The Theoretical Study of the Effect of Number of Substitution of Si and Ge in Bowl C_{20} on the Thermoelectric Properties

Farrokh Roya Nikmaram[1,*], Maryam Gholizadeh Arashti[2]

[1]Department of Chemistry, Faculty of Science, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
[2]Department of Physic, Faculty of Science, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahr-e- Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: 22.06.2019 Final revised: 08.09.2020 Accepted: 21.09.2020
Doi link: 10.22055/JRMBS.2020.15922

Abstract

Today there is a heightened interest in the field of theoretical study of thermoelectric properties due to widespread application of thermoelectric materials. In this research, the Seebeck coefficient (S) and Merit Factor (Z) are calculated for $C_{20-n}Ge_n$ and $C_{20-n}Si_n$ (n=1-5) bowl structures and the most suitable thermoelectric systems are selected. The quantum calculations are done at the level of LSDA/6-31G of Density Functional Theory (DFT). As the temperature increases from 200k to 400k, the seebeck coefficients of these structures decrease for p-type semiconductors and increase for n-type semiconductors. The maximum values of merit factor are achieved for $C_{19}Ge_1$ equal to 1.78 at 278k and for $C_{17}Si_3$ equal to 1.03 at 400k. Therefore, the structures of p-type of $C_{19}Ge_1$ and n-type of $C_{17}Si_3$ with more temperature difference are selected as the best thermoelectric systems. The structures of $C_{20-n}Ge_n$ with n=1,2,5 as the both n-type and p-type semiconductors and $C_{20-n}Si_n$ with n=3 for n-type and also n=1,3 for p-type have Z>1 and are suitable for thermoelectric systems.

Keywords: Bowl Fullerene, Si, Ge, Quantum Calculations, Thermoelectric Properties

*Corresponding Author: nikmaram@iausr.ac.ir

مطالعهٔ نظری اثر تعداد استخلاف ژرمانیم و سیلیکون در C_{20} کاسه‌ای بر خواص ترمو الکتریکی

فرّخ رؤیا نیکمرام[1,*]، مریم قلی زاده آرشتی[2]

[1]گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی(ره) شهرری، تهران، ایران

[2]گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی(ره) شهرری، تهران، ایران

دریافت: 1398/04/01 ویرایش نهائی: 1399/06/18 پذیرش: 1399/06/31

Doi link: 10.22055/JRMBS.2020.15922

چکیده

امروزه با کاربرد گستردهٔ مواد ترموالکتریک، توجه به مطالعهٔ نظری خواص ترموالکتریکی اهمیت خاصی دارد. در این تحقیق با محاسبهٔ ضریب سیبک S و فاکتور شایستگی Z برای ساختارهای کاسه‌ای شکل $C_{20-n}Ge_n$ (n=1-5) و $C_{20-n}Si_n$، سامانهٔ ترموالکتریکیِ مناسب، پیش‌بینی گردیده است. محاسبات به‌روش کوآنتومی در سطح محاسباتی LSDA/6-31G، انجام شده است. در این ساختارها با افزایش دما از 278K تا 400K، ضریب سیبک در نیم‌رساناهای نوع p کاهش و در نیم‌رساناهای نوع n افزایش می‌یابد. بزرگترین فاکتور شایستگی با مقدار 1/78 برای $C_{19}Ge_1$ در دمای 278 K و برای $C_{17}Si_3$ در دمای 400K با مقدار 1/03 نتیجه شده است. بنابراین ساختار $C_{19}Ge_1$ به‌عنوان نیم‌رسانای نوع p و $C_{17}Si_3$ به‌عنوان نیم‌رسانای نوع n با اختلاف دمائی بزرگتر را می‌توان برای ساخت سامانهٔ ترمو الکتریکی انتخاب نمود. ساختارهایِ $C_{20-n}Ge_n$ با تعداد استخلافِ n=1,2,5 به‌عنوان هر دو نوع نیم‌رسانای n و p و ساختارهایِ $C_{20-n}Si_n$ با تعداد استخلاف n=3 و n=1,3 به‌ترتیب به‌عنوان نیم‌رسانای نوع n و نوع p، که فاکتور شایستگی بزرگتر از یک دارند، را می‌توان در ساخت سامانهٔ ترموالکتریکی استفاده نمود.

کلیدواژگان: فولرن کاسه‌ای، Si، Ge، محاسبات کوآنتومی، خواص ترمو الکتریکی

مقدمه

مواد ترموالکتریک در چند دههٔ اخیر، به‌عنوان یکی از منابع انرژی پاک شناخته شده‌اند. با توسعهٔ تحقیق در زمینهٔ مواد ترموالکتریک با بازدهٔ بالاتر، نیاز به سوخت‌های فسیلی کاهش خواهد یافت. کارآئی ترموالکتریکی یک ماده بر اساس خصوصیات الکترونی ذرات سازندهٔ ماده توصیف می‌شود. مواد ترموالکتریک با عملکرد بالا می‌توانند گرما را به الکتریسیته تبدیل کند [1]. بنابراین می توان انتظار داشت که روزی این مواد بتوانند به عنوان ابزاری برای تبدیل انرژی هدر رفته در سامانه های الکترونیکی به انرژی الکتریکی، مورد استفاده قرار گیرند. اما برای رسیدن به این هدف، باید کارآئی سامانه ها را بهبود بخشید. تعداد زیادی مواد با خصلت ترموالکتریکی مانند ترکیبات اسکوترودیت FeS_2 [2و3]، اکسیدهای کبالت [4و5]، ترکیب $(Bi_2)m(Bi_2Te_3)_n$ [6]، پنتا تلوریدها [7]، ترکیب $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$، $(GeTe)_{75}(AgSbTe_2)_{25}$ [8]، سیلیکاتهای فلزی مانند $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ [9] و سامانه‌های مولکولی C_{20} [10-12] شناخته شده‌اند. یکی از محققان دانشگاه میشیگان، به مادهٔ ترموالکتریکی که آلیاژی از زیرکونیوم، تیتانیوم، قلع و نیکل با بازده پائین است، اتمی از جنس خودش افزوده و به این ترتیب کارآئی مادهٔ ترموالکتریک را چندین برابر

*نویسنده مسئول: nikmaram@iausr.ac.ir

افزایش داده است [14و13]. در واقع این اتم‌های افزوده شده، مسیر الکترون‌های کم انرژی را مسدود و مسیر الکترون‌های پرانرژی را برای تولید جریان هموار می‌کنند [15].

