

## بررسی خواص الکترونی نانوساختارهای $C_{20-n}Ge_n$ و $C_{20-n}Si_n$ ( $n=1-5$ )

### به روش نظریه تابعی چگالی

فرخ رؤیا نیکمرام<sup>1\*</sup>، مریم قلی زاده آرشتی<sup>2</sup>، سپیده کتابی<sup>3</sup>

<sup>1</sup>گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، تهران، ایران

<sup>2</sup>گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، تهران، ایران

<sup>3</sup>گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شرق، تهران، ایران

دریافت: 1396/12/13 ویرایش نهایی: 1397/07/07 پذیرش: 1397/07/09

#### چکیده

در این تحقیق نانو ساختارهای  $C_{20}$  bowl،  $C_{20-n}Si_n$  ( $n=1-5$ ) و  $C_{20-n}Ge_n$  ( $n=1-5$ ) از نظر پایداری ترمودینامیکی، گاف انرژی، هدایت الکتریکی و کاربرد آنها در سلول خورشیدی به کمک نظریه تابعی چگالی در سطح محاسبات کوانتومی LSDA/6-31G در دمای اتاق مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته‌اند. پایداریترین ساختارها در 300 کلون،  $C_{17}Si_3$  و  $C_{15}Ge_5$  نتیجه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که تعداد استخلاف سیلیکون و یا ژرمانیم تأثیر منظمی بر گاف انرژی ندارد اما منجر به کاهش قابل ملاحظه گاف انرژی در همه ساختارها و افزایش هدایت الکتریکی می‌شود. کمترین گاف انرژی و بیشترین هدایت الکتریکی در  $C_{17}Ge_3$  و  $C_{16}Si_4$  به دست آمده است. گاف سطح انرژی تراز هوموی جزء دهنده الکترون و سطح انرژی تراز لوموی جزء پذیرنده الکترون، فاکتور مهمی در انتقال الکترون بین دو ساختار با پتانسیل کاربرد فتو ولتائیکی است. دو ساختار  $C_{17}Si_3$  به عنوان پذیرنده الکترون و  $C_{15}Ge_5$  به عنوان دهنده الکترون، با ماکزیمم مقدار ولتاژ ( $V_{oc}$ ) (1/93 ولت)، می‌توانند در ساخت سلول خورشیدی به کار روند.

کلیدواژه‌گان:  $C_{20}$  bowl، استخلاف سیلیکون، ژرمانیم، نظریه تابعی چگالی، گاف انرژی،  $V_{oc}$

#### مقدمه

تخمین خواص الکترونی ماده و پیش‌بینی انتقال الکترونی بین مواد، دارند. مواد خالص معمولاً تحرک پذیری الکترونی پایینی دارند و یا عایق الکتریکی هستند. تصحیح شیمیایی نانوساختارها می‌تواند در ارتقاء پتانسیل الکترونیکی آنها مؤثر باشد. طراحی و ساخت نانو ساختارهای اصلاح شده، به صورت افزودن ناخالصی و یا هترو اتم به یک مولکول آلی، تحرک پذیری الکترونی و هدایت الکتریکی آنرا چندین برابر افزایش می‌دهد [2-3].

اندازه‌گیری گاف انرژی می‌تواند در پیشنهاد ساختارهایی با کاربرد الکترونیکی سهم مهمی داشته باشد [4]. برای دستیابی به گاف انرژی، روش‌های

در سال‌های اخیر استفاده از مولکول‌ها در الکترونیک، به عنوان اجزاء فعال دستگاه‌های الکترونیکی توسعه یافته است. در این راستا، توجه پژوهشگران به مطالعه خواص رسانایی سامانه‌های نانو، مانند فولرن‌ها جلب شده است. خواص الکترونی ماده قویاً متأثر از میزان غیر مستقر بودن الکترون‌ها و تحرک پذیری آنها در ماده است [1]. از این رو سنتز ساختارهایی با پایداری ترمودینامیکی، تحرک الکترونی و هدایت الکتریکی مناسب، مورد توجه قرار گرفته است. روش‌های شیمی کوانتومی کاربرد روزافزونی در

\*نویسنده مسئول: Nikmaram87@yahoo.com

نیمه‌هادی‌های آلی، در مقایسه با اوربیتال‌های هیبریدی  $sp^2$ ، به‌واسطه افزایش تحرک و عدم استقرار الکترون‌های  $\pi$ ، گاف انرژی کوچکتری دارند. مقدار عددی گاف انرژی در نیمه هادی‌ها معمولاً در گستره 0/5 تا 2 الکترون ولت است. گاف انرژی ژرمانیم و سیلیکون به ترتیب برابر با 0/66 و 1/12 الکترون ولت است [8].

در سامانه‌های فتو ولتائیک، مانند سلول‌های خورشیدی، در صورتی که گاف انرژی ساختار، متناظر با طیف خورشید (1/1 eV) باشد، انرژی خورشیدی با بازدهی خوب، تبدیل به جریان الکتریکی می‌شود. بهترین کارایی سلول خورشیدی در دمای متعارفی 300 کلوین ارزیابی می‌شود [9-10].

در سامانه‌های فتو ولتائیک، سطح انرژی اوربیتال مولکولی هومو از جزء دهنده الکترون و سطح انرژی اوربیتال مولکولی لومو از جزء پذیرنده الکترون، فاکتور مهمی در میزان انتقال بار بین این دو جزء است که نتیجه آن ایجاد ولتاژ مدار باز  $V_{oc}^4$  است.  $V_{oc}$  ماکزیمم اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو جزء در سامانه مدار باز در حالتی است که جریان صفر است. مقدار گاف انرژی محاسبه شده توسط Belghiti و همکاران برای سلول خورشیدی حاصل از مشتق فولرن (6و6) فنیل-C61-بوتیریک اسید متیل استر به‌عنوان پذیرنده الکترون و ترکیبات تیوفنی به‌عنوان دهنده الکترون در سطح محاسباتی B3LYP/6-31G(d) در گستره 0/99 تا 1/89 الکترون ولت به‌دست آمده است [11].

