [19,20] состояния электронов Mg, Ag и Sb с энергиями, меньшими -6 ридберг, считались состояниями кора. 3*s*-электроны Mg, 4*d*- и 5*s*-электроны Ag, 5*s*- и 5*p*-электроны Sb рассматривались в качестве валентных. Расчеты проводили с учетом спин-орбитального взаимодействия электронов в атомах, входящих в состав соединения. Для обеспечения необходимой точности в расчетах использовались следующие параметры: разложение по *l*-орбитальному моменту производилось внутри атомных сфер до $l_{\max} = 10$, радиусы атомных сфер $R_{\min}$ для Mg, Ag и Sb брались равными 2.0, 2.2 и 2.3 ат.ед. соответственно. Величина максимального волнового вектора $\kappa_{\max}$, использовавшегося в разложении по плоским волнам, определялась из условия $R_{\min} \cdot \kappa_{\max} = 6.5$, а полное число точек в зоне Бриллюэна равнялось 1000. Критерий сходимости для полной энергии был взят равным 10^{-5} ридберг.

Так как тетрагональная элементарная ячейка α-MgAgSb содержит 16 формульных единиц соединения (48 атомов), то картина электронной зонной структуры представляется малоинформативной. Вследствие этого мы приводим на рис. 1, *a* полные плотности энергетических состояний (DOS) валентных электронов и электронов зоны проводимости для атомов, входящих в состав α-фазы соединения MgAgSb.

Пик в плотности состояний вблизи -10 эВ обусловлен главным образом *s*-электронами Sb. *d*-электроны трех типов атомов Ag дали высокую плотность состояний в области энергий от -6 до -4 эВ. Валентная полоса от -4 до 0 эВ представлена *p*-электронами Sb, а также *s*-электронами Ag и Mg. Расчеты выявили наличие небольшой энергетической щели ~ 0.4 эВ у α-MgAgSb. Для сравнения на рис. 1, *b* представлены полные плотности энергетических состояний (DOS) валентных электронов и электронов зоны проводимости для атомов, входящих в состав β-фазы соединения MgAgSb. В отличие от α-фазы, β-фаза MgAgSb оказалась металлом, но с очень маленькой плотностью состояний на ферми-поверхности.

Для двух вариантов расположения атомов в элементарной ячейке γ-фазы электронная зонная структура заметно отличалась, что можно увидеть на рис. 2, *a, b*.

Основной вклад в состояния валентной полосы от -4 до 0 эВ вносят *d*- и *s*-электроны Ag, *p*-электроны Sb и *s*-электроны Mg. Как следует из рис. 2, *a, b*, $\gamma 1$-фаза MgAgSb представляет собой металл, в то время как у $\gamma 2$-фазы имеется заметная полупроводниковая щель величиной ~ 0.8 эВ.

Полученные в результате расчетов с использованием программы WIEN2k распределения зарядовой плотности в элементарных ячейках α-, β- и γ-фаз соединения MgAgSb были проанализированы с помощью программы CRITIC2 [23]. Цель проведенного анализа — нахождение критических точек типа bond (связь) (BCPs) в распределении зарядовой плотности (в них градиент зарядовой

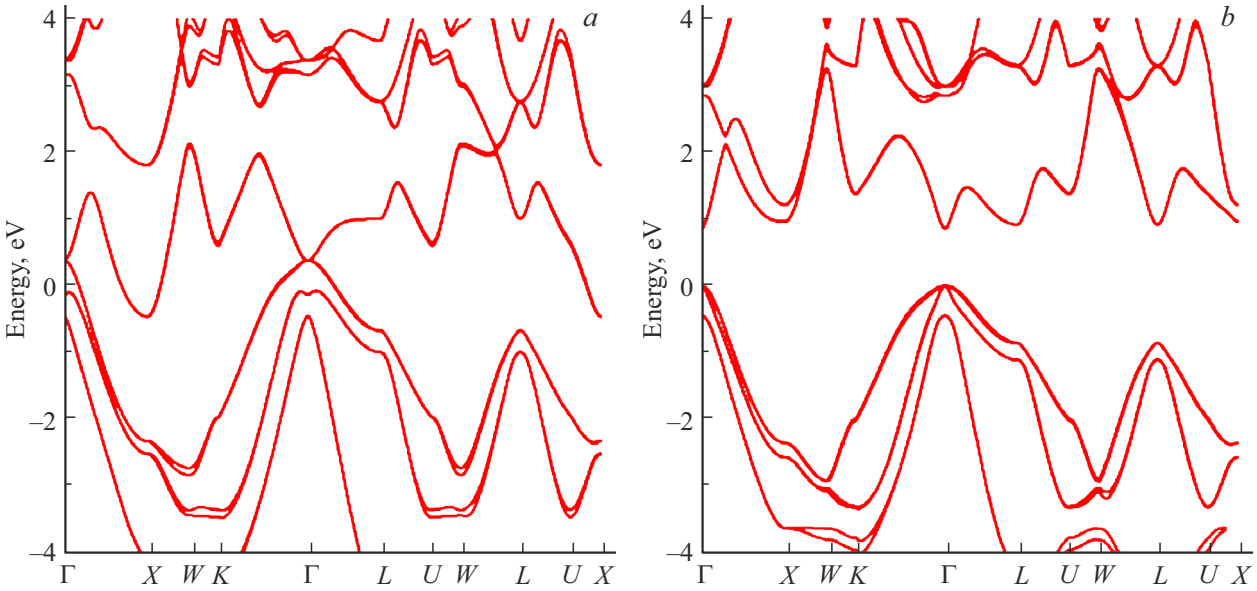

Рис. 2. Электронная зонная структура γ-фаз соединения MgAgSb, рассчитанная для варианта расположения атомов в элементарной ячейке соединения: a — $\gamma 1$, b — $\gamma 2$.

