



UDK: 537.9 (575.1)

Zokir SHODIYEV,
Samarqand davlat universiteti dotsenti
Davron IMOMNAZAROV,
Samarqand davlat universiteti dotsenti v.b.
Jushqin AXTAMOV,
Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti ilmiy xodimi
Vazira ERGASHEVA,
Samarqand davlat universiteti magistranti
E-mail: texnologiya11@gmail.com

SamDAQI professori, f.-m.f.d O'.O'sarov taqrizi asosida

ELECTRICAL AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF THE MINERALS HAUSMANNITE (Mn_3O_4), ALABANDITE (MnS), AND PENTLANDITE ($(Fe,Ni)_9S_8$)

Annotatiion

In this study, the electrical and thermoelectric properties of the minerals hausmannite (Mn_3O_4), alabandite (MnS), and pentlandite ($(Fe,Ni)_9S_8$) were investigated comprehensively using density functional theory with correlation correction U (DFT+U), the Boltzmann transport equation, and the experimental Van der Pau method. The results indicate that in hausmannite and alabandite, the Seebeck coefficient $S(T)$ monotonically decreases with increasing temperature, whereas the $\sigma/\tau(T)$ value increases significantly with temperature, which is attributed to their p-type semiconductor nature. In pentlandite, $S(T)$ increases linearly in accordance with Mott's formula, while $\sigma/\tau(T)$ decreases with rising temperature, exhibiting metallic behavior, which is also confirmed by experimental observations.

Keywords: DFT+U, thermoelectric properties, Seebeck coefficient, BoltzTraP2, Van der Pau method.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ ГАУССМАННИТ (Mn_3O_4), АЛАБАНДИТ (MnS) И ПЕНТЛАНДИТ ($(Fe,Ni)_9S_8$)

Аннотация

В настоящем исследовании электрические и термоэлектрические свойства минералов гауссманиит (Mn_3O_4), алабандит (MnS) и пентландит ($(Fe,Ni)_9S_8$) комплексно изучались с использованием теории функционала плотности с поправкой на корреляцию U (DFT+U), уравнения переноса Больцмана, а также экспериментального метода ван дер Пау. Результаты показали, что в гауссманиите и алабандите коэффициент Зеебека $S(T)$ монотонно уменьшается с ростом температуры, тогда как величина $\sigma/\tau(T)$ значительно увеличивается при повышении температуры, что объясняется их p-типа полупроводниковой природой. В пентландите значение $S(T)$ линейно возрастает в соответствии с формулой Мотта, тогда как $\sigma/\tau(T)$ уменьшается с увеличением температуры, демонстрируя металлические свойства, что подтверждается и экспериментальными данными.

Ключевые слова: DFT+U, термоэлектрические свойства, коэффициент Зеебека, BoltzTraP2, метод ван дер Пау.

GAUSMANNIT (Mn_3O_4), ALABANDIT (MnS) VA PENTLANDIT ($(Fe,Ni)_9S_8$) MINERALLARINING ELEKTR VA THERMOELEKTR XOSSALARI

Annotatsiya

Ushbu tadqiqotda gausmannit (Mn_3O_4), alabandit (MnS) va pentlandit ($(Fe,Ni)_9S_8$) minerallarining elektr va termoelektr xossalari zichlik funksionali nazariyasi (DFT+U), Boltzmann transport tenglamasi hamda tajribada Van der Pau usuli yordamida kompleks tarzda o'rganildi. Olingan natijalar shuni ko'rsatadiki, gausmannit va alabanditda Zeebek koeffitsienti $S(T)$ harorat oshishi bilan monoton ravishda kamayadi, $\sigma/\tau(T)$ qiymati esa harorat ortishi bilan sezilarli darajada oshadi. Bu holat ularning p-tip yarim o'tkazgich ekanligi bilan izohlanadi. Pentlanditda esa $S(T)$ qiymati Mott formulasi bilan mos ravishda chiziqli tarzda ortib boradi. $\sigma/\tau(T)$ esa temperatura ortishi bilan kamayib, mineralning metallik xossaga ega ekanligini ko'rsatadi. Ushbu metallik xossa tajriba natijalari bilan ham tasdiqlandi.