مختلفی وجود دارد. روش  $NBO^1$  یکی از این روش‌هاست. در این روش از مفهوم اوربیتال طبیعی برای توزیع الکترون‌ها در اوربیتال‌های مولکولی و اتمی استفاده می‌شود. تجزیه و تحلیل  $NBO$  بر پایه روشی است که تابع موج را به‌شکل مستقر آن تبدیل می‌کند. اوربیتال‌های طبیعی پیوندی که بالاترین عدد اشغال را دارند، تقریباً همه چگالی الکترونی را در بر می‌گیرند و تصویر دقیقی از چگالی در مدل ساختار لوویس ارائه می‌دهند. اما اوربیتال‌های طبیعی غیرپیوندی باقی مانده اوربیتال‌های ضدپیوندی و ریدبرگ، شامل کسر کوچکی از چگالی الکترونی هستند. اوربیتال‌های طبیعی پیوندی نقش اصلی را در غیرمستقر کردن ساختار لوویس دارند. مجموعه کاملی از اوربیتال‌های طبیعی پیوندی لوویس (دهنده) و غیر لوویس (گیرنده) نیاز است تا توزیع چگالی الکترونی به‌شکل کامل توصیف شود. برهم‌کنش‌های غیرمستقر دهنده-گیرنده بین اوربیتال‌های طبیعی پیوندی لوویس و غیرلوویس، انرژی را نسبت به اوربیتال‌های مولکولی پر شده کاهش می‌دهد. این امر منطبق با اثرات شیمیایی است که از پایداری رزونانس انتظار می‌رود. اختلاف انرژی بین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده توسط الکترون‌ها  $(Homo)^2$  و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده  $(Lumo)^3$ ، گاف انرژی نامیده می‌شود. این انرژی در حقیقت انرژی لازم برای انتقال یک الکترون است که در خارجی‌ترین لایه پر شده الکترونی قرار داد [7-5].

<sup>4</sup> open-circuit voltage

<sup>1</sup> Natural Bond Orbital

<sup>2</sup> Highest Occupied Molecular Orbital

<sup>3</sup> Lowest Unoccupied Molecular Orbital

جدول 1. انرژی ایزومرهای C<sub>20</sub> در محاسبات مختلف

Ref	نویسنده(گان)	Method	انرژی
15	Parasuk and Almlof (1991)	HF	$E_{ring} < E_{bowl} < E_{cage}$
16	Feyereisen et al. (1992)	HF	$E_{ring} < E_{bowl} < E_{cage}$
17	Brabec et al. (1992)	LDA	$E_{cage} < E_{bowl} < E_{ring}$
18	Wang et al. (1996)	LDA	$E_{cage} < E_{bowl} < E_{ring}$
19	Raghavachari et al. (1993)	GGA	$E_{ring} < E_{bowl} < E_{cage}$
20	Allison and Beran (2004)	Hybrid HF/DFT	$E_{ring} < E_{bowl} < E_{cage}$
21	Xu et al. (2006)	DFT/B3LYP	$E_{ring} < E_{bowl} < E_{cage}$
22	Taylor et al. (1995)	CCSD	$E_{cage} \approx E_{bowl} < E_{ring}$
23	An et al. (2005)	CCSD	$E_{bowl} < E_{cage} < E_{ring}$
24	Cao (2001)	Tight-binding	$E_{cage} < E_{bowl} < E_{ring}$
25	Grossman et al. (1995)	QMC pseudo potential	$E_{bowl} < E_{ring} < E_{cage}$
26	Sokolova et al. (2000)	QMC(all electron)	$E_{bowl} < E_{ring} < E_{cage}$

### محاسبات

در این تحقیق از روش نظریه تابعی چگالی<sup>3</sup> (DFT) در سطح محاسبات مکانیک کوآنتومی LSDA/6-31G برای بهینه سازی<sup>4</sup> ایزومرهای فولرن C<sub>20</sub> در فاز گاز استفاده شده است. در تقریب چگالی اسپین موضعی<sup>5</sup> LSDA، توابع همبستگی و تبدیلی الکترونی توأمأ استفاده می‌شوند [27-28].

در تحقیق تجربی دیگری که توسط Pablo P. Boix و همکاران صورت گرفته، ولتاژ حاصل از سلول خورشیدی

[6,6] phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester به‌عنوان پذیرنده و مشتقات پلیمری تیوفن به‌عنوان دهنده الکترون در حلال کلروفرم، 0/78 ولت به‌دست آمده است [12].

فولرن<sup>1</sup> C<sub>20</sub> با الکترون‌خواهی بالا، کاندید مناسبی برای ساختارهای نانوالکترونیک است [13]. فولرن و مشتقات آن در ساخت نانو سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شوند.

فولرن C<sub>20</sub> به‌صورت ایزومرهای cage و bowl و ring (شکل 1) در سال 2000 با بروماسیون و سپس حذف برم از دودکا هیدران<sup>2</sup> C<sub>20</sub>H<sub>20</sub> سنتز شده است [14].

پایداری نسبی ایزومرهای فولرن C<sub>20</sub> با روش‌های مختلف محاسباتی مقایسه شده است [13]. پایداری ایزومر بستگی قابل توجهی به روش و سطح محاسبات دارد. محاسبات هارتری-فاک توسط پاراسوک و همکاران نشان داده است که پایدارترین ایزومر از C<sub>20</sub>، ایزومر ring و سپس به‌ترتیب bowl و cage هستند [13] تحقیقات موجود در منابع در مورد پایداری ایزومرهای C<sub>20</sub> در جدول 1 آمده است [15-26].