Таблица 2. Параметры критических точек типа bond для α-, β-, $\gamma 1$- и $\gamma 2$-фаз MgAgSb

Фаза	N	Связываемые атомы	d, Å	N_b	$\lvert\lambda_{1,2}\rvert/\lambda_3$	$\Delta\rho_b$, e/Å^5	ρ_b, e/Å^3	f, %	N_{at}
α-фаза	b_1	Ag1–Sb	2.843	2	0.270	0.996	0.294	5.9	$N_{Mg} = 3$
	b_2	Sb–Ag1	2.830	1	0.266	1.038	0.291		$N_{Ag1} = 5$
	b_3	Ag3–Sb	2.871	4	0.246	1.109	0.277		$N_{Ag2} = 8$
	b_4	Sb–Ag2	2.936	1	0.215	1.18	0.243		$N_{Ag3} = 6$
	b_5	Ag2–Ag1	2.912	2	0.143	1.75	0.189		$N_{Sb} = 7$
	b_6	Sb–Mg	2.809	1	0.161	1.75	0.177		
	b_7	Mg–Sb	2.818	1	0.164	1.71	0.177		
	b_8	Mg–Sb	3.006	1	0.152	1.123	0.125		
	b_9	Ag3–Ag2	3.174	2	0.121	1.386	0.123		
β-фаза	b_1	Sb–Ag	2.892	4	0.179	1.740	0.255	10	$N_{Mg} = 5$
	b_2	Sb–Mg	2.730	1	0.170	2.075	0.195		$N_{Ag} = 4$
	b_3	Sb–Mg	3.155	4	0.203	0.504	0.100		$N_{Sb} = 9$
$\gamma 1$-фаза	b_1	Sb–Ag	2.901	4	0.252	1.021	0.268	4	$N_{Mg} = 4$
	b_2	Ag–Mg	2.901	4	0.109	0.721	0.101		$N_{Ag} = 8$
									$N_{Sb} = 4$
$\gamma 2$-фаза	b_1	Ag–Sb	2.901	4	0.224	1.205	0.249	3	$N_{Mg} = 4$
	b_2	Mg–Sb	2.901	4	0.168	1.455	0.153		$N_{Ag} = 4$
									$N_{Sb} = 8$

плотности обращается в нуль, два собственных значения матрицы Гессе вторых производных от зарядовой плотности по координатам отрицательны, а третье собственное значение — положительно) и их параметров для выявления типов химической связи в α-, β- и γ-фазах соединения MgAgSb. Полученные результаты представлены в табл. 2. В частности, в табл. 2 показано, между какими атомами имеется связь, чему равно расстояние d между связываемыми атомами, указано число BCPs данного типа для первого атома из пары связываемых атомов, приведены параметры BCPs: отношения модулей двух отрицательных собственных значений матрицы Гессе к третьему положительному собственному значению $|\lambda_{1,2}|/\lambda_3$, величина которого характеризует степень ковалентности связи, знак и величина Лапласиана зарядовой плотности в BCP $\Delta\rho_b$, величина зарядовой плотности ρ_b в BCP, N_{at} — суммарное количество BCPs, приходящихся на неэквивалентные атомы в элементарной ячейке

соединения, а также значения важного безразмерного параметра — пологости (flatness) f — отношения минимальной зарядовой плотности в критической точке типа cage $\rho_c^{\min}$ к максимальной зарядовой плотности в BCPs $\rho_b^{\max}$, который характеризует однородность распределения зарядовой плотности в кристалле. Для щелочных металлов значения f близки к 100 % [24–26].

Из табл. 2 следует, что у всех фаз MgAgSb отсутствует ковалентный тип связи, характеризуемый отрицательными значениями Лапласиана зарядовой плотности $\Delta\rho_b$ в BCPs, которые говорят о натекании заряда в области вблизи BCPs, значениями отношения $|\lambda_{1,2}|/\lambda_3$, превышающими единицу, а также большими величинами зарядовой плотности ρ_b в BCPs [24–26]. Тип химической связи у всех фаз MgAgSb оказался аналогичен типу связи, ранее выявленному у материалов с изменяемым фазовым состоянием на основе сплавов $(GeTe)_m-(Sb_2Te_3)_n$ [12,13], которые предполагают использовать для изготовления энергонезависимой электронной памяти (они являются и эффективными термоэлектриками), а также у высокотемпературных сверхпроводников и у исходных для их получения соединений [16–18]. Данный тип химической связи характеризуется положительными значениями Лапласиана зарядовой плотности $\Delta\rho_b$ в BCPs, свидетельствующими о выталкивании зарядовой плотности из областей вблизи BCPs, заметными значениями зарядовой плотности ρ_b в BCPs, большими суммарными числами N_{at} BCPs, значительно превышающими валентности атомов, а также малыми величинами параметра f. Этот тип химической связи может вызывать флуктуации зарядовой плотности в образце, аналогичные тем, которые были недавно обнаружены с помощью метода неупругого резонансного рассеяния рентгеновского излучения (RIXS) практически у всех высокотемпературных сверхпроводников, содержащих медь [36,37]. Он может быть причиной существования нескольких структурных фазовых переходов у соединения MgAgSb на небольшом температурном интервале, а также низких значений решеточной теплопроводности.