در یک نیم‌رسانای آلی با الکترون‌های π غیرمستقر، موقعیت تراز انرژی فرمی به موقعیت بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (هومو) با انرژی E_{Homo} و پایینترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (لومو) با انرژی E_{Lumo} که از نوع اوربیتال‌های π غیر مستقر می‌باشند، وابسته است و گاف انرژی پارامتر بسیار مهمی است که در مشخصه یابی ترموالکتریکی مولکول تأثیر می‌گذارد [16]. همچنین تغییر در ساختار مولکولی، تأثیر مهمی در تغییر سطح انرژی هومو و لومو دارد. لذا با توجه به اینکه E_C و E_V برای جامد بلوری تعریف می‌شود، در حالت سامانه مولکولی، انرژی هومو و انرژی لومو به‌صورت زیر معادل‌سازی می‌گردد.

$$E_{Homo} = E_V \quad \text{و} \quad E_{Lumo} = E_C \qquad 1$$

پس در سامانه‌های مولکولی، طراحی مولکول‌هایی با گاف نواری معین، امکان پذیر است. در این سامانه‌ها داریم:

$$E_{gap} = E_{Lumo} - E_{Homo} = E_C - E_V \qquad 2$$

بهینه‌سازی نانو ساختارهای آروماتیک، به‌صورت ارتقاء خواص الکترونیکی و ترموالکتریکی، با اندازه‌گیری ضریب سیبک[1] S، قابل پیش‌بینی است. معادلات 3 و 4 رابطهٔ ضریب سیبک S را با انرژی تراز فرمی E_f، انرژی نوار هدایت E_C و انرژی نوار ظرفیت E_V به‌ترتیب برای الکترون‌ها و برای حفره‌ها نشان می‌دهند [17].

$$S = -\frac{E_S}{eT} = \frac{E_C - E_f}{eT} \qquad 3$$

$$S = +\frac{E_S}{eT} = +\frac{E_f - E_V}{eT} \qquad 4$$

گسترهٔ عددی ضریب سیبک در نیمه هادیها در چند صد تا چند هزار میکرو ولت بر کلوین(μV/K) و در فلزات در حدود چند میکرو ولت بر کلوین ارزیابی شده است [18]. اثر سیبک به‌میزان آلایش و ابعاد نمونه وابسته است و در گسترهٔ دمایی متفاوت رفتار متفاوتی دارد [19]. متداولترین کاربرد اثر سیبک در ساخت دیودهای گرمایی، ترموکوپل‌ها و ژنراتورهای الکتریکی است [20]. با افزودن ناخالصی به ساختار یک نیم‌رسانا می‌توان اثر سیبک و ضریب ترموالکتریک این ماده را (منفی و یا مثبت که بستگی به نوع و مقدار ناخالصی اضافه شده دارد) افزایش داد. بنابراین بهترین گزینه برای ساخت قطعه ترموالکتریک، استفاده از مواد نیم‌رسانای آلائیده شده با هترواتم، است [21]. وجود هترو اتم در ساختارهای آلائیده شده، به دلیل ایجاد بی نظمی در ساختار، در برانگیختگی الکترونی و ایجاد هدایت االکتریکی حائز اهمیت است [23و22]. ترکیبات فولرن سیلیکون دار و ژرمانیم دار از دسته مواد نیم‌رسانای بسیار کاربردی در ساخت سلول‌های خورشیدی [25و24] و مواد ترموالکتریک هستند [26]. اهمیت اندازه‌گیری فاکتور شایستگی[2] Z به‌عنوان معیاری برای انتخاب سامانه‌ای با خصلت ترموالکتریکی مناسب، در تمام مطالعات مشابه، آشکار است. فاکتور شایستگی با معادلهٔ5 معرفی می‌شود.

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\chi} = \frac{\sigma S^2}{\sigma LT} = \frac{S^2}{LT} \qquad 5$$

L ثابت لورنتز و برابر با $2.45 \times 10^{-8} \frac{V^2}{K^2}$ است [27و17].

یک مادهٔ ترموالکتریک با بازدهٔ بالا، دارای هدایت الکتریکیσ زیاد، ضریب سیبکS بالا، هدایت گرمائیχ پایین در دمایT و فاکتور شایستگیZ بزرگ است [29و28]. مقدار Z حدود 1 نشان از خصلت

[1] Seebeck coefficient

[2] Merit Factor

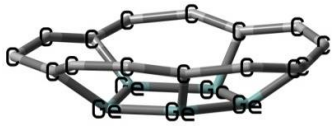
ترموالکتریکی مناسبی است، اما مقدار بزرگتر از 3 برای کارآیی بهترِ مادهٔ ترموالکتریک پیشنهاد شده است [31و30]. در نانوساختارها، اثرات کوآنتومی موجب بهبود ضریب قدرت σS^2 می شود [33و32]. همچنین به‌دلیل پراکندگی فونونی، هدایت گرمائی χ کاهش می‌یابد [35و34].

در ترکیبات سیلیکون-ژرمانیم $Si_{1-x}Ge_x$ با کارآیی ترموالکتریکی خوب که $0/15 < x < 0/3$، در دمای بالاتر از 1300 کلوین، ضریب سیبک بزرگتر از $200\mu V/K$ است. همچنین در این ترکیبات، فاکتور شایستگی Z برای هر دو نوع نیم‌رسانای نوع n و نیم‌رسانای نوع p بزرگتر از یک هستند [26].

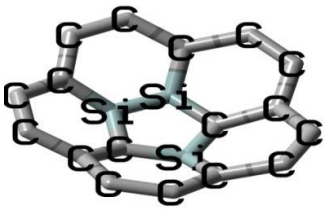
ترکیبات دارای Si و Ge به‌دلیل داشتن ضریب شایستگی بالا در دماهای معمولی، قابلیت استفاده به‌عنوان مواد ترموالکتریکی را دارند [36].