<sup>4</sup> optimization

<sup>5</sup> Local Spin Density Approximation

<sup>1</sup> Fullerene

<sup>2</sup> dodecahedrane

<sup>3</sup> Density Functional Theory (DFT)

مقدار ولتاژ حاصل از جفت ساختارها، در سطح محاسباتی LSDA/6-31G مورد محاسبه قرار گرفته است.

هدف تعیین جفت ساختارهایی با کاربرد فتو ولتائیک است. استخلاف فولرن C<sub>20</sub> bowl با ژرمانیم و سیلیکون بر روی حلقه پنج ضلعی از یک تا پنج استخلاف، انجام گرفته است.

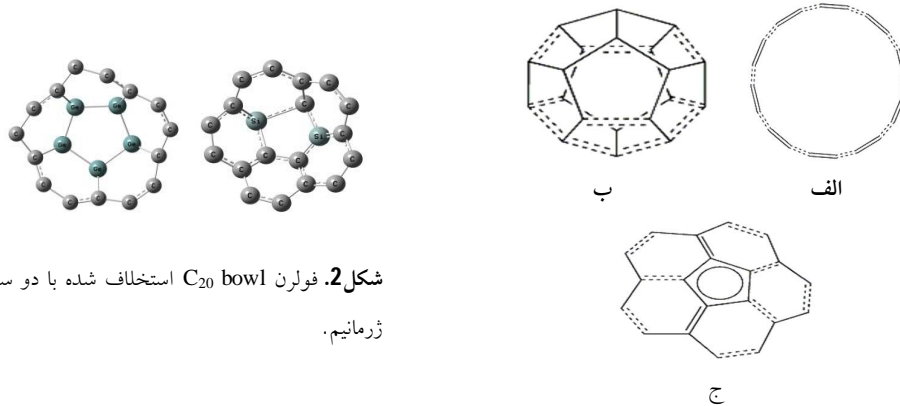
برای نمونه، فولرن استخلاف شده با پنج ژرمانیم و دو سیلیکون در شکل 2 مشاهده می‌شود. پایداری ترمودینامیکی نسبی هر ساختار مطابق معادله 1 با محاسبه اختلاف انرژی آزاد گیبس ساختار استخلاف شده، با انرژی آزاد گیبس فولرن بدون استخلاف به دست آمده است. نتایج در جدول 2 مشاهده می‌شوند.

$$\Delta G = G_{\text{substituted structure}} - G_{\text{C}_{20} \text{ bowl}} \quad 1$$

انرژی ایزومرهای C<sub>20</sub> cage و C<sub>20</sub> bowl و C<sub>20</sub> ring در سطح محاسباتی LSDA/6-31G به ترتیب برابر با -762/02 و -767/32 و -752/49 هارتری به دست آمده است. بنابراین از ساختار C<sub>20</sub> bowl در ادامه تحقیق استفاده شده است. ساختارهای C<sub>20</sub> bowl با استخلاف‌های سیلیکون به تعداد 1 تا 5 اتم و نیز با استخلاف‌های ژرمانیم به تعداد 1 تا 5 اتم بهینه‌سازی شده‌اند. محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی IR برای تشخیص پایدارترین هندسه مولکولی (با فرکانس‌های حقیقی) با مقیاس 0/986 انجام گرفته است [29]. همه محاسبات بهینه‌سازی، محاسبات فرکانسی، دستیابی به اوربیتال‌های مولکولی و کمیت‌های ترمودینامیکی، در سطح محاسباتی LSDA/6-31G با نرم‌افزار Gaussian 03 [30]، در دمای اتاق 300 کلوین، صورت گرفته است. پایداری ترمودینامیکی نانو فولرن C<sub>20</sub> bowl استخلاف شده با سیلیسیم و یا ژرمانیم در دمای اتاق، همچنین اثر تعداد استخلاف Si و Ge در تغییر گاف انرژی، تغییر هدایت الکتریکی و

جدول 2. G و ΔG در دمای 300 کلوین در سطح محاسباتی LSDA/6-31G

G/ kJ.mol <sup>-1</sup>				
C <sub>20</sub>	C <sub>19</sub> Si <sub>1</sub>	C <sub>18</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> Si <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> Si <sub>4</sub>
552/326	527/625	507/795	359/783	462/637
C <sub>19</sub> Ge <sub>1</sub>	C <sub>18</sub> Ge <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> Ge <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> Ge <sub>4</sub>	C <sub>15</sub> Ge <sub>5</sub>
669/674	420/807	469/005	340/841	214/179
ΔG/ kJ.mol <sup>-1</sup>				
C <sub>19</sub> Si <sub>1</sub>	C <sub>18</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> Si <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> Si <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> Si <sub>5</sub>
-24/701	-44/531	-192/543	-89/688	-91/619
C <sub>19</sub> Ge <sub>1</sub>	C <sub>18</sub> Ge <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> Ge <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> Ge <sub>4</sub>	C <sub>15</sub> Ge <sub>5</sub>
117/348	-131/519	-83/320	-211/485	-338/147



شکل 1. الف: C<sub>20</sub> ring. ب: C<sub>20</sub> cage. ج: C<sub>20</sub> bowl.

شکل 2. فولرن C<sub>20</sub> bowl استخلاف شده با دو سیلیکون و پنج ژرمانیم.

جدول 3. انرژی هومو، انرژی لومو، گاف انرژی، درصد تغییر گاف انرژی و هدایت الکتریکی ساختارها در دمای اتاق.