Kalit so'zlar: DFT+U, termoelektrik xossalari, Zeebek koeffitsienti, BoltzTrap2, Van der Pau usuli

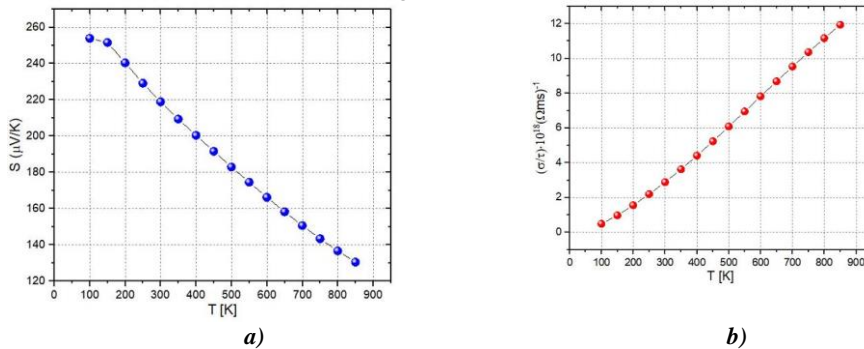
Kirish. So'nggi yillarda yangi, muqobil qayta tiklanuvchi energiya manbalarini izlash, ekologik muammolar va shu bilan birga qazilma yoqilg'ilarni iste'molini kamaytirish zarurati tufayli muhim vazifaga aylandi [1-4]. Bu ayniqsa yo'qotilayotgan energiyani foydali ishga aylantira oladigan materiallarning ahamiyatini oshiradi. Issiqlik va elektr energiyasining bevosita o'zaro aylanishi ko'plab energiya ishlab chiqarish sohalarida muhim rol o'ynaydi. [5,6,7]. Dunyo energiyasining qariyb 70 % samarali ishga aylanmay, issiqlik shaklida isrof qilinmoqda va natijada atrof-muhitga zararli issiqlik va gazlar tarqaladi. Buning asosiy sababi ishlab chiqarish sanoatlari va kimyo sohalaridagi yoqilg'i isrofi hisoblanadi. Ushbu muammolar toza va barqaror energiya manbalariga bo'lgan ehtiyojni oshiradi va samarali ishlatilayotgan issiqlikni qimmatli energiyaga aylantirish, muammoni hal qilishning mumkin bo'lgan yechimlaridan biri ekanligini ko'rsatadi [8-11]. Shu nuqta nazardan, termoelektr (TE) materiallar sanoat jarayonlarida isrof bo'layotgan issiqlikni elektr energiyasiga aylantirish qobiliyati bilan alohida ahamiyat kasb etadi [12].

TE effekti birinchi marta 1821-yilda Zeebek tomonidan kuzatilgan, va unga teskari ta'sir sifatida, sistemaga tok berilganda harorat gradiyenti hosil bo'lishini Peltier aniqlagan [13]. Shundan beri toza va qayta tiklanuvchi energiya ishlab chiqarish uchun yuqori samarali termoelektr materiallarni izlash materialshunoslikdagi eng ustuvor yo'nalishlardan biriga aylandi. Ko'plab TE qurilmalar samaradorligi past bo'lishiga qaramay, ular baribir energiya yig'ishning ko'plab sohalarida keng qo'llanilmoqda. Ular yo'qotilayotgan issiqlikni foydali ishga qayta tiklashda keng va turli xil qo'llanilish imkoniyatlariga ega bo'lishi kutilmoqda. Masalan, Seiko va Sitizen kompaniyalarining termoelektr tamoyiliga asoslangan qo'l soati dizayni bunga misol bo'la oladi [14,15].

Termoelektrik materiallar issiqlikni bevosita elektr energiyasiga aylantirish imkoniyati bilan birgalikda past tannarx va termik barqaror bo'lishi muhim ahamiyatga ega. Ayniqsa, temir, marganets va nikel tarkibli oksidli va sulfidli minerallar past xarajatli va barqaror termoelektrik materiallar sifatida potensial qo'llanilishi mumkin.