با وجود اینکه از نظر تئوری، فاکتور شایستگی می‌تواند هر مقداری داشته باشد، اما مقدار بیشینهٔ Z در تحقیقات کاربردی برای نانو ساختارهای $Si_{1-x}Ge_x$ با گاف انرژی 0/66 تا 1/12 الکترون ولت، در بالاترین دمای 1173 کلوین، تا 1/3 گزارش شده است [26].

فولرن کاسه ایC_{20}



فولرن با پنج استخلاف ژرمانیم در حلقهٔ مرکزی پنج ضلعی



فولرن با سه استخلاف سیلیکون در حلقه مرکزی پنج ضلعی

شکل1. ساختار C_{20} و $C_{15}Ge_5$ و $C_{17}Si_3$

در فولرن‌ها خواص الکترونی ماده قویاً متأثر از میزان غیر مستقر بودن الکترون‌های π و تحرک پذیری آنها است [37]. مدل‌سازی و محاسبات کوآنتومی می‌تواند در پیش‌بینی خواص ترموالکتریکی مواد نقش مهمی داشته باشد.

محاسبات

در این تحقیق، خواص ترموالکتریکی با اندازه‌گیری ضریب سیبک و فاکتور شایستگی در نیم‌رساناهای نوع p و نوع n از فولرن کاسه‌ای استخلاف شده $C_{20-n}Ge_n$ و $C_{20-n}Si_n$ به‌طریق محاسبات کوآنتومی بررسی و سپس سامانهٔ ترموالکتریکی مناسب، معرفی گردیده است. در شکل1 فولرن کاسه‌ایC_{20}، فولرن با پنج استخلاف ژرمانیم و فولرن با سه استخلاف سیلیکون در حلقهٔ مرکزی پنج ضلعی، به‌طور نمونه مشاهده می‌شود. محاسبات با روش نظریهٔ تابعی چگالی[1] (DFT) در سطح محاسبات مکانیک کوآنتومی LSDA[2]/6-31G برای بهینه سازی[3] ساختار هندسی فولرن C_{20} کاسه‌ای و فولرن کاسه‌ای استخلاف شده $C_{20-n}Ge_n$ و $C_{20-n}Si_n$ در فاز گاز [39و38] با نرم افزار گوسین03 انجام شده است [41و40].

با توجه به‌اینکه C_{20}، سامانهٔ مولکولی است، در این مقاله از روش NBO[4] برای یافتن انرژی نوار هدایت، انرژی نوار ظرفیت و گاف انرژی E_{gap} در همین سطح

[1] Density Functional Theory (DFT)
[2] Local spin-density approximation (LSDA)
[3] optimization
[4] Natural Bond Orbital

محاسباتی استفاده می‌شود. در روش NBO از مفهوم اوربیتال طبیعی برای توزیع الکترون‌ها در اوربیتال‌های مولکولی و اتمی استفاده می‌شود [44-42].

مقادیر گاف انرژی و انرژی فرمی برای ساختارها برحسب تعداد هترو اتمn، در جدول1 داده شده است. ضریب سیبک و فاکتور شایستگی در دماهای مختلف در گسترهٔ 278 تا 400 کلوین، برای همهٔ ساختارهای $C_{20-n}Ge_n$ و $C_{20-n}Si_n$ که n=1-5 است، با معادلات 5و 3،4 محاسبه و نتایج مورد مقایسه قرار گرفته‌اند.

نتایج و بحث

گاف انرژی یک خاصیت کلیدی در نیم‌رساناها است که مقداری بین 2-0/5 الکترون ولت دارد [45]. مقادیر گاف انرژی در جدول1 نشان می‌دهد که فولرنC_{20} با گاف انرژی4/42 الکترون‌ولت در دسته نیم‌رساناها قرار نمی‌گیرد. گاف انرژی در ساختارهای (n=1-5) $C_{20-n}Ge_n$ در گسترهٔ عددی 0/69 تا 1/92 و در ساختارهای (n=1-5) $C_{20-n}Si_n$ در گسترهٔ 0/55 تا 2/54 الکترون ولت به‌دست آمده است. بنابراین با استخلاف اتم‌های ژرمانیم و یا سیلیکون بر C_{20}، همهٔ ساختارهای استخلاف‌دار، در دستهٔ نیم‌رسانا قرار می‌گیرند. جدول1 نشان می‌دهد که با استخلاف اتم‌های ژرمانیم و سیلیکون بر C_{20}، مقادیر انرژی نوار هدایت E_C و انرژی نوار ظرفیت E_V به‌ترتیب افزایش و کاهش چشمگیری نسبت به C_{20} دارند. به‌همین دلیل گاف انرژی در همهٔ ساختارهای استخلاف دار نسبت به C_{20}، کاهش یافته است. این امر موجب سهولت بیشتر انتقالات الکترونی در ساختارهای $C_{20-n}Si_n$ و $C_{20-n}Ge_n$ در مقایسه با C_{20}، می‌شود.

با استفاده از معادلات3 و4، ضریب سیبک برای ساختارهای نوع n و نوع p در دماهای مختلف اندازه‌گیری و نتایج در جدول2 و نمودار1 گزارش شده است. با افزایش دما از 278 K تا 400K، ضریب سیبک در ساختارهای نوع p کاهش و در ساختارهای نوع n افزایش یافته است. بنابراین در دمای پایین نیم‌رسانای نوع p و در دمای بالا نیم‌رسانای نوع n با دارا بودن ضرایب سیبک بزرگتر، سهم اصلی را به‌عنوان حاملان بار الکتریکی دارند.