Structure	E <sub>Lumo</sub> / eV	E <sub>Homo</sub> / eV	E <sub>gap</sub> / eV	%ΔE <sub>gap</sub>	σ
C <sub>20</sub>	-1/55	-5/97	4/42	-	0/01203
C <sub>18</sub> Ge <sub>2</sub>	-3/5	-54/24	1/74	60/63	0/17552
C <sub>17</sub> Ge <sub>3</sub>	-4/36	-5/05	0/69	84/38	0/50157
C <sub>16</sub> Ge <sub>4</sub>	-3/66	-5/07	1/41	68/09	0/24414
C <sub>15</sub> Ge <sub>5</sub>	-3/67	-5/32	1/65	62/66	0/19204
C <sub>19</sub> Si <sub>1</sub>	-3/72	-5/58	1/86	57/91	0/15567
C <sub>18</sub> Si <sub>2</sub>	-4/22	-5/28	1/06	76/01	0/34645
C <sub>17</sub> Si <sub>3</sub>	-3/09	-5/63	2/54	42/53	0/07886
C <sub>16</sub> Si <sub>4</sub>	-4/47	-5/02	0/55	87/55	0/57694
C <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	-4/34	-5/36	1/02	76/92	0/36059

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{Lumo}} - E_{\text{Homo}} \quad 2$$

هدایت الکتریکی<sup>1</sup> σ، متناسب با  $\exp(-E_{\text{gap}}/2K_{\text{B}}T)$  است که در آن،  $k_{\text{B}}$  ثابت بولتزمن است [31-34]. در این تحقیق، هدایت الکتریکی در دمای ثابت اتاق (T=300K)، با معادله<sup>3</sup> محاسبه شده است.

$$\sigma \propto \exp(-E_{\text{gap}}) \quad 3$$

با افزایش گاف انرژی، میزان انتقال الکترون‌ها و هدایت الکتریکی کاهش می‌یابد. از این رو در این مطالعه، اثر تعداد استخلاف اتم‌های ژرمانیم و یا سیلیکون، بر گاف انرژی و هدایت الکتریکی فولرن C<sub>20</sub> bowl استخلاف شده، بررسی می‌گردد. گاف انرژی با معادله<sup>2</sup> داده می‌شود.

<sup>1</sup> electrical conductivity

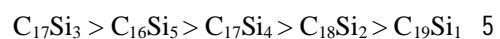
## نتایج و بحث

در این تحقیق

نانو ساختارهای  $C_{20} bowl$ ،  $C_{20-n}Si_n$  و  $C_{20-n}Ge_n$  از نظر پایداری ترمودینامیکی در دمای اتاق، گاف انرژی، هدایت الکتریکی و کاربرد آنها در سلول خورشیدی در سطح محاسبات کوآنتومی LSDA/6-31G مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته‌اند.

از نتایج تغییر انرژی آزاد گیبس ساختارها که بر اساس معادله 1 محاسبه و در جدول 2 آمده است، پایداری ترمودینامیکی آنها در دمای اتاق بررسی شده است.

همه ساختارهای با استخلاف سیلیکون  $C_{20-n}Si_n$  ( $n=1,2,3,4,5$ ) با مقادیر  $\Delta G$  منفی، از نظر ترمودینامیکی، پایدارتر از  $C_{20} bowl$  هستند. ساختار  $C_{17}Si_3$  با  $\Delta G$  برابر با  $-192,543 \text{ kJ.mol}^{-1}$  پایدارترین و  $C_{19}Si_1$  با  $-24,701 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ناپایدارتر از بقیه است. ترتیب پایداری ساختارهای با استخلاف سیلیکون به صورت زیر است:



در ساختارهایی با استخلاف ژرمانیم،  $C_{20-n}Ge_n$  ( $n=1,2,3,4,5$ )، ساختار با یک استخلاف  $C_{19}Ge_1$  ناپایدارتر از  $C_{20} bowl$  و بقیه پایدارتر هستند. از اینرو در ادامه تحقیق، از ساختار  $C_{19}Ge_1$  به دلیل ناپایداری ترمودینامیکی در دمای اتاق، صرف نظر شده است. با صرف نظر از  $C_{19}Ge_1$ ، ساختار  $C_{15}Ge_5$  با  $\Delta G$  برابر با  $-338/147 \text{ kJ.mol}^{-1}$  پایدارترین و  $C_{17}Ge_3$  با  $\Delta G$  برابر با  $-83/320 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ناپایدارترین ساختار است. ترتیب پایداری ساختارهای با استخلاف ژرمانیم به صورت زیر است:

در نیم‌رساناهای آلی، فرآیند انتقال بار، به صورت اتصال اهمی<sup>2</sup> انجام می‌گیرد. در حالت اتصال اهمی، چگالی حامل‌های بار آزاد در تماس و در همسایگی نزدیکان خیلی بزرگتر از چگالی حامل‌های بار آزاد در حجم نیم‌رساناست [35]. در سامانه‌های شامل ترکیبی از اتصال اهمی، ولتاژ  $V_{oc}$ ، طبق معادله 4، از اختلاف انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده جزء دهنده الکترون (هوموی دهنده  $E_{Homo,D}$ ) با انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده جزء گیرنده الکترون (لوموی گیرنده  $E_{Lumo,A}$ ) به دست می‌آید. اختلاف حاصل از آمیختگی در محل اتصال دو جزء مختلف و نیز اختلاف حاصل از حاملان بار در محل اتصال ترکیبی دو جزء، با کاستن مقدار عددی  $0/3$  الکترون ولت، تصحیح می‌گردد [36-37]

$$V_{oc} = |E_{Homo,D}| - |E_{Lumo,A}| - 0/3 \text{ eV} \quad 4$$

بنابراین برای مطالعه خواص انتقال الکترون بین دو جزء، سطح تراز انرژی هومو و لومو از مواد دهنده و پذیرنده الکترون بررسی شده است. همان‌طور که در جدول 3 مشاهده می‌شود تغییر در ساختار مولکولی، تأثیر مهمی در تغییر سطح تراز انرژی هومو و لومو دارد. انتقال الکترون از جزء دهنده به جزء گیرنده، می‌تواند موجب پلاریزاسیون، انتقال بار و ایجاد ولتاژ بین دو مولکول گردد.