3. Расчеты колебательных спектров и решеточной теплопроводности γ-фазы MgAgSb

Из-за сложности кристаллической структуры α-фазы для проведения расчетов ее колебательных спектров и решеточной теплопроводности требуются большие времена работы ЭВМ, поэтому было решено ограничиться моделированием решеточных свойств γ-фазы MgAgSb с помощью компьютерных программ phonopy [32] и phono3py [33]. Кроме того, был выбран $\gamma 1$ вариант расположения атомов в элементарной ячейке, так как вариант $\gamma 2$ дает для ряда ветвей колебаний атомов отрицательные значения частот [7]. Для расчетов применялся метод суперъячеек с конечным смещением атомов (finite-displacement supercell approach). На основе данных о параметрах кристаллической структуры $\gamma 1$-фазы MgAgSb (см. табл. 1) с помощью программы phono3py и разработанного нами WIEN2k-интерфейса для программы phono3py осуществлялась генерация набора суперъячеек размерности $2\times2\times2$ с конечными смещениями атомов. Далее с помощью программы WIEN2k производился расчет электронной структуры набора суперъячеек с целью нахождения сил, действующих на атомы, возникших вследствие смещения отдельных атомов в суперъячейках. При расчетах в качестве обменно-корреляционного функционала использовался функционал PBE [38], дающий возможность оптимизировать параметры решетки и координаты атомов в элементарной ячейке и являющийся вариантом обобщенного градиентного приближения (GGA). Расчеты выполнялись без учета спин-орбитального взаимодействия. Параметры, задаваемые для достижения в расчетах требуемой точности, были теми же, что использовались при расчетах электронной зонной структуры α-, β-, $\gamma 1$- и $\gamma 2$-фаз соединения MgAgSb. После обработки результатов расчетов электронной структуры набора суперъячеек программа phono3py генерировала файлы с силовыми константами 2-го и 3-го порядков, на основе которых с помощью программы phonopy рассчитывались фононные спектры. На заключительном этапе с помощью программы phono3py итерационным методом решалось линеаризованное кинетическое уравнение Больцмана для фононов и рассчитывалась решеточная теплопроводность. Полученные спектры колебаний и решеточная теплопроводность $\gamma 1$-фазы MgAgSb представлены на рис. 3, *a, b*.

Результаты расчетов фононных спектров, представленные на рис. 3, *a*, оказались близки к теоретическим фононным спектрам $\gamma 1$-фазы MgAgSb, полученным в работе [7]. На рис. 3, *b* сплошной линией обозначены рассчитанные значения решеточной теплопроводности для области температур 600–800 K, в которой $\gamma 1$-фаза MgAgSb, согласно экспериментальным данным [6,7], или сосуществует с β-фазой (от 600 до 700 K), или присутствует как единственная стабильная фаза (от 700 до 800 K). Пунктиром изображены значения теплопроводности в областях температур 800–1000 и 300–600 K. В первой высокотемпературной области отмечалось сосуществование $\gamma 1$- и $\gamma 2$-фаз MgAgSb [7], а во второй области наличие $\gamma 1$-фазы было обнаружено при охлаждении образца [6]. Нам известна лишь единственная работа [7], в которой приведены экспериментальные данные для теплопроводности κ_{tot} MgAgSb в широком интервале температур от 300 до 710 K, частично захватывающем и область существования $\gamma 1$-фазы MgAgSb. Рассчитанные численные значения κ_{lat} на рис. 3, *b* в области температур 600–700 K не противоречат экспериментальным данным [7].