جدول1: انرژی نوار هدایت E_C، انرژی نوار ظرفیت E_V، گاف انرژی E_{gap}، انرژی فرمی E_f در 300 کلوین،همه انرژی ها با واحدeV

ساختار		E_C	E_V	E_{gap}	E_F
C_{20}		-1/55	-5/97	4/42	-3/76
$C_{20-n}Ge_n$	n	-3/28	-5/20	1/92	-4/24
	1				
	2	-3/5	-5/24	1/74	-4/37
	3	-4/36	-5/05	0/69	-4/70
	4	-3/66	-5/07	1/41	-4/36
	5	-3.67	-5/32	1/65	-4/49
$C_{20-n}Si_n$	1	-3/72	-5/58	1/86	-4/42
	2	-4/22	-5/28	1/06	-4/75
	3	-3/09	-5/63	2/54	-4/36
	4	-4/47	-5/02	0/55	-4/75
	5	-4/34	-5/36	1/02	-4/85

جدول2. ضریب سیبک ساختارها در دماهای مختلف

ضریب سیبک نیم‌رسانای نوع p در دماهای مختلف برحسب V/K						
T/ K	278	283	293	300	350	400
$C_{19}Ge_1$	0/003453	0/003392	0/003276	0/0032	0/002743	0/0024
$C_{18}Ge_2$	0/003129	0/003074	0/002969	0/0029	0/002486	0/002175
$C_{17}Ge_3$	0/001259	0/001237	0/001195	0/001167	0/001	0/000875
$C_{16}Ge_4$	0/002554	0/002509	0/002423	0/002367	0/002029	0/001775
$C_{15}Ge_5$	0/002986	0/002933	0/002833	0/002767	0/002371	0/002075
$C_{19}Si_1$	0/004173	0/004099	0/003959	0/003867	0/003314	0/0029
$C_{18}Si_2$	0/001906	0/001873	0/001809	0/001767	0/001514	0/001325
$C_{17}Si_3$	0/004568	0/004488	0/004334	0/004233	0/003629	0/003175
$C_{16}Si_4$	0/000971	0/000954	0/000922	0/0009	0/000771	0/000675
$C_{15}Si_5$	0/001835	0/001802	0/001741	0/0017	0/001457	0/001275
ضریب سیبک نیم‌رسانای نوع n در دماهای مختلف بر حسب V/K						
$C_{19}Ge_1$	-0/00345	-0/00339	-0/00328	-0/0032	-0/00274	-0/0024
$C_{18}Ge_2$	-0/00313	-0/00307	-0/00297	-0/0029	-0/00249	-0/00218
$C_{17}Ge_3$	-0/00122	-0/0012	-0/00116	-0/00097	-0/00097	-0/00085
$C_{16}Ge_4$	-0/00252	-0/00247	-0/00239	-0/00233	-0/002	-0/00175
$C_{15}Ge_5$	-0/00295	-0/0029	-0/0028	-0/00273	-0/00234	-0/00205
$C_{19}Si_1$	-0/00252	-0/00247	-0/00239	-0/00233	-0/002	-0/00175
$C_{18}Si_2$	-0/00191	-0/00187	-0/00181	-0/00177	-0/00151	-0/00133
$C_{17}Si_3$	-0/00457	-0/00449	-0/00433	-0/00423	-0/00363	-0/00318
$C_{16}Si_4$	-0/00101	-0/00099	-0/00096	-0/00093	-0/0008	-0/0007
$C_{15}Si_5$	-0/00183	-0/0018	-0/00174	-0/0017	-0/00146	-0/00128

جدول3. جفت ساختارهای نوع n و p با امکان تشکیل سامانه ترموالکتریکی

سامانه ترموالکتریکی	دماK	نیم‌رسانا نوعn	دماK	نیم‌رسانا نوعp
۱	۴۰۰	$C_{19}Ge_1$	۲۷۸	$C_{19}Ge_1$
۲	۴۰۰	$C_{19}Ge_1$	۲۹۳	$C_{19}Ge_1$
۳	۴۰۰	$C_{19}Ge_1$	۳۰۰	$C_{19}Ge_1$
۴	۴۰۰	$C_{17}Si_3$	۲۷۸	$C_{17}Si_3$
۵	۴۰۰	$C_{17}Si_3$	۲۹۳	$C_{17}Si_3$
۶	۴۰۰	$C_{17}Si_3$	۳۰۰	$C_{17}Si_3$
۷	۴۰۰	$C_{17}Si_3$	۲۷۸	$C_{19}Ge_1$
۸	۳۵۰	$C_{17}Si_3$	۲۷۸	$C_{19}Ge_1$
۹	۳۰۰	$C_{17}Si_3$	۲۷۸	$C_{19}Ge_1$
۱۰	۲۹۳	$C_{17}Si_3$	۲۷۸	$C_{19}Ge_1$
۱۱	۴۰۰	$C_{17}Si_3$	۲۹۳	$C_{19}Ge_1$
۱۲	۳۵۰	$C_{17}Si_3$	۲۹۳	$C_{19}Ge_1$
۱۳	۳۰۰	$C_{17}Si_3$	۲۹۳	$C_{19}Ge_1$
۱۴	۲۹۳	$C_{17}Si_3$	۲۹۳	$C_{19}Ge_1$
۱۵	۴۰۰	$C_{17}Ge_3$	۲۹۳	$C_{17}Si_3$

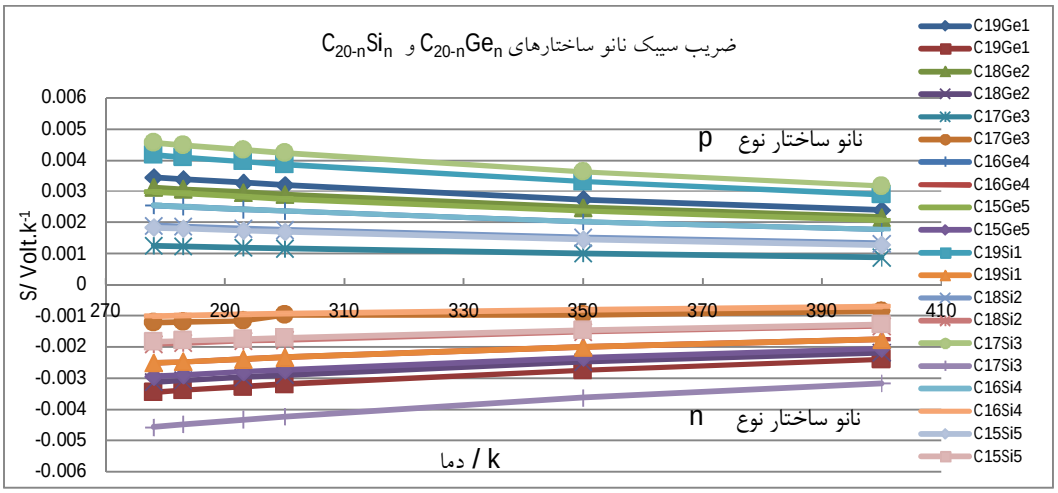
جدول4. فاکتور شایستگی ساختارهای نوع n و نوع p