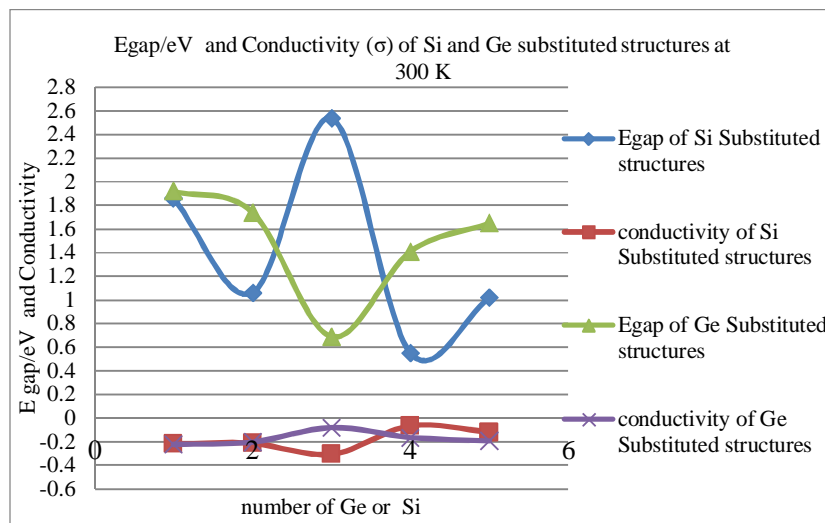
مقادیر انرژی هومو، انرژی لومو، گاف انرژی، درصد تغییر گاف انرژی و هدایت الکتریکی در جدول 3 و مقادیر  $V_{oc}$  محاسبه شده برای جفت ساختارها در جدول 4، داده شده‌اند.