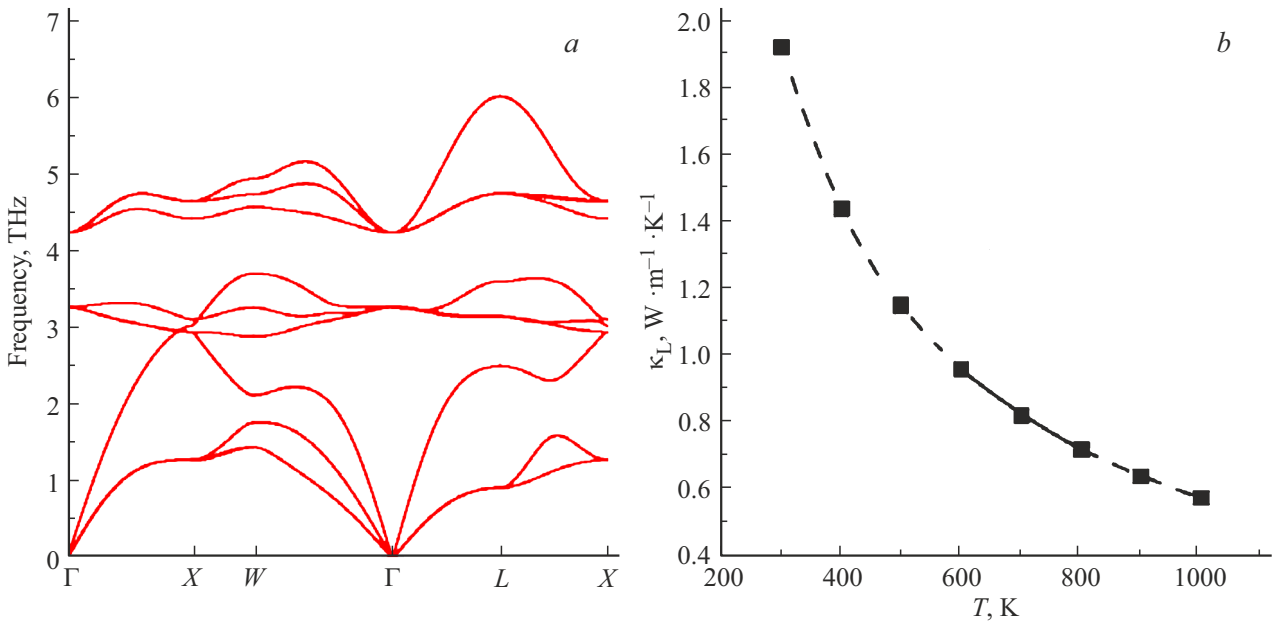

Рис. 3. Спектры колебаний атомов в решетке $\gamma 1$-фазы MgAgSb (a), температурная зависимость решеточной теплопроводности $\gamma 1$-фазы MgAgSb (b).

4. Расчеты механических свойств кристаллических фаз MgAgSb

Моделирование механических свойств тетрагональных α-, β- и кубических $\gamma 1$-, $\gamma 2$-фаз соединения MgAgSb проводили с помощью программы IRelast [34], имплементированной в комплекс программ WIEN2k [19]. В качестве обменно-корреляционного функционала использовался рекомендованный в [34] функционал PBE [38]. Предполагается, что для материала выполняется закон Гука [39]:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl}, \tag{3}$$

где σ_{ij} — тензор напряжений, ε_{kl} — тензор деформаций, c_{ijkl} — тензор упругих модулей (тензор констант упругой жесткости). Каждый из индексов i, j, k, l может принимать значения декартовых координат x, y, z. Благодаря симметрии тензора упругих модулей по парам нижних индексов $c_{ijkl} = c_{jilk}$ соотношение (3) обычно записывают в обозначениях Фойта [39]:

$$\sigma_i = c_{ij}\varepsilon_j, \tag{4}$$

где $i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, а цифры $1, 2, \ldots 6$ соответствуют парам декартовых координат: xx; yy; zz; yz, zy; xz, zx; xy, yx. Вследствие свойств симметрии [39] для кубических кристаллов число независимых упругих модулей равно трем: c_{11}, c_{12}, c_{44}, а для тетрагональных — шести: $c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}, c_{44}, c_{66}$. Критерии механической устойчивости решеток накладывают следующие условия на упругие модули для кубических кристаллов (критерии Борна [40]):

$$c_{11} > c_{12}, \quad c_{44} > 0, \quad c_{11} + 2c_{12} > 0. \tag{5}$$

В ряде статей [41,42] для тетрагональных кристаллов критерии механической устойчивости предлагались в виде:

$$c_{11} > 0, \quad c_{33} > 0, \quad c_{44} > 0, \quad c_{66} > 0, \quad c_{11} - c_{12} > 0,$$

$$c_{11} + c_{33} - 2c_{13} > 0, \quad 2c_{11} + 2c_{12} + c_{33} + 4c_{13} > 0. \tag{6}$$

Однако в работе [43] критерии (6) для тетрагональных кристаллов названы ошибочными. Вместо (6) в работе [43] предложены следующие условия:

$$c_{11} > |c_{12}|, \quad c_{44} > 0, \quad c_{66} > 0,$$

$$(c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2. \tag{7}$$

В программе IRelast [34] энергия кристалла раскладывается в ряд по малым деформациям до слагаемых 2-го порядка в предположении о выполнении закона Гука:

$$E(V, \varepsilon_k) = E_0 + V_0\left(\sum_{i=1}^{6}\sigma_i\varepsilon_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{6}c_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j\right), \tag{8}$$

где E_0 и V_0 — энергия и объем недеформированного кристалла, а E и V — энергия и объем кристалла, подвергнутого деформациям $\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_6$, которые специфическим образом выбираются для различных симметрий кристалла. Упругие константы находятся с помощью второй производной от энергии по деформациям при условии $\varepsilon_k = 0$:

$$c_{ij} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial\varepsilon_i\partial\varepsilon_j}\right)\Big|_{\varepsilon_k=0}. \tag{9}$$