T/ K	278	283	293	300	350	400
	نوع n					
$C_{19}Ge_1$	1/75	1/65	1/49	1/39	0/87	0/58
$C_{18}Ge_2$	1/43	1/36	1/22	1/14	0/72	0/48
$C_{17}Ge_3$	0/22	0/21	0/18	0/13	0/11	0/07
$C_{16}Ge_4$	0/93	0/88	0/79	0/74	0/46	0/31
$C_{15}Ge_5$	1/27	1/21	1/09	1/02	0/64	0/43
$C_{19}Si_1$	0/93	0/88	0/79	0/74	0/46	0/31
$C_{18}Si_2$	0/53	0/50	0/45	0/42	0/26	0/1۸
$C_{17}Si_3$	3/06	2/90	2/61	2/43	1/53	1/03
$C_{16}Si_4$	0/15	0/14	0/13	0/12	0/07	0/05
$C_{15}Si_5$	0/49	0/46	0/42	0/39	0/25	0/16
نوع p						
$C_{19}Ge_1$	1/78	1/65	1/49	1/39	0/87	0/58
$C_{18}Ge_2$	1/46	1/36	1/22	1/14	0/72	0/48
$C_{17}Ge_3$	0/24	0/22	0/19	0/18	0/11	0/07
$C_{16}Ge_4$	0/97	0/90	0/81	0/76	0/4۸	0/32
$C_{15}Ge_5$	1/33	1/24	1/11	1/04	0/65	0/43
$C_{19}Si_1$	2/60	2/42	2/18	2/03	1/28	0/85
$C_{18}Si_2$	0/54	0//50	0/45	0/42	0/26	0/18
$C_{17}Si_3$	3/12	2/90	2/61	2/43	1/53	1/028
$C_{16}Si_4$	0/14	0/13	0/12	0/11	0/06	0/04
$C_{15}Si_5$	0/50	0/46	0/42	0/39	0/24	0/16

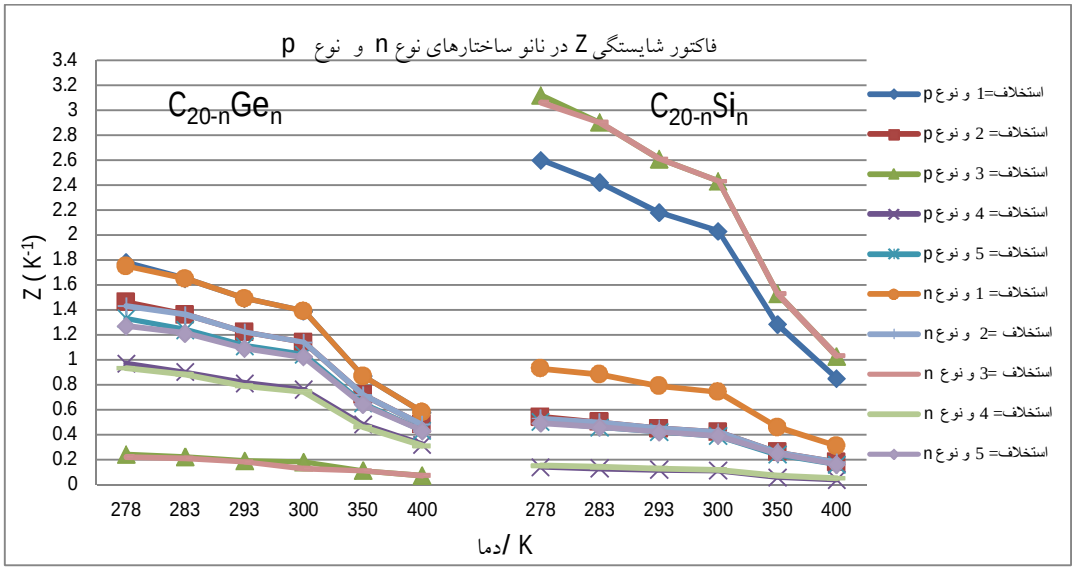
جدول5. اختلاف فاکتور شایستگی نوع n از نوع p در هر ساختار در دماهای مختلف

اختلاف فاکتور شایستگی(K^{-1}) Z (p-type) – Z (n-type)						
T/ K	278	283	293	300	350	400
$C_{19}Ge_1$	0/03	0	0	0	0	0
$C_{18}Ge_2$	0/03	0	0	0	0	0
$C_{17}Ge_3$	0/02	0/01	0/01	0/05	0	0
$C_{16}Ge_4$	0/04	0/02	0/02	0/02	0/02	0/01
$C_{15}Ge_5$	0/06	0/03	0/02	0/02	0/01	0
$C_{19}Si_1$	1/67	1/54	1/39	1/29	0/82	0/54
$C_{18}Si_2$	0/01	0	0	0	0	0
$C_{17}Si_3$	0/06	0	0	0	0	-0/002
$C_{16}Si_4$	-0/01	-0/01	-0/01	-0/01	-0/01	-0.01
$C_{15}Si_5$	0/01	0	0	0	-0/01	0

نمودار1. ضریب سیبک نانوساختارها در دماهای مختلفV/K



نمودار2. فاکتور شایستگی $Z(K^{-1})$ بر حسب دما برای نانوساختارهای $C_{20-n}Si_n$ و $C_{20-n}Ge_n$