<sup>2</sup> ohmic contacts

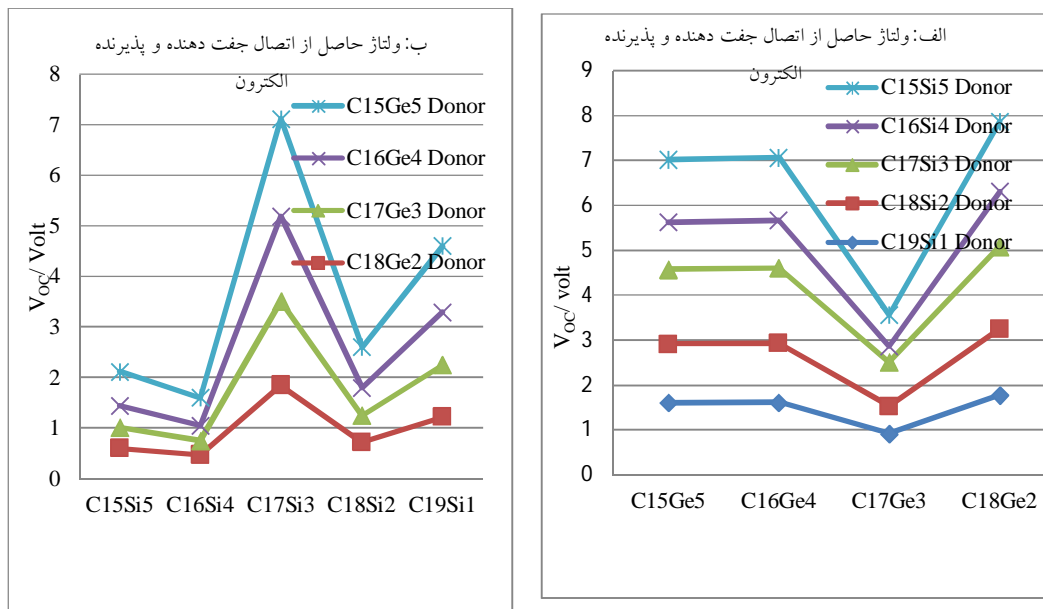
<p>بیشترین مقدار گاف انرژی در ساختار با استخلاف ژرمانیم مربوط به دو استخلاف ژرمانیم <math>C_{18}Ge_2</math> با مقدار عددی <math>1/74</math> الکترون ولت و کمترین گاف انرژی مربوط به ساختار با سه استخلاف ژرمانیم <math>C_{17}Ge_3</math> با مقدار عددی <math>0/69</math> الکترون ولت است.</p>	<p>6 <math>C_{15}Ge_5 &gt; C_{16}Ge_4 &gt; C_{18}Ge_2 &gt; C_{17}Ge_3</math></p> <p>استخلاف اتم‌های کربن با سیلیکون و یا ژرمانیم با تغییر ماهیت شیمیایی ماده، تغییر چشمگیری در سطح انرژی هومو و لومو ایجاد کرده است. نتایج در جدول 3 نشان می‌دهد که اوربیتال‌های مولکولی هومو در همه ساختارهای استخلاف دار در مقایسه با اوربیتال مولکولی هومو در <math>C_{20}</math> bowl با مقدار <math>-5/97 eV</math>، ناپایدارتر شده‌اند. طوری که اوربیتال مولکولی هومو در <math>C_{17}Ge_3</math> با مقدار <math>-5/05 eV</math> ناپایدارترین و در <math>C_{15}Ge_5</math> با مقدار <math>-5/32 eV</math> در سطح انرژی پایین‌تری واقع است. نیز اوربیتال مولکولی هومو در <math>C_{16}Si_4</math> با مقدار <math>-5/02 eV</math> ناپایدارترین و در <math>C_{17}Si_3</math> با مقدار <math>-5/63 eV</math> پایدارترین است. همچنین اوربیتال‌های مولکولی لومو در همه ساختارهای استخلاف دار نسبت به اوربیتال مولکولی لومو در <math>C_{20}</math> bowl با مقدار <math>(-1/55 eV)</math>، پایدارتر شده‌اند.</p>
<p>بیشترین مقدار گاف انرژی <math>2/54</math> الکترون ولت در ساختار با استخلاف سیلیکون مربوط به <math>C_{17}Si_3</math> است، و کمترین گاف انرژی <math>0/55 eV</math> مربوط به ساختار با چهار استخلاف سیلیکون <math>C_{16}Si_4</math> است. مقدار گاف انرژی در همه ساختارهای استخلاف دار در مقایسه با گاف انرژی در <math>C_{20}</math> bowl، با کاهش شدید همراه است، چنانچه در جدول 3 مشاهده می‌شود در ساختارهای با استخلاف ژرمانیم، بیشترین کاهش گاف انرژی در <math>C_{17}Ge_3</math> با <math>84/38\%</math> و در ساختارها با استخلاف سیلیکون بیشترین کاهش گاف انرژی در <math>C_{16}Si_4</math> با <math>87/55\%</math> به دست آمده است.</p>	<p>پایدارترین و ناپایدارترین اوربیتال‌های مولکولی لومو در ساختارهای با استخلاف ژرمانیم به ترتیب در <math>C_{17}Ge_3</math> با مقدار <math>-4/36 eV</math> و در <math>C_{18}Ge_2</math> با مقدار <math>-3/50 eV</math> به دست آمده است. نیز پایدارترین و ناپایدارترین اوربیتال‌های مولکولی لومو در ساختارهای با استخلاف سیلیکون به ترتیب در <math>C_{16}Si_4</math> با مقدار <math>-4/47 eV</math> و در <math>C_{17}Si_3</math> با مقدار <math>-3/09 eV</math> مشاهده می‌شود.</p>
<p>نتایج هدایت الکتریکی <math>\sigma</math> در جدول 3 بیان می‌کند که استخلاف با ژرمانیم یا سیلیکون، موجب افزایش هدایت الکتریکی تا بیش از ده برابر شده است که نشان از افزایش تحرک پذیری الکترون‌ها در ساختارهای استخلاف دار است. شکل 2 نشان می‌دهد که کمترین گاف انرژی با بیشترین هدایت الکتریکی همراه است. در ساختارهای با استخلاف ژرمانیم، کمترین گاف انرژی (<math>0/69 eV</math>) و بیشترین هدایت الکتریکی با مقدار <math>0/50157</math> مربوط به <math>C_{17}Ge_3</math> است. در ساختارهای سیلیکون دار کمترین گاف انرژی (<math>0/55 eV</math>) و بیشترین هدایت الکتریکی با مقدار <math>0/57694</math> مربوط به <math>C_{16}Si_4</math> است. برای مطالعه ولتاژ <math>V_{oc}</math> و خواص فتو ولتائی، اختلاف سطح انرژی تراز هوموی دهنده</p>	<p>گاف انرژی ساختارهای با استخلاف ژرمانیم (<math>n=2,3,4,5</math>) در گستره <math>0/69</math> تا <math>1/74</math> الکترون ولت و برای ساختارهای سیلیکون دار (<math>n=1,2,3,4,5</math>) در گستره <math>0/55</math> تا <math>2/54</math> الکترون ولت به دست آمده است.</p>

معادله 4، جدول 4 و شکل (4-ب) نشان می‌دهند که در صورتی که ساختارهای با استخلاف ژرمانیم  $C_{20-n}Ge_n$  ( $n=2,3,4,5$ ) و ساختارهای سیلیکون  $C_{20-n}Si_n$  ( $n=1,2,3,4,5$ ) با استخلاف سیلیکون پذیرنده الکترون باشند، در گستره عددی 0/30 تا 1/93 ولت قرار دارند.

الکترون و سطح انرژی تراز لوموی پذیرنده الکترون بررسی می‌شود. مقادیر محاسبه شده از  $V_{OC}$  طبق معادله 4 و جدول 4 و شکل (4-الف) در صورتی که ساختارهای با استخلاف سیلیکون ( $n=1,2,3,4,5$ )  $C_{20-n}Si_n$ ، دهنده الکترون و ساختارهای با استخلاف ژرمانیم  $C_{20-n}Ge_n$  ( $n=2,3,4,5$ )، پذیرنده الکترون باشند، در گستره عددی 0/36 تا 1/83 ولت است. نیز



شکل 3. مقادیر گاف انرژی و هدایت الکتریکی ساختارها.



شکل 4. ولتاژ حاصل از جفت ساختار الف) دهنده الکترون  $C_{20-n}Si_n$  ( $n=1,2,3,4,5$ ) و پذیرنده الکترون  $C_{20-n}Ge_n$  ( $n=2,3,4,5$ ) ب) دهنده الکترون

$C_{20-n}Si_n$  ( $n=1,2,3,4,5$ ) و پذیرنده الکترون  $C_{20-n}Ge_n$  ( $n=2,3,4,5$ )



جدول 4. ولتاژ حاصل از اتصال جفت ساختار دهنده و پذیرنده الکترون.