Помимо упругих модулей c_{ij}, программа IRelast [34] находит также макроскопические прочностные характеристики кристаллов — модуль сдвига (shear modulus) G, модуль всестороннего сжатия (bulk modulus) B, модуль Юнга (Young's modulus) E, коэффициент Пуассона (Poisson's ratio) ν. Для их вычисления используются три подхода, называемые по именам их авторов: Фойта [44], Рейса [45] и Хилла [46]. За исключением модулей всестороннего сжатия кубических кристаллов, для которых справедливо равенство $B_V = B_R$, для всех остальных модулей приближение Фойта считается оценкой сверху, приближение Рейса — оценкой снизу, а модули по Хиллу вычисляются как среднее арифметическое от модулей Фойта и Рейса. Модуль сдвига G представляет собой отклик кристалла на обратимую деформацию, вызванную сдвиговым напряжением. Для кубических кристаллов модули сдвига по Фойту G_V и Рейсу G_R выражаются через следующие комбинации упругих модулей [42]:

$$G_V = \frac{1}{5}(c_{11} - c_{12} + 3c_{44});$$

$$G_R = \frac{5(c_{11} - c_{12})c_{44}}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})}. \quad (10)$$

Модуль всестороннего сжатия B демонстрирует реакцию кристалла на однородное гидростатическое давление. Для кубических кристаллов применяют следующее выражение [42]:

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}). \quad (11)$$

Отношение B/G (отношение Паффа [47]) используется для оценки пластичности или хрупкости материала. Если $B/G > 1.75$, то материал считается пластичным.

Для кристаллов с тетрагональной симметрией модули всестороннего сжатия и сдвига выражаются через упругие модули следующим образом [48]:

$$B_V = \frac{1}{9}[2(c_{11} + c_{12}) + c_{33} + 4c_{13}];$$

$$G_V = \frac{1}{30}(7c_{11} - 5c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13} + 12c_{44}). \quad (12)$$

$$B_R = \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}};$$

$$G_R = 15\left[\frac{18B_V}{(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2} + \frac{6}{(c_{11} - c_{12})} + \frac{6}{c_{44}} + \frac{3}{c_{66}}\right]^{-1}. \quad (13)$$

Модуль Юнга E, являющийся мерой жесткости кристалла, и коэффициент Пуассона ν, характеризующий устойчивость кристалла к сдвигу, связаны с модулем всестороннего сжатия B и модулем сдвига G известными соотношениями [39]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}; \quad \nu = \frac{3B - 2G}{6B + 2G}. \quad (14)$$

Таблица 3. Механические свойства α-, β-, $\gamma 1$- и $\gamma 2$-фаз соединения MgAgSb

Свойства	α-фаза	β-фаза	$\gamma 1$-фаза	$\gamma 2$-фаза
c_{11}	111.77	100.39	74.43	66.89
c_{12}	39.85	29.86	57.24	43.67
c_{13}	53.75	50.81	57.24	43.67
c_{33}	103.48	91.68	74.43	66.89
c_{44}	39.88	28.09	48.99	40.92
c_{66}	27.35	5.11	48.99	40.92
B_V	69.08	61.71	62.97	51.41
B_R	69.03	61.41	62.97	51.41
B_H	69.05	61.56	62.97	51.41
G_V	33.40	22.99	32.83	29.20
G_R	31.98	14.29	17.01	20.36
G_H	32.69	18.64	24.92	24.78
B/G	2.11	3.30	2.53	2.08
E_V	86.30	61.35	83.91	73.65
E_R	83.12	39.79	46.82	53.96
E_H	84.71	50.80	66.05	64.05
ν_V	0.292	0.334	0.278	0.261
ν_R	0.299	0.392	0.376	0.325
ν_H	0.296	0.362	0.325	0.292
$H_{V,Chen}$	3.41	−0.26	1.44	2.57
$H_{V,Tian}$	4.64	1.88	3.13	3.89
A^U	0.22	3.05	4.65	2.17
A^L	0.010	1.06	1.47	0.81

Кроме того, программа IRelast [34] вычисляет твердость по шкале Виккерса с помощью двух эмпирических формул — Чена [49] и Тиана [50]:

$$H_{V,Chen} = 2(k^2G)^{0.585} - 3;$$

$$H_{V,Tian} = 0.92k^{1.137}G^{0.708}, \quad (15)$$

где $k = G/B$ — параметр, обратный к отношению Паффа [47], а также индексы анизотропии Ранджанатана A^U [51] и Кубе A^L [52]:

$$A^U = \frac{B_V}{B_R} + \frac{5G_V}{G_R} - 6;$$

$$A^L = \left\{\left[\ln\left(\frac{B_V}{B_R}\right)\right]^2 + 5\left[\ln\left(\frac{G_V}{G_R}\right)\right]^2\right\}^{1/2}. \quad (16)$$

В табл. 3 приведены результаты расчетов механических свойств α-, β-, $\gamma 1$- и $\gamma 2$-фаз соединения MgAgSb, выполненные с помощью программы IRelast [34]. В частности, в табл. 3 даны значения упругих модулей c_{ij}, модулей сдвига G, всестороннего сжатия B, Юнга E и коэффициента Пуассона ν в формулировках Фойта, Рейса и Хилла (10)–(14), отношения Паффа B/G, твердости по шкале Виккерса $H_{V,Chen}$ и $H_{V,Tian}$ (15), а также индексов анизотропии Ранджанатана A^U и Кубе A^L (16). Значения всех модулей и твердости приведены в ГПа. Все остальные характеристики ($\nu, B/G, A^U$ и A^L) — безразмерны.