می‌توان نتیجه گرفت که هر یک از جفت ساختارهای نیم‌رسانای نوع n در دمای بالا با نیم‌رسانای نوع p در دمای پائین، می‌توانند سامانهٔ ترمو الکتریک مناسبی تشکیل دهند. هر چه گرادیان دمائی بین دو ساختار در یک سامانهٔ ترموالکتریکی بیشتر باشد، مقدار ولتاژ تولیدی و کارآیی ترموالکتریکی سامانه بیشتر است [46و47]. از اینرو جفت ساختارهای پیشنهاد شده در جدول3 برای هر سامانهٔ ترموالکتریکی، با اختلاف دمائی بزرگتر، انتخاب شده‌اند. معیار انتخابِ جفت ساختار، اختلاف بیشتر ضریب سیبکِ دو ساختار در دو دمای داده شده در جدول2 و نمودار1 است. جدول2 نشان می‌دهد که جفت ساختارهای $C_{19}Ge_1$ در 278 کلوین به‌عنوان نیم‌رسانای نوع p با ضریب سیبک 0/0034 V/K و $C_{19}Ge_1$ در 400 کلوین بعنوان نیم‌رسانای نوع n با ضریب سیبک 0/0024V/K-، سامانه ترموالکتریکی مناسبی تشکیل می‌دهند. پس

می‌توان سامانهٔ ترموالکتریکی با $C_{19}Ge_1$ از نوع p در دمای پایین و $C_{19}Ge_1$ از نوع n در دمای بالا، با اختلاف دمائی بزرگ ایجاد کرد. همچنین با ساختار $C_{17}Si_3$ از نوع p و از نوع n با اختلاف دمائی بزرگ، امکان ساخت سامانهٔ ترموالکتریکی پیش بینی می‌شود. بین ساختارهای $C_{20-n}Ge_n$، بیشترین ضریب سیبک (مثبت‌ترین عدد) برای نیم‌رسانای نوع p در همهٔ دماها، در $C_{19}Ge_1$ مشاهده می‌شود و در ساختارهای $C_{20-n}Si_n$ کمترین ضریب سیبک (منفی ترین عدد) برای نیم‌رسانای نوع n در همه دماها، در $C_{17}Si_3$ به‌دست آمده است. بنابراین می‌توان از دو ساختار $C_{19}Ge_1$ و $C_{17}Si_3$ با اختلاف دمائی بزرگتر در ساخت سامانه ترمو الکتریکی استفاده نمود. در جدول3 جفت ساختارهای نوع n و p که امکان تشکیل سامانهٔ ترموالکتریکی را دارند، آمده است.

انتخاب جفت ساختارها در سامانه ترموالکتریکی (جدول3) که بر اساس مقادیر ضریب سیبک (جدول2)، صورت گرفته است، با معیار فاکتور شایستگی مطابقت دارند.

فاکتور شایستگی ساختارها با معادلهٔ5 محاسبه و نتایج در جدول4 و نمودار2 داده شده است. نمودار2 نشان می‌دهد که مقادیر فاکتور شایستگی برای ساختارهای نوع p و نوع n روند یکسانی دارد. در هر دو ساختار $C_{20-n}Si_n$ و $C_{20-n}Ge_n$ به‌ازای n=1-5 ، با افزایش دما، فاکتور شایستگی، کاهش یافته است. بین ساختارهای $C_{20-n}Ge_n$ در همهٔ دماها، بزرگترین فاکتور شایستگی مربوط به $C_{19}Ge_1$ در گسترهٔ 0/58 تا 1/78 است. نیز در همهٔ دماها، بین ساختارهای $C_{20-n}Si_n$ بزرگترین فاکتور Z در $C_{17}Si_3$ در گسترهٔ عددی 1/30 تا 3/12 به‌دست آمده است. به‌ازای 3 و1 =n مقادیر فاکتور Z در $C_{20-n}Si_n$ بزرگتر از $C_{20-n}Ge_n$ و به‌ازای n=2,4,5 کوچکتر است. بر اساس گزارشاتی که در مراجع دربارهٔ ایجاد سامانه ترموالکتریکی با بازده بزرگتر، وجود دارد، باید فاکتور شایستگی بزرگتر از یک [36] و در بهترین مورد بزرگتر از 3 [35و34] باشد. پس طبق نتایج جدول4 مناسبترین ساختارها برای سامانه ترموالکتریکی، $C_{20-n}Ge_n$ (n=1,2,5) و در $C_{20-n}Si_n$ با n=3 برای نیم‌رسانای نوع n و با n=1,3 برای نوع p با فاکتور Z بزرگتر از یک، پیشنهاد می‌شود.

در نمودار2 اختلاف بزرگی بین فاکتور شایستگی $C_{17}Si_3$ و $C_{17}Ge_3$ در همهٔ دماها مشاهده می‌شود. جدول5 اختلاف فاکتور شایستگی نوع n و نوع p برای هر ساختار در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. در همهٔ دماها بیشترین اختلاف در ساختارهای با استخلاف ژرمانیم در $C_{15}Ge_5$ و در ساختارهای با استخلاف Si در $C_{19}Si_1$ به‌دست آمده است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، با اندازه گیری ضریب سیبک و فاکتور شایستگی بطریق محاسبات کوآنتومی در سطح محاسباتیLSDA/6-31G، در نیم‌رساناهای نوع p و نوع n از فولرن کاسه ای استخلاف شده $C_{20-n}Ge_n$ و $C_{20-n}Si_n$، سامانه ترموالکتریکی با بالاترین کارآیی، معرفی شده است. ضریب سیبک ساختارها با افزایش دما از 278K تا 400K در نیم‌رساناهای نوع p کاهش و در نیم‌رساناهای نوع n افزایش می‌یابد. با جفت ساختارهای نیم‌رسانای نوع n در دمای بالا و نیم‌رسانای نوع p در دمای پائین، می توان سامانهٔ ترمو الکتریکی مناسبی تشکیل داد. با محاسبات انجام گرفته، پیش‌بینی می‌شود که بتوان جفت ساختار $C_{19}Ge_1$ به‌عنوان نیم‌رسانای نوع p و $C_{17}Si_3$ به‌عنوان نیم‌رسانای نوع n با اختلاف دمائی بزرگتر را برای ساخت سامانه ترمو الکتریکی انتخاب نمود. نتایج فاکتور شایستگی نیز این انتخاب را تأیید می‌کند. بزرگترین فاکتور شایستگی در بین ساختارهای $C_{20-n}Ge_n$ برای $C_{19}Ge_1$

در دمای 278 K و با مقدار 1/78 و در بین ساختارهای $C_{20-n}Si_n$ برای $C_{17}Si_3$ در دمای 400K با مقدار1/03 نتیجه شده است. از ساختارهای $C_{20-n}Ge_n$ تعداد استخلاف n=1,2,5 از نیم‌رسانای نوع n و نوع p و از ساختارهای $C_{20-n}Si_n$ تعداد استخلاف n=3 و n=1,3 به‌ترتیب به‌عنوان نیم‌رسانای نوع n و نوع p، با فاکتور شایستگی بزرگتر از یک، در ساخت سامانه ترموالکتریکی می‌توانند استفاده شوند.