$V_{oc} =  E_{Homo}(C_{20-n}Ge_n)  -  E_{Lumo}(C_{20-n}Si_n)  - 0.3 \text{ eV}$					
ساختار دهنده الکترون D	ساختار پذیرنده الکترون A				
	$C_{19}Si_1$	$C_{18}Si_2$	$C_{17}Si_3$	$C_{16}Si_4$	$C_{15}Si_5$
$C_{18}Ge_2$	1,22	0,72	1,85	0,47	0,6
$C_{17}Ge_3$	1,03	0,53	1,66	0,28	0,41
$C_{16}Ge_4$	1,05	0,55	1,68	0,3	0,43
$C_{15}Ge_5$	1,3	0,8	1,93	0,55	0,68
$V_{oc} =  E_{Homo}(C_{20-n}Si_n)  -  E_{Lumo}(C_{20-n}Ge_n)  - 0.3 \text{ eV}$					
ساختار دهنده الکترون D	ساختار پذیرنده الکترون A				
	$C_{18}Ge_2$	$C_{17}Ge_3$	$C_{16}Ge_4$	$C_{15}Ge_5$	
$C_{19}Si_1$	1/78	0/92	1/62	1/61	
$C_{18}Si_2$	1/48	0/62	1/32	1/31	
$C_{17}Si_3$	1/83	0/97	1/67	1/66	
$C_{16}Si_4$	1/22	0/36	1/06	1/05	
$C_{15}Si_5$	1,56	0/7	1/4	1/39	

فرایندهای مرتبط به جهش الکترون و یا در سلول‌های خورشیدی به کار روند.

### نتیجه‌گیری

گاف انرژی از عوامل تأثیرگذار در تعیین خواص الکتروولتائیک یک ماده است. مقایسه گاف هومو-لومو میتواند تأثیر تعداد اتم‌های Si یا Ge را بر رفتار الکترونی  $C_{20}$  bowl مشخص کند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که تعداد استخلاف سیلیکون و یا ژرمانیم تأثیر منظمی بر گاف انرژی ندارد اما منجر به کاهش قابل ملاحظه گاف انرژی در همه ساختارها و افزایش هدایت الکتریکی می‌شود. کمترین گاف انرژی و بیشترین هدایت الکتریکی در  $C_{17}Ge_3$  و  $C_{16}Si_4$  به دست آمده است. نیز نتایج نشان می‌دهد که دو نانو

بیشترین مقدار  $V_{oc}$  در شرایطی که  $C_{17}Si_3$  به عنوان ساختار پذیرنده الکترون و ساختارهای با استخلاف ژرمانیم به عنوان دهنده الکترون باشند، ایجاد می‌شود و از بین آنها نیز بیشترین مقدار  $V_{oc}$  برابر با 1/93 ولت با الکترون دهنده  $C_{15}Ge_5$  به دست آمده است. در ساختارهای ژرمانیم دار به عنوان پذیرنده الکترون، ساختار  $C_{18}Ge_2$  در اتصال با  $C_{17}Si_3$  به عنوان دهنده الکترون می‌تواند بیشترین  $V_{oc}$  برابر با 1/83 ولت را ایجاد کند.

نتایج نشان می‌دهد که در دمای اتاق، احتمال انتقال الکترون از باند ظرفیت ساختار دهنده الکترون به باند هدایت ساختار پذیرنده الکترون در همه جفت ساختارهای مطالعه شده، وجود دارد. بنابراین همه جفت ساختارها می‌توانند به عنوان سنسور در

[7] H. Tabbi, T. Abbaz, A. Bendjeddou, D. Villemin, Theoretical investigations on the molecular structure, HOMO-LUMO, Fukui function, NBO analysis and NLO of amino methyl tetrathiafulvalenes compounds by DFT method, *International Journal of Chemical Studies* 5 (2017)1368-1375.

[8] J.W. Precker, M.A. da Silva, Experimental estimation of the band gap in silicon and germanium from the temperature voltage curve of diode thermometers, *American Journal of Physics* 70 (2002)1150-1153.

[9] P. Benjamin, *Voltaic Cell*, John Wiley, New York, (1983).

[10] J.N. Shive, *Semiconductor Devices*, New Jersey: Van Nostrand, (1959).

[11] N. Belghiti, M.N. Bennani, S.M. Bouzzine, M. Hamidi, M. Bouachrine, The DFT Chemical Investigations of Optoelectronic and Photovoltaic Properties of Short-Chain Conjugated Molecules, *Physical Chemistry Research* 2 (2014) 11-20.

[12] P.B. Pablo, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen, G.G. Belmonte, Open-Circuit Voltage Limitation in Low- Band gap Diketopyrrolopyrrole - Based Polymer Solar Cells Processed from Different Solvents, *Journal Of Physical Chemistry C* 115 (2011)15075-15080.

[13] F. Lin, E. Srensen, C. Kallin, A.J. Berlinsky, *C20, the Smallest Fullerene, Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes*, Taylor & Francis Publisher, CRC Press, (2009).

[14] H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger, Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C<sub>20</sub>, *Nature* 407 (2000) 60-63.

[15] V. Parasuk, J. Almlof, C<sub>20</sub>: The smallest fullerene? *Chemical Physics Letters* 184 (1991)187-190.

[16] M. Feyereisen, M. Gutowski, J. Simons, J. Almlof, Relative stabilities of fullerene, cumulene, and polyacetylene structures for C<sub>n</sub>:n

ساختار C<sub>17</sub>Si<sub>3</sub> و C<sub>15</sub>Ge<sub>5</sub> با ماکزیمم پایداری ترمودینامیکی در دمای اتاق، می‌تواند در ساخت سلول خورشیدی از جفت ساختار C<sub>17</sub>Si<sub>3</sub> به‌عنوان پذیرنده الکترون و C<sub>15</sub>Ge<sub>5</sub> به‌عنوان دهنده الکترون با ماکزیمم مقدار ولتاژ (1/93 ولت) به‌کار روند.

