

# First-principles investigation of electronic and thermoelectric properties of monolayer pentagonal nanostructures of $C_2B_4$ and $C_4B_2$

Mojtaba Ashhadi<sup>1</sup>, Davoud Vahedi Fakhrabad<sup>\*2</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, University of Neyshabur, Neyshabur, Iran

Received: 24.03.2020    Final revised: 26.06.2021    Accepted: 03.08.2021

Doi link: [10.22055/JRMBS.2021.16981](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.16981)

## Abstract

In this study, we investigate the electronic and thermoelectric properties of monolayer nanostructures of  $C_2B_4$  and  $C_4B_2$  by first principles calculations. At the first, we calculated the electronic band structure and density of states based on density functional theory (DFT) and using the QUANTUM ESPRESSO computational package. The band gap values were obtained as 0.43 eV (direct band) and 1.45 eV (indirect band) for  $C_4B_2$  and  $C_2B_4$ , respectively. Then, based on the calculated electronic energy, we obtain the thermoelectric transport coefficients such as the Seebeck coefficient, electrical conductivity, electrical thermal conductivity, and dimensionless figure of merit by solving the semiclassical Boltzmann transport equation in relaxation time approximation and within Boltztrap computational package. The calculated results show almost isotropic transport properties for both nanostructures. In particular, the  $C_2B_4$  nanostructure exhibit comparative thermoelectric performance compared to  $C_4B_2$ . Also, the Seebeck coefficient and figure of merit of  $C_2B_4$  is even larger than that of  $C_4B_2$  under the studied carrier concentration and temperature region, so that, the Seebeck coefficient and figure of merit for p-type doping at room temperature were obtained as 1765  $\mu\text{V/K}$  and 1.02 for  $C_2B_4$ , and 216  $\mu\text{V/K}$  and 0.81 for  $C_4B_2$ , respectively.

**Keywords:** Density functional theory, Boltzmann transport equation, Monolayer pentagonal nanostructures, seebeck coefficient, figure of merit

---

\* Corresponding Author: [davoud.vahedi@neyshabur.ac.ir](mailto:davoud.vahedi@neyshabur.ac.ir)



## بررسی خواص الکترونی و ترموالکتریکی نانوساختارهای پنج ضلعی تک

لایه  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  با استفاده از اصول اولیهمجتبی اشهدی<sup>1</sup>، داود واحدی فخرآباد<sup>2\*</sup><sup>1</sup>گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران<sup>2</sup>گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه نیشابور، نیشابور، ایران

دریافت: 1399/01/05 ویرایش نهایی: 1400/04/05 پذیرش: 1400/05/12

Doi link: [10.22055/JRMBS.2021.16981](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.16981)

## چکیده

در این مطالعه، خواص الکترونی و ترموالکتریکی نانوساختارهای تک لایه  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  با استفاده از محاسبات اصول اولیه، مورد مطالعه قرار گرفته است. ابتدا، به محاسبه ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی بر پایه نظریه تابعی چگالی (DFT) و استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم-اسپرسو (QE)، خواهیم پرداخت. مقدار گاف نواری برای  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  به ترتیب 0/43 (گاف مستقیم) و 1/45 (گاف غیر مستقیم) الکترون ولت به دست آمدند. سپس، با استفاده از انرژی الکترونی محاسبه شده، ضرایب ترابردی ترموالکتریکی از جمله ضریب سیبک، رسانندگی الکتریکی، رسانندگی گرمایی الکترونی، ضریب عامل توان و کمیت بدون بعد ضریب ارزشی ZT را با استفاده از معادله ترابردی نیمه کلاسیکی بولتزمن در تقریب زمان واهلش و در بسته محاسباتی BoltzTraP به دست می‌آوریم. نتایج محاسبه شده خواص ترابردی تقریباً همسانگرد برای هر دو نانوساختار را نشان می‌دهند. به‌ویژه، نانو ساختار  $C_2B_4$  در مقایسه با  $C_4B_2$ ، عملکرد نسبی برجسته ترموالکتریکی را نمایش می‌دهد. همچنین، ضریب سیبک و ضریب ارزشی برای  $C_2B_4$  در غلظت حامل‌ها و ناحیه دمایی مورد مطالعه از  $C_4B_2$ ، بزرگ‌تر است، به طوری که مقدار ضریب سیبک و ضریب ارزشی برای نوع p حامل‌ها و در دمای اتاق به ترتیب برای  $C_2B_4$ ، 1765  $\mu V/K$  و 1/02 و برای  $C_4B_2$ ، 216  $\mu V/K$  و 0/81 به دست آمدند.

**کلیدواژگان:** نظریه تابعی چگالی، معادله ترابردی بولتزمن، نانوساختارهای پنج ضلعی تک لایه، ضریب سیبک، ضریب ارزشی

## مقدمه

ایجاد کرده است. در اوایل سال 2015، یک گروه تحقیقاتی اثبات کردند که یک نانوساختار جدید دوبعدی کربن، شامل فقط ساختارهای پنج ضلعی می‌تواند وجود داشته باشد. این نانوساختار از نظر دینامیکی، گرمایی و مکانیکی پایدار است [1]. خواص مناسب این نانوساختارها، موجب شده که در زمینه‌های

ساختار اتمی اعضای بلورهای دو-بعدی، می‌تواند خواص الکترونی و ترموالکتریکی آنها را مشخص کند و ساخت این مواد برای انواع برنامه‌های کاربردی مطلوب است. پیشرفت‌های اخیر در تحقیقات گرافین علاقه زیادی در مورد مطالعه مواد دو-بعدی دیگر را

\* نویسنده مسئول: [davoud.vahedi@neyshabur.ac.ir](mailto:davoud.vahedi@neyshabur.ac.ir)

توان بالا و رسانندگی گرمایی پایین هستند. نکته مهم این است که، ضریب سیبک و ضریب ارزشی برای  $C_2B_4$  در غلظت حامل‌ها و ناحیه دمایی مورد مطالعه از  $C_4B_2$  بزرگ‌تر است. با این وجود، می‌توان ضریب سیبک، ضریب ارزشی و ضریب عامل توان را با توجه به نوع حامل‌های  $n$  و  $p$ ، تا حد زیادی افزایش داد.

### روش محاسبات

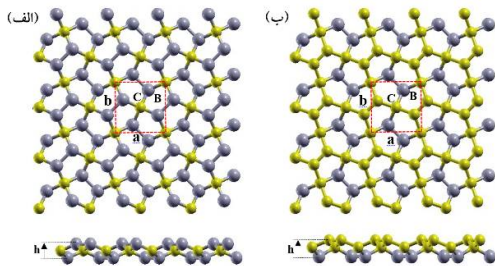
در این مقاله، ابتدا محاسبات اصول اولیه بر اساس نظریه تابعی چگالی، با استفاده از بسته نرم افزاری کوانتوم-اسپرسو [10] انجام و برای تعیین پتانسیل همبستگی-تبادلی از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) که توسط پردیو و بورک و انزروف پارامتریزه شده [11]، استفاده شده است. انرژی کل و سایر کمیت‌های مربوط به آن با استفاده از روش شبه پتانسیل و روش موج تخت محاسبه شده است. از آنجا که محاسبات به روش خود سازگار و برای مجموعه معینی از نقاط درون منطقه اول بریلوئن انجام می‌شود، لذا دقت و سرعت محاسبات بستگی شدیدی به انتخاب صحیح پارامترهایی نظیر تعداد نقاط  $k$  و انرژی قطع دارد. برای دستیابی به دقت مناسب در محاسبات و کمینه کردن انرژی