مرجع‌ها

[1] M. Zare Jafar Abadi, H. Ramin, R. Hoseini Abardeh, Optimization of Segmented Thermoelectric Generator and Calculation of Performance, *AmirKabir Journal of Mechanical Engineering* ***45*** (2013) 83-91. DOI: 10.22060/MEJ.2013.8

[2] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials, *Science* ***72*** (1996) https://doi.org/10.1126/science.272.5266.1325

[3] B.X. Chen, J.H. Xu, C. Uher, D.T. Morelli. G.P. Meisner, J.P. Fleurial, T. Caillat, A. Borshchebskyet, Low-temperature transport properties of the filled skutterudites $CeFe_{4-x}$ Cox $Sb_{12}S$, *Physical Review B* ***55*** (1997) 1476. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.1476

[4] M. Lee, L. Viciu, L. Li, Y. Wang, M.L. Foo, S. Watauchi, R.A. Pascal, R.J. Cava, N.P. Ong, Large enhancement of the thermopower in Na_xCoO_2 at high Na doping, *Nature Materials* ***5*** (2006) 537–540. https://doi.org/10.1038/nmat1669

[5] Y. Wang, N.S. Rogado, R.J. Cava, N.P. Ong, Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in $Na(x)Co_2O_4$, *Nature* ***423*** (2003) 425-428. https://doi.org/10.1038/nature01639

[6] J.W.G. Bos, H.W. Zandbergen, M.H. Lee, N.P. Ong, R.J. Cava, Structures and thermoelectric properties of the infinitely adaptive series $(Bi_2)_m(Bi_2Te_3)_n$, *Physical Review B* ***75*** (2007) 195203. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.195203

[7] R.T. Littleton, T.M. Tritt, C.R. Feger, J. Kolis, M.L. Wilson, M. Marone, Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of the pentatelluride materials $M_{1-x}Ti_xTe_5$ (M=Hf, Zr), *Journal of Applied Physics Letters* ***72*** (1998) 2056-2058. https://doi.org/10.1063/1.121406

[8] A. Saramat, G. Svensson, A.E.C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S.G. Williams, D.M. Rove, J.D. Bryan, G.D. Stucky, Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$, *Journal of Applied Physics* ***99*** (2006) 023708. https://doi.org/10.1063/1.2163979

[9] S.H. Yang, T.J. Zhu, T. Sun, J. He, S.N. Zhang, X.B. Zhao, Nanostructures in high-performance (GeTe)(x)(AgSbTe(2))(100-x) thermoelectric materials, *Nanotechnology* ***19*** (2008) 245707. DOI: 10.1088/0957-4484/19/24/245707

[10] H. Khalatbari Impact of increasing the number of molecules in thermopower properties of C_{20} molecule, *Journal of Research on Many-body Systems* ***8*** (2018) 97-103. https://dx.doi.org/10.22055/jrmbs.2018.13938

[11] F. Lin, E. Srensen, C. Kallin, A.J. Berlinsky, *C_{20}, the Smallest Fullerene, Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes*, Taylor & Francis Publisher, CRC Press, (2009).

[12] M. Alcamí, G. Sánchez, S. Díaz-Tendero, Y.Wang, F. Martín, Structural patterns in fullerenes showing adjacent pentagons: C_{20} to C_{72}, *Journal of nanoscience and nanotechnology* ***7*** (2007) 1329-1338. https://doi.org/10.1166/jnn.2007.311

[13] Y. Lei, H. Zhou, Structure and thermoelectric performance of Ti-filled and Te-doped skutterudite $Ti_xCo_4Sb_{11.5}Te_{0.5}$ bulks fabricated by combination of microwave synthesis and spark plasma sintering, *Materials Letters* ***233*** (2018) 166-169. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.157

[14] M. Scharber, D. M€uhlbacher, 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. https://doi.org/10.1002/adma.200501717

[15] H. Liu, H. Ma, T. Su, Y. Zhang, High-thermoelectric performance of TiO_{2-X} fabricated under high pressure at high temperatures, *Journal of Materiomics* ***3*** (2017) 286-292. https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.06.002

[16] D. Nozaki, H. Sevençli, W. Li, R. Gutiérrez, G. Cuniberti, Engineering the figure of merit and thermo power in single-molecule devices connected to semiconducting electrodes, *Phys. Rev. B* ***81*** (2010) 235406**.** https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.235406

[17] T.M. Tritt, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties, and Applications*, Elsevier Science Ltd, (2002).

[18] L. Wang, C. Pan, A. Liang, X. Zhou, W. Zhou, T. Wan, The effect of the backbone structure on the thermoelectric properties of donor–acceptor conjugated polymers, *Polym. Chem* ***8*** (2017) 4644-4650. https://doi.org/10.1039/C7PY01005B

[19] H. Rahnama Ali Abad, S. Ramezani, The optoelectronic and thermoelectric spectrums of $DyMnO_3$ by DFT, *The Journal of Quantum Chemistry And Spectroscopy* ***5*** (2015) 25-34.

[20] F. Wu, W. Wang, X. Hu, M. Tang, Thermoelectric properties of I-doped n-type Bi_2Te_3-based material prepared by hydrothermal and subsequent hot pressing, *Progress in Natural Science: Materials International* ***27*** (2017) 203-207. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.02.009

[21] M. Salim, SH Sharifi, SJ Hashemifar, Quantum mechanical computation of structural, electronic, and thermoelectric properties of $AgSbSe_2$, *Iranian Journal of Physics Research* ***15*** (2015) 97-104.