Из результатов расчетов, представленных в табл. 3, можно сделать ряд выводов о прочностных механических свойствах MgAgSb.

1. Найденные численные значения упругих констант c_{ij} удовлетворяют условиям механической устойчивости (5)–(7) для всех фаз MgAgSb.

2. Все фазы MgAgSb должны обладать пластическими свойствами, поскольку отношение Паффа [47] $B_{\mathrm{H}}/G_{\mathrm{H}}$ для них превышает 1.75.

3. Величины коэффициента Пуассона для всех фаз MgAgSb больше типичных значений: 0.10 для ковалентных [53] и 0.25 для ионных [54,55] кристаллов. Данный факт находится в согласии с типом химической связи у всех фаз MgAgSb, выявленным в результате анализа параметров BCPs, приведенных в табл. 2.

4. β-фаза MgAgSb обладает наихудшими значениями твердости по шкале Виккерса $H_{\mathrm{V,Chen}}$ и $H_{\mathrm{V,Tian}}$ (15) по сравнению с другими фазами, что может привести к ухудшению механических свойств образца при появлении в нем β-фазы.

5. Высокие значения индексов анизотропии Ранджанатана A^{U} и Кубе A^{L} (16) у β-, γ1- и γ2-фаз MgAgSb могут приводить к образованию микротрещин при механических нагрузках [56].

6. α-фаза MgAgSb обладает наилучшими прочностными свойствами по отношению к другим фазам MgAgSb.

Сравнение результатов расчетов механических свойств MgAgSb, представленных в табл. 3, с экспериментальными данными затруднено в связи с их практически полным отсутствием в литературе для β- и γ-фаз. Имеется лишь несколько статей, в которых приведены экспериментальные данные по механическим свойствам стехиометрических образцов α-фазы MgAgSb [27,57]. Наиболее детально были выполнены исследования наноструктурированных образцов α-MgAgSb в работе [57]. Обработка результатов измерений микротвердости с помощью методики, предложенной в работе [58], позволила авторам статьи [57] получить значение модуля Юнга $E = 55$ ГПа, меньшее E_{H} для α-MgAgSb из табл. 3. В то время как величина нанотвердости 3.3 ГПа, найденная в [57], близка к данным для $H_{\mathrm{V,Chen}}$ и несколько меньше $H_{\mathrm{V,Tian}}$ из табл. 3. В работе [27] приведены экспериментальные значения продольной v_l и поперечной v_t скоростей звука для α-MgAgSb, равные, соответственно, 3360 и 1715 м/с. По этим данным с помощью формулы

$$B = \frac{\rho(3v_l^2 - 4v_t^2)}{3}, \tag{17}$$

где ρ — плотность, найдено значение модуля всестороннего сжатия $B = 43.5$ ГПа, меньшее величины B_{H} для α-MgAgSb из табл. 3. Отметим, что полученные для α-MgAgSb в настоящей работе с помощью программы IRelast значения $v_l = 4225$ м/с и $v_t = 2276$ м/с также оказались несколько больше соответствующих значений скоростей звука, приведенных в работе [27]. В двух теоретических работах [42,59] с помощью комплекса компьютерных программ VASP [60] и обменно-корреляционного функционала PBE [38] для α-, β- и γ1-фаз MgAgSb были проведены расчеты упругих модулей c_{ij}, модулей всестороннего сжатия B, сдвига G, Юнга E и коэффициента Пуассона ν. Отметим, что значения упругого модуля c_{44}, приведенные в табл. 3, заметно больше значений c_{44} из работ [42,59]. Величины модулей B, G и E из табл. 3 оказались несколько выше соответствующих значений модулей, приведенных в работах [42,59]. Величины коэффициента Пуассона ν в табл. 3 и в работах [42,59] отличаются незначительно.

5. Заключение

Отметим наиболее существенные результаты настоящей работы.

1. Структурные фазовые переходы между α-, β- и γ-фазами MgAgSb сопровождаются изменениями характера электронной зонной структуры от полупроводникового к металлическому. Вследствие этого при фазовых переходах должен существенно меняться характер температурных зависимостей кинетических коэффициентов — проводимости σ, термоэдс (коэффициента Зеебека) S и теплопроводности k, что и наблюдается в экспериментах [7].

2. Найденные численные параметры седловых критических точек типа bond в распределении зарядовой плотности для всех фаз MgAgSb выявили отсутствие ковалентной химической связи в данном соединении, а также позволили установить, что тип химической связи в MgAgSb аналогичен тому, который имеется у материалов с изменяемым фазовым состоянием, а также у высокотемпературных сверхпроводников и исходных для их получения соединений. Данный факт может объяснить наличие у MgAgSb нескольких структурных фазовых переходов на небольшом температурном интервале, а также низкие значения решеточной теплопроводности. Отсутствие ковалентной связи у MgAgSb подтверждается найденными численными значениями прочностных параметров данного соединения.