Tadqiqot metodologiyasi. Minerallarning termoelektrik xossalari nazariy baholash ikki bosqichdan iborat kompleks hisoblash yondashuvini talab etadi. Birinchi bosqichda materialning elektron tuzilishi va umumiy energiyasi zichlik funksional nazariyasining DFT+U korrelyatsiyali yondashuvi yordamida aniqlanadi. O'tish metallari uchun lokalizatsiyalangan d-orbitalarning kuchli elektron-o'zaro ta'sirini to'g'ri tasvirlash maqsadida Hubbard tuzatmasi qo'llanilib, bu tadqiqotda Mn, Fe va Ni atomlari uchun $U = 4$ eV qiymati tanlandi. Ikkinchi bosqichda DFT+U hisoblaridan olingan energiya dispersiya ma'lumotlari asosida zaryad tashuvchilarning elektr va issiqlik transport xossalari baholanadi. Bu jarayonda Boltzmann transport tenglamasini raqamli yechishga ixtisoslashgan BoltzTraP2 paketi qo'llanilib, elektron spektrlari aniq interpolatsiya qilinadi va natijada Zeebek koeffitsienti, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik (σ/τ) parametrlar hisoblab chiqildi. Tajriba qismida faqat pentlandit mineralining VAXi o'lchandi. Buning sababi barcha namunalar kukun holida bo'lib, ularni 59 MPa bosimda presslab 10x15x1mm o'lchamli paralelepiped shaklida tayyorlandi va inert muhitda (He) 3 soat 600-700°C da qizdirdi. Natijada faqat pentlanditda talab darajasidagi kristallanish sodir bo'lib, qolgan namunalarda solishtirma qarshilik keskin ortib ketishi kuzatildi. Bunga sabab yarimo'tkazgichli minerallarni yaxlit holga keltrish uchun yuqori bosim va chuqur vakumli murakkab sharoit talab qilinishidir.

Natijalar muhokamasi. Gausmannit – Mn_3O_4 (hausmannit) – murakkab mangan oksidi bo'lib, p-tip yarim o'tkazgich xususiyatiga ega [16]. Bu p-tip xossasi Mn^{+2} va Mn^{+3} ionlarining taqsimlanishidan kelib chiqadi. Amaliy ma'lumotlarga ko'ra, Mn_3O_4 dagi elektr o'tkazuvchanlik ikki fazali aktivatsiya energetikasiga bog'liq bo'lib, past haroratli tetragonal fazada ~1.1 eV, yuqori haroratli kub fazada esa ~0.3 eV ekanligi aniqlangan[17]. 1a-rasmda gausmannit minerali uchun hisoblangan Zeebek koeffitsienti $S(T)$ ning haroratga bog'liqligi tasvirlangan.



1-rasm. Gausmannit (Mn_3O_4) mineralining $S(T)$ (a) va $\sigma/\tau(T)$ (b) bog'lanish grafigi.

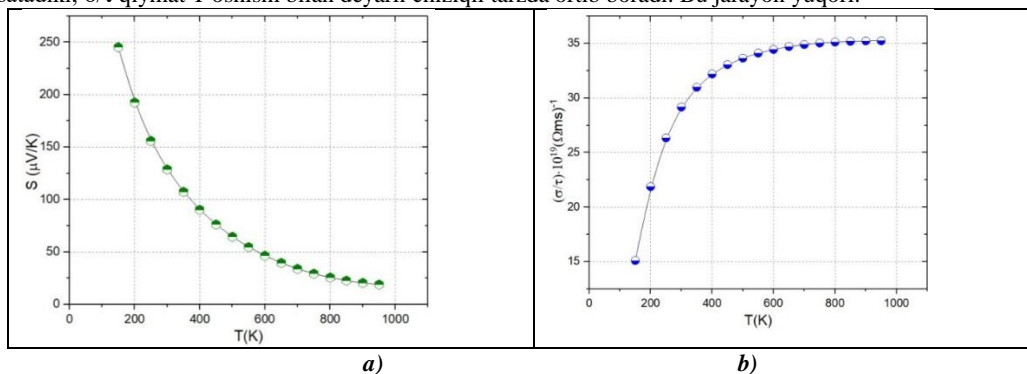
Grafikdan ko'rinadiki, S qiymati harorat oshishi bilan monoton kamayib boradi. N va p tip zaryad tashuvchilar konsentratsiyasi Maksvell-Boltzmann statistikasiga bo'ysunadi.

elektronlar uchun:
$$S_n = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{k_B T} + A_n \right) \tag{4}$$

kovaklar uchun:
$$S_p = +\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_F - E_V}{k_B T} + A_p \right) \tag{5}$$