[22] K. F. Liu, S. Q. Xia, Recent progresses on thermoelectric Zintl phases: Structures, materials and optimization, *Journal of Solid State Chemistry* ***270*** (2019) 252-264. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.11.030

[23] C. Godart, A.P. Gonçalves, E.B. Lopes, B. Villeroy, *Role of Structures on Thermal Conductivity in Thermoelectric Materials, Properties and Applications of Thermoelectric Materials*, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics book series (NAPSB), (2008). https://doi.org/10.1007/978-90-481-2892-1_2

[24] A. Bensmain, H. Tayoub, B. Zebntout, Z. Benamara, Investigation of Performance Silicon Heterojunction Solar Cells Using a-Si: H or a- SiC: H at Emitter Layer Through AMPS-1D Simulations, *Sensors & Transducers* ***27*** (2014) 82-86.

[25] N. Memarian, M.K. Omrani, M. Minbashi, Improving the heterojunction silicon solar cell efficiency by using GaP intrinsic layer, *Journal of Research on Many-body Systems* ***7*** (2017) 103-112. https://dx.doi.org/10.22055/jrmbs.2017.18151.1203

[26] A. Nozariasbmarz, A. Agarwal, Z.A. Coutant, Thermoelectric silicides: A review, *Japanese Journal of Applied Physics* ***56*** (2017)05DA04. DOI: 10.7567/JJAP.56.05DA04

[35] G. Zeng, X. Fan, C. LaBounty, E. Croke, Y. Zhang, J. Christofferson, D. Vashaee, A. Shakouri, J.E. Bowers, *Thermal Nanosystems and Nanomaterials*, MRS Proc, (2003). https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9278-9_9

[36] S. Tada, Y. Isoda, H. Udono, H. Fujiu, S. Kumagai, Y. Shinohara, Thermoelectric Properties of *p*-Type $Mg_2Si_{0.25}Sn_{0.75}$ Doped with Sodium Acetate and Metallic Sodium, *J. Electron. Mater* ***43*** (2014)1580. https://doi.org/10.1007/s11664-013-2797-3

[37] 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. https://doi.org/10.1002/adma.200800456

[38] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian J. Phys* ***58*** (1980) 1200-1211. https://doi.org/10.1139/p80-159

[39] H. Aryani Mohamadieh, M.A. Ghazee, M. Izadi Fard, Study of magnetic and electronic properties of $NdMnO_3$ manganite using LSDA and LSDA+U approximations, *Journal of Research on Many-body Systems* ***3*** (2013) 25-37.

[40] M. Dadsetani, R. Momeni Feili, A. Beiranvand, Electronic and optical properties of Cu2-II-IV-VI4(II=Zn, Cd; IV=Ge, Sn; VI=S, Se, Te) quaternary chalcogenides using GGA and mBJ-GGA approximations, *Journal of Research on Many-body Systems* ***3*** (2013) 9-24.

[41] H. Salehi, A. Abdollahi, Calculation of electronic and optical properties of Na_2S in the orthorombic phase, *Journal of Research on Many-body Systems* ***7*** (2017)145-152. https://dx.doi.org/10.22055/jrmbs.2017.13023

[42] M. Qasemnazhand, F. Marsusi, Theoretical Study of Opto-Electronic properties of Silafulleranes Using Density

[27] M. Thesberg, H. Kosina, N. Neophytou, On the Lorenz number of multiband materials, *Phys. Rev. B* ***95*** (2017) 125206 . https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.125206

[28] A.F. Ioffe, L.S. Stil'bans, E.K. Iordanishvili, T. S. Stavitskaya, A. Gelbtuch, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, *Physics Today* ***12*** (1959) 42. https://doi.org/10.1063/1.3060810

[29] S. Shimizu, J. Shiogai, N. Takemori, S. Sakai, H. Ikeda, R. Arita, T. Nojima, A. Tsukazaki, Y.Iwasa, Giant thermoelectric power factor in ultrathin FeSe superconductor, *Nature Communications* ***10*** (2019) 825.

[30] X. Hu, P. Jood, M. Ohta, Power generation from nanostructured PbTe-based thermoelectrics: comprehensive development from materials to modules, *Energy Environ. Sci* ***9*** (2016) 517-529. https://doi.org/10.1039/C5EE02979A

[31] S. Li, X. Li, Z. Ren, Q. Zhang, Recent progress towards high performance of tin chalcogenide thermoelectric materials, *Journal of Materials Chemistry.A****6*** (2018)2432-2448. https://doi.org/10.1039/C7TA09941J

[32] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor, *Physical Review B* ***47*** (1993) 16631. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.16631

[33] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature* ***413*** (2001) 597-602. https://doi.org/10.1038/35098012

[34] D. Vashaee, A. Shakouri, Electronic and thermoelectric transport in semiconductor and metallic superlattices, *Journal of Applied Physics* ***95*** (2004)1233. https://doi.org/10.1063/1.1635992

Functional Theory, *Journal of Research on Many-body Systems* ***7*** *15* (2017) 77-87. https://dx.doi.org/10.22055/jrmbs.2017.13328

[43] S.M. Sze, Kwok K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, John wiley and Sons,(2007). DOI: 10.1002/0470068329

[44] F.R. Nikmaram, M. Gholizadeh Arashti, S. Ketabi, Study of the Electronic Properties of $C_{20-n}Si_n$ and $C_{20-n}Ge_n$ (n=1-5) nano structures by the approach of Density Functional Theory, *Journal of Research on Many-body Systems* ***8*** *19* (2018) 206-217. https://dx.doi.org/10.22055/jrmbs.2018.13969

[45] J. W. Precker, 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. https://doi.org/10.1119/1.1512658

[46] K.P. Pipe, R.J. Ram, A. Shakouri, Bias-dependent Peltier coefficient and internal cooling in bipolar devices, *Physical Review B* ***66*** (2002) 125316. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.125316

[47] M. Lundstrom, *Fundamentals of carrier transport*, Cambridge University Press, (2000). https://doi.org/10.1017/CBO9780511618611