3. Анализ рассчитанных значений прочностных механических свойств различных фаз соединения MgAgSb показал, что α-фаза обладает лучшими характеристиками, что подтверждает перспективность ее использования в качестве термоэлектрического материала в области температур 300–600 K.

Финансирование работы

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] X. Zhang, H. Zhu, X. Dong, Z. Fan, Y. Yao, N. Chen, J. Yang, K. Guo, J. Hao, L. He, G. Li, H. Zhao. Joule, **8**, 3324 (2024).
[2] A. Wieder, J. Camut, A. Duparchy, R. Deshpande, A. Cowley, E. Müller, J. deBoor. Materials Today Energy, **38**, 101420 (2023).
[3] Z. Liu, N. Sato, W. Gao, K. Yubuta, N. Kawamoto, M. Mitome, K. Kurashima, Y. Owada, K. Nagase, C.-H. Lee, J. Yi, K. Tsuchiya, T. Mori. Joule, **5**, 1196 (2021).
[4] P. Ying, X. Liu, C. Fu, X. Yue, H. Xie, X. Zhao, W. Zhang, T.-J. Zhu. Chem. Mater., **27**, 909 (2015).
[5] H. Zhao, J. Sui, Z. Tang, Y. Lan, Q. Jie, D. Kraemer, K. McEnany, G. Chen, Z. Ren. Nano Energy, **7**, 97 (2014).
[6] M.J. Kirkham, A.M. dos Santos, C.J. Rawn, E. Lara-Curzio, J.W. Sharp, A.J. Thompson. Phys. Rev. B, **85**, 144120 (2012).
[7] J.-L. Mi, P.-J. Ying, M. Sist, H. Reardon, P. Zhang, T.-J. Zhu, X.-B. Zhao, B.B. Iversen. Chem. Mater., **29**, 6378 (2017).
[8] N. Miao, P. Ghoser. J. Phys. Chem. C, **119**, 1407 (2015).
[9] X. Tan, L. Wang, H. Shao, S. Yue, J. Xie, G. Liu, H. Jiang, J. Jiang. Adv. Energy Mater., **7**, 1700076 (2017).
[10] C.Y. Sheng, H.J. Liu, D.D. Fan, L. Cheng, J. Zhang, J. Wei, J.H. Liang, P.H. Jiang, J. Shi. J. Appl. Phys., **119**, 195101 (2016).
[11] Z. Feng, J. Zhang, Y. Yan, G. Zhang, C. Wang, C. Peng, F. Ren, Y. Wang, Z. Cheng. Sci. Rep., **7**, 2572 (2017).
[12] V.G. Orlov, G.S. Sergeev. Solid St. Commun., **258**, 7 (2017).
[13] В.Г. Орлов, Г.С. Сергеев. Кристаллография, **64**, 396 (2019).
[14] В.Г. Орлов, Г.С. Сергеев. ФТТ, **59**, 1278 (2017).
[15] V.G. Orlov, G.S. Sergeev, E.A. Kravchenko. JMMM, **475**, 627 (2019).
[16] V.G. Orlov, G.S. Sergeev. Physica B, **536**, 839 (2018).
[17] В.Г. Орлов, Г.С. Сергеев. ЖЭТФ, **104**, 107 (2023).
[18] V.G. Orlov, G.S. Sergeev. J. Supercond. Novel. Magn., **38**, 61 (2025).
[19] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, revised edition WIEN2k_23_2 (Release 07/24/2024) (Karlheinz Schwarz, Vienna University of Technology, Austria, 2024). ISBN 3-9501031-1-2.
[20] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks. J. Chem. Phys., **152**, 074101 (2020).
[21] F. Tran, P. Blaha. Phys. Rev. Lett., **102**, 226401 (2009).
[22] J.P. Perdew, Y. Wang. Phys. Rev. B, **23**, 13244 (1992).
[23] A. Otero-de-la-Roza, E.R. Johnson, V. Luaña. Comp. Phys. Commun., **185**, 1007 (2014).
[24] R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory. International Series of Monographs on Chemistry 22* (Oxford Science Publications, Oxford, 1990).
[25] C. Gatti. Z. Kristallogr., **220**, 399 (2005).
[26] *The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design*, ed. by C.F. Matta, R.J. Boyd (WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2007).
[27] P. Ying, X. Li, Y. Wang, J. Yang, C. Fu, W. Zhang, X. Zhao, T. Zhu. Adv. Funct. Mater., **27**, 1604145 (2017).
[28] K.S. Lukas, W.S. Liu, G. Joshi, M. Zebarjadi, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen, C.P. Opeil. Phys. Rev. B, **85**, 205410 (2012).
[29] J. Yang, Y. Wang, H. Yang, W. Tang, J. Yang, L. Chen, W. Zhang. J. Phys.: Condens. Matter, **31**, 183002 (2019).
[30] J.-Y. Yang, W. Zhang, M. Hu. J. Appl. Phys., **125**, 205105 (2019).
[31] X. Li, P.-F. Liu, E. Zhao, Zh. Zhang, T. Guidi, M. Duc Le, M. Avdeev, K. Ikeda, T. Otomo, M. Kofu, K. Nakajima, J. Chen, L. He, Y. Ren, X.- L. Wang, B.-T. Wang, Zh. Ren, H. Zhao, F. Wang. Nature Commun., **11**, 942 (2020).
[32] A. Togo, I. Tanaka. Scripta Materialia, **108**, 1 (2015).
[33] A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, I. Tanaka. J. Phys.: Condens. Matter, **35**, 353001 (2023).
[34] M. Jamal, M. Bilal, I. Ahmad, S. Jaladi-Asadabadi. J. Alloys Compd., **735**, 569 (2018).
[35] *Int. Tables for Crystallography*, v. A. *Space-group symmetry* (5th ed. Ed. by Th. Hahn (Springer, 2005).
[36] R. Arpaia, S. Caprara, R. Fumagalli, G.De. Vecchi, Y.Y. Peng, E. Andersson, D. Betto, G.M. Deluca, N.B. Brookes, F. Lombardi, M. Salluzzo, L. Braicovich, C.Di Castro, M. Grilli, G. Ghiringhelli. Science, **365**, 906 (2019).
[37] R. Arpaia, G. Chiringhelli. J. Phys. Soc. Jpn., **90**, 111005 (2021).
[38] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
[39] J.F. Nye. *Physical properties of Crystals* (Oxford University Press, London, 1959).
[40] M. Born. Math. Proc. Cambridge Philos. Soc., **36**, 160 (1940).
[41] Z. Wu, E. Zhao, H. Xiang, X.-F. Hao, X.-J. Liu, J. Meng. Phys. Rev. B, **76**, 054115 (2007).
[42] J. Wang, X. Fu, X. Zhang, J.-T. Wang, X.-D. Li, Z.-Y. Jiang. Chin. Phys. B, **25**, 086302 (2016).
[43] А.И. Гусев, С.И. Садовников. ФТТ, **64**, 671 (2022).
[44] W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig, Teubner, 1928).
[45] A. Reuss. Z. Angew. Math. Mech., **9**, 94 (1929).
[46] R. Hill. Proc. Phys. Soc. London A, **65**, 349 (1952).
[47] S.F. Pugh. Philos. Mag., **45**, 823 (1954).
[48] J.P. Watt, L. Peselnick. J. Appl. Phys., **51**, 1520 (1980).
[49] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li. Intermetallics, **19**, 1275 (2011).
[50] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao. Int. J. Refr. Metals and Hard Mater., **33**, 93 (2012).
[51] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski. Phys. Rev. Lett., **101**, 055504 (2008).
[52] C.M. Kube. AIP Advances, **6**, 095209 (2016).
[53] J. Haines, J.M. Léger, G. Bocquillon. Ann. Rev. Mater. Res., **31**, 1 (2001).
[54] J.W. Soh, H.M. Lee, H.-S. Kwon. J. Alloys Compd., **194**, 119 (1993).
[55] A. Tasnim, Md. Mahamudujjaman, Md.A. Afzal, R.S. Islam, S.H. Naquib. Results Phys., **45**, 106236 (2023).
[56] V. Tvergraad, J.W. Hutchinson. J. Am. Ceram. Soc., **71**, 157 (1988).
[57] Z. Liu, W. Gao, X. Meng, X. Li, J. Mao, Y. Wang, J. Shuai, W. Cai, Z. Ren, J. Sui. Scr. Mater., **127**, 72 (2017).
[58] W.C. Oliver, G.M. Pharr. J. Mater. Res., **7**, 1564 (1992).
[59] G. Li, Q. An, U. Aydemir, S.I. Morozov, B. Duan, P. Zhai, Q. Zhang, W.A. Goggard III. J. Materiomics, **6**, 24 (2020).
[60] https://www.vasp.at.