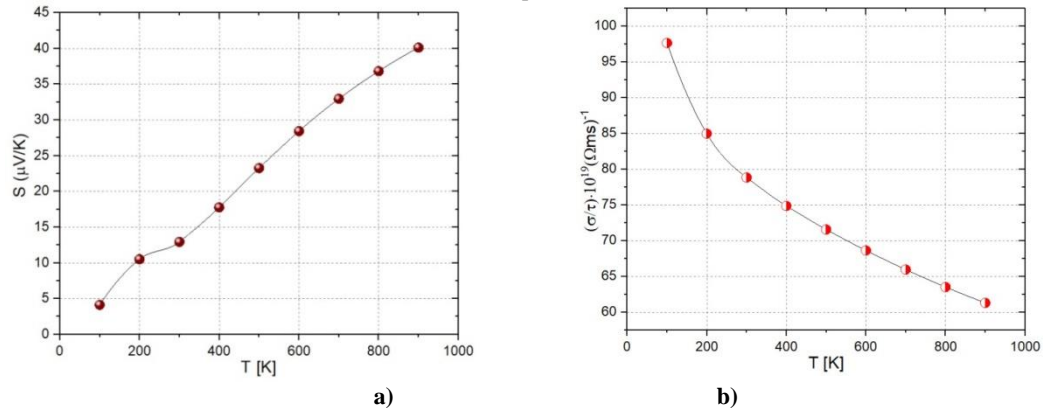
bu yerda: E_C -o'tkazuvchanlik zonasi pastki cheti, E_V -valent zona yuqori cheti, E_F - Fermi energiyasi, A_n, A_p -tarqalish mexanizmi parametrlaridan keladigan tuzatma ($\approx 1 \dots 3$). T oshishi bilan $E_F - E_V$ kamayadi natijada $\rightarrow S$ kamayadi. Shuningdek, BoltzTraP2 hisoblashlari gausmannit uchun p-tip tashuvchilarning ustunligini tasdiqlaydi, chunki $S > 0$ butun harorat oralig'ida saqlanib qolgan.

1b-rasmda elektr o'tkazuvchanlikning relaksatsiya vaqtiga nisbati $\sigma/\tau(T)$ ning haroratga bog'liqligi tasvirlangan. Natijalar shuni ko'rsatadiki, σ/τ qiymat T oshishi bilan deyarli chiziqli tarzda ortib boradi. Bu jarayon yuqori.



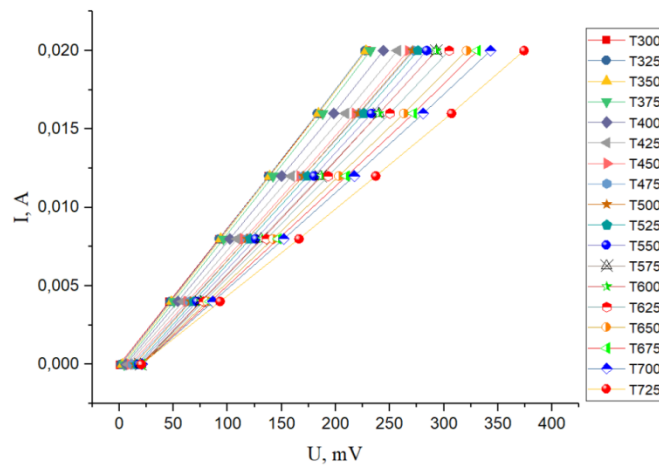
2-rasm. Alabandit (MnS) mineralining $S(T)$ (a) va $\sigma/\tau(T)$ (b) bog'lanish grafigi.

haroratlarda zaryad tashuvchilarning harakati osonlashishi, shuningdek, valent zona bo'ylab energiya taqsimotining kengayishi bilan bog'liq. Grafikdagi o'sish tendensiyasi Mn_3O_4 kabi oksid yarim o'tkazgichlarning o'ziga xos yuqori haroratli transport mexanizmini yaxshi aks ettiradi. Alabandit (MnS) – kubik (rock-salt) tuzilishga ega marganes sulfididir. So'nggi tadqiqotlarda MnS ning $E_g=3.1$ eV bo'lgan keng energiya-oraliqli p-tip yarimo'tkazgich sifatida tavsiflangan [18]. 2a-rasmda alabandit mineralining Zeebek koeffitsienti tasvirlangan. Past haroratlarda S nisbatan yuqori bo'lib, T oshishi bilan eksponensial kamayadi. MnS mineralida tashuvchilar zichligi haroratga juda sezgir ekanligini ko'rsatadi. Past haroratlarda p-tip tashuvchilar konsentratsiyasi ustun bo'lib, yuqori S qiymatlarini hosil qiladi, ammo T ortgani sari ma'lum darajada metallik xarakter kuchayib, $S(T)$ kamayishiga olib keladi. 2b-rasmda σ/τ qiymatining harorat bo'yicha o'zgarishi aks ettirilgan. Grafikdan ko'rinadiki, σ/τ harorat oshishi bilan tez ko'tariladi va taxminan 800–980 K oraliqida to'yinish holatiga yaqinlashadi. Bunday xatti-harakat MnS ning yuqori haroratda tashuvchilar harakatchanligi va zichligining barqarorlashishi bilan izohlanadi. Pentlandit minerali metall tabiatga ega bo'lib DFT+U hisoblashlarida taqiqlangan zona mavjud emasligi e'tirof etilgan [19]. 3a-rasmda pentlandit materialining $S(T)$ bog'lanish grafiqi tasvirlangan bo'lib, temperatura oshishi bilan chiziqli ravishda S ortishi kuzatiladi..