### مرجع‌ها

[1] M. Qasemnazhand, F. Marsusi, Theoretical Study of Opto-Electronic properties of Silafulleranes Using Density Functional Theory, *Journal of Research on Many-body Systems* 7 (2017) 77-87.

[2] M.M. Wienk, M. Turbiez, J. Gilot, R.A.J. Janssen, Narrow- Bandgap Diketo-pyrrolopyrrole Polymer Solar Cells: The Effect of Processing on the Performance. *Advanced Materials* 20 (2008) 2556-2560.

[3] M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, Design Rules for Donor Bulk Heterojunction Solar Cells-Towards 10% Energy-Conversion Efficiency *Advanced Materials* 18 (2006) 789-794.

[4] H. Salehi, A. Abdollahi, Calculation of electronic and optical properties of Na<sub>2</sub>S in the orthorhombic phase, *Journal of Research on Many-body Systems* 7 (2017) 145-152.

[5] F. Weinhold, C.R. Landis, Natural Bond Orbitals and Extensions Of Localized Bonding Concepts, *Chemistry Education: Research And Practice In Europe* 2 (2001) 91-104.

[6] D.M. Suresh, M. Amalanathan, S. Sebastian, D. Sajjan, I. Hubert Joe, V. Bena Jothy, Ivan Nemeč, Vibrational spectral investigation and natural bond orbital analysis of pharmaceutical compound 7-Amino-2,4-dimethylquinolinium formate – DFT approach, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 115 (2013) 595-602.

- [27] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics* **58** (1980) 1200-1211.
- [28] H. Aryani Mohamadieh, M.A. Ghazee, M. Izadi Fard, Study of magnetic and electronic properties of NdMnO<sub>3</sub> manganite using LSDA and LSDA+U approximations, *Journal of Research on Many-body Systems* **3** (2014) 25-37.
- [29] M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, D.G. Truhlar, Computational Thermochemistry: Scale Factor Databases and Scale Factors for Vibrational Frequencies Obtained from Electronic Model Chemistries, *Journal of Chemical Theory and Computation* **6** (2010) 2872-2887.
- [30] M.J. Frisch, G. W.Trucks, H.B. chlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, M.J. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, J.A. Pople; Revision B.03 ed., *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, (2003).
- [31] D. Patidar, K.S. Rathore, N.S. Saxena, K. Sharma, T.P. Sharma, Energy Band Gap And Conductivity Measurement Of Cdse Thin Films, *Chalcogenide Letters* **5** (2008) 21- 25.
- [32] S. Benramache, O. Belahssen, H. Ben Temam, Effect of band gap energy on the electrical conductivity in doped ZnO thin film, *Journal of Semiconductors* **35** (2014) 073001.
- [33] J.S. Blakemore, *Solid State Physics*, 2nd. Edition by W.B. Saunders Company, Cambridge University Press, (2008).
- [34] B.D. Paulsen, C.D. Frisbie, Dependence of Conductivity on Charge Density and Electrochemical Potential in Polymer Semiconductors Gated with Ionic Liquids, *Journal of Physical Chemistry C*, **116** (2012) 3132-3141.
- [35] V.D. Mihailtchi, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, M.T. Rispens, Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene = 18-60, *Journal of Chemical Physics* **96** (1992) 2926-2932.
- [17] C.J. Brabec, E.B. Anderson, B.N. Davidson, Precursors to C<sub>60</sub> fullerene formation, *Physical Review B* **46** (1992) 7326-7328.
- [18] Z. Wang, P. Day, R. Pachter, Ab initio study of C<sub>20</sub> isomers: Geometry and vibrational frequencies, *Chemical Physics Letters* **248** (1996)121-126.
- [19] K. Raghavachari, D.L. Strout, G.K. Odom, Isomers of C<sub>20</sub>: Dramatic effect of gradient corrections in density functional theory, *Chemical Physics Letters* **214** (1993) 357-361.
- [20] C. Allison, K.A. Beran, Energetic analysis of 24 C<sub>20</sub> isomers, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **680** (2004) 59-63.
- [21] S.H. Xu, M.Y. Zhang, Y.Y. Zhao, B.G. Chen, J. Zhang, C.C. Sun, Super-valence phenomenon of carbon atoms in C<sub>20</sub> molecule, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **760** (2006) 87-90.
- [22] P.R. Taylor, E. Bylaska, J.H. Weare, R. Kawai, C<sub>20</sub>: Fullerene, bowl or ring? New results from coupled-cluster calculations, *Chemical Physics Letters* **235** (1995) 558 -563.
- [23] W. An, Y. Gao, S. Bulusu, X.C. Zeng, Ab initio calculation of bowl, cage, and ring isomers of C<sub>20</sub> and C<sup>-</sup><sub>20</sub>, *Journal of Chemical Physics* **122** (2005) 204109-1-8.
- [24] Z.X. Cao, Electronic structure and stability of C<sub>20</sub> isomers, *Chinese Physics Letters* **18** (2001) 1060-1062.
- [25] J.C. Grossman, L. Mitas, K. Raghavachari, Structure and stability of molecular carbon: Importance of electron correlation, *Physical Review Letters* **76** (1996)1006.
- [26] S. Sokolova, A. Luchow, J.B. Anderson, Energetics of carbon clusters C<sub>20</sub> from all-electron quantum Monte Carlo calculations, *Chemical Physics Letters* **323** (2000) 229-233.

- [37] B. Qi, J. Wang, Open-circuit voltage in organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **22** (2012) 24315-24325.
- bulk heterojunction solar cells, *Journal of Applied Physics* **94** (2003) 6849-6854.
- [36] S. Gunes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chemical Reviews* **107** (2007) 1324-1338.