Редактор Г.А. Оганесян

Modeling the properties of MgAgSb, a promising thermoelectric material for use in the temperature range of 300–600 K

V.G. Orlov, G.S. Sergeev, A.A. Ivanov

National Research Centre „Kurchatov Institute“,
123182 Moscow, Russia

Abstract Using the WIEN2k program, based on the density functional method, the electronic structure of the tetragonal α- and β-phases and two variants of the cubic γ-phases of the MgAgSb compound was calculated. From the calculation results it follows that the structural phase transitions in MgAgSb are accompanied by semiconductor-metal electronic transitions. Analysis of the features in the spatial distribution of the charge density of the α-, β- and γ-phases showed the absence of covalent bonding in MgAgSb, which can explain the presence of several structural phase transitions over a small temperature range. Using the phonopy and phono3py programs, the phonon spectra of the γ-phase of MgAgSb, as well as its lattice thermal conductivity in the temperature range from 300 to 1000 K, were calculated. The IRelast program made it possible to find for all MgAgSb phases both the values of the elastic constants C_{ij} and the values of the main strength characteristics — shear moduli, compression moduli, Young's modulus, Poisson's ratio, Vickers hardness, and universal indices of elastic property anisotropy. Basing on the analysis of the obtained data, it was concluded that the α-phase of MgAgSb has the best mechanical properties.