3-rasm. Pentlandit $(Fe,Ni)_9S_8$ mineralining $S(T)$ (a) va $\sigma/\tau(T)$ (b) bog'lanish grafiqi.

Xususan, past temperaturada (100 K atrofida) $S = 4.13$ $\mu V/K$ bo'lib, yuqori temperaturada (900 K ga yaqin) ~ 40.12 $\mu V/K$ gacha yetadi. Bu musbat S qiymati pentlanditning p-tipli metall xossasiga ega ekanligini ko'rsatadi, bunda asosiy zaryad tashuvchilari kovaklar hisoblanadi. Metallarda Fermi darajasi zonaning o'rtasida joylashadi, zaryad tashuvchilar soni o'zgarmaydi. Bu metallning Zeebek koeffitsientini $S \propto T$ temperaturaga to'g'ri proporsional bo'lishini tushuntiradi. Ushbu tendensiya pentlanditni yuqori haroratli



4-rasm. Pentlandit $(Fe,Ni)_9S_8$ mineralining volt amper xarakteristikasi.

termoelektrik qurilmalarda potensial qo'llash mumkinligidan dalolat beradi. 3b-rasmda pentlanditning $\sigma/\tau(T)$ bog'lanishi tasvirlangan. temperaturaning oshishi bilan kamayib borayotgani tasvirlangan. Past temperaturada (~ 100 K) da $\sigma/\tau = 97.6 \cdot 10^{-19} (\Omega ms)^{-1}$ ga yaqin bo'lsa, yuqori temperaturada (900 K) da $\sigma/\tau = 61.2 \cdot 10^{-19} (\Omega ms)^{-1}$ ga tushadi. Bu kamayish metallar uchun xarakterli bo'lib, asosan fonon sochilish va zaryad tashuvchilar harakatchanligining temperaturaga teskari bog'liqligi bilan izohlanadi. Pentlandit mineralining volt amper xarakteristikasi (VAX) tajribada *HMS7000 - Photonic Hall Effect measurement system* qurilmasida 300-725K oraliqida o'lchandi. 4-grafikda pentlandit ($(Fe,Ni)_9S_8$) minerali uchun VAX natijasi keltirilgan. Grafikdan ko'rinadiki, barcha bog'lanishlar chiziqli bo'lib, material om qonuniga bo'ysunadi. Biroq temperatura ortishi bilan bir xil kuchlanish qiymatlarida tok kuchining kamayishi kuzatiladi. Bu holat shuni anglatadiki, temperatura oshganda mineralning elektr qarshiligi ortmoqda. Bunday VAX metall tipidagi o'tkazuvchanlikka xos bo'lib, temperatura oshishi bilan kristall panjaraning tebranishi (fononlar) kuchayadi, elektronlar ko'proq sochiladi, elektronlarning erkin harakati qiyinlashadi natijada tok kamayadi. Pentlandit mineralining nazariy tahlili uning metall tabiatga ega ekanligini ko'rsatgan bo'lsa, tajriba natijasi ham ushbu xossani tasdiqladi.

Xulosa. Ushbu tadqiqot yakunida minerallarning elektr va termoelektr parametrlarining haroratga bog'liqligi tahlili quyidagi asosiy xulosalarga olib keldi. Zeebek koeffitsienti $S(T)$ grafiqi gausmannit va alabanditni magnit yarim o'tkazgich, pentlanditni esa metallik xossaga ega ekanligini ko'rsatdi.

Gausmannit (Mn_3O_4) mineralining Zeebek koeffitsienti $S(T)$ sof Mn metalliga nisbatan 22 martaga yuqori ekanligi aniqlandi.

Uchala mineralning transport xossalari tahlili ularning arzon, barqaror va ekologik xavfsiz termoelektrik materiallar qatoriga kirishi mumkinligini ko'rsatdi. Umuman olganda, olingan natijalar ushbu minerallarning termoelektrik qurilmalar uchun istiqbolli tabiiy materiallar sifatida qo'llanilish imkoniyatini asoslaydi.

ADABIYOTLAR

1. Hasan S, San S, Baral K, Li N, Rulis P, Ching WY. First-Principles Calculations of Thermoelectric Transport Properties of Quaternary and Ternary Bulk Chalcogenide Crystals. *Materials* 2022;15:2843. <https://doi.org/10.3390/ma15082843>
2. Khan SA, Azam S. Electronic structure and thermoelectric properties of $PbS_{1-x}Te_x$ alloys: Ab initio study. *Superlattices Microstruct* 2018;124:248–256. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.04.031>
3. Rull-Bravo M, Moure A, Fernández JF, Martín-González M. Skutterudites as thermoelectric materials: revisited. *RSC Adv* 2015;5:41653–41667. <https://doi.org/10.1039/c5ra03942h>
4. Tan G, Zhao L, Kanatzidis MG. Rationally designing High-Performance bulk Thermoelectric Materials. *Chem Rev* 2016;116:12123–12149. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00255>
5. Pichanusakorn P, Kuang YJ, Patel C, Tu CW, Bandaru PR. Feasibility of enhancing the thermoelectric power factor in GaN_xAs_{1-x} . *Phys Rev B* 2012;86:085314. <https://doi.org/10.1103/physrevb.86.085314>
6. Ouadi S, Fecher GH, Felser C, Schwall M, Naghavi SS, Gloskovskii A, Kobayashi K. Electronic structure and optical, mechanical, and transport properties of $CoTiSb$. *Phys Rev B* 2012;86:045116. <https://doi.org/10.1103/physrevb.86.045116>
7. Owais M, Luo X, Huang B, Yang Y, Rehman M, Mushtaq RT. Enhancing Thermoelectric Performance of Mg_3Sb_2 Through Substitutional Doping. *Energies* 2024;17:5358. <https://doi.org/10.3390/en17215358>
8. Ismail B, Ahmed W. Thermoelectric power generation using Waste-Heat energy as an alternative green technology. *Recent Pat Electr Eng* 2009;2:27–39. <https://doi.org/10.2174/1874476110902010027>
9. Biswas K, He J, Blum I, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature* 2012;489:414–418. <https://doi.org/10.1038/nature11439>
10. Wang D, He W, Chang C, Wang G, Wang J, Zhao L. Thermoelectric transport properties of rock-salt $SnSe$: first-principles investigation. *J Mater Chem C* 2018;6:12016–12022. <https://doi.org/10.1039/c8tc01314d>
11. Scherrer H, Rowe D, Kajikawa T, Matsubara K, Issi J, Goldsmid HJ, Morgunov IV. *Thermoelectrics Handbook*. 2010. <https://doi.org/10.1201/9781420038903>
12. Kraemer D, Poudel B, Feng H, Caylor JC, Yu B, Yan X, Chen G. High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration. *Nat Mater* 2011;10:532–538. <https://doi.org/10.1038/nmat3013>
13. Naghavi SS, He J, Xia Y, Wolverson C. Pd_2Se_3 Monolayer: A Promising 2D Thermoelectric Material with Ultralow Lattice Thermal Conductivity and High Power Factor. *arXiv* 2018. <https://doi.org/10.48550/arxiv.1804.06756>
14. Ziman J. *Principles of the Theory of Solids*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press; 1972.
15. Nag BR. *Electron Transport in Compound Semiconductors*. Springer; 1980.
16. Ricci F, Chen W, Aydemir U, et al. An ab initio electronic transport database for inorganic materials. *Sci Data* 2017;4:170085.
17. Sparks TD. *Oxide Thermoelectrics: The Role of Crystal Structure on Thermopower in Strongly Correlated Spinels*. Ph.D. dissertation, Harvard Univ.; 2012.
18. Çayır Taşdemirci T. Synthesis of MnS thin film: investigation of thickness-dependent physical properties. *Indian J Phys* 2025;99:3247–3254.
19. Kuvandikov O, Shodiev Z, Imomnazarov D, Akhtamov J. Experimental and DFT Study of Magnetic and Electrical Properties of the Mineral Pentlandite. *AIP Conf Proc* 2025;3377:050009. <https://doi.org/10.1063/5.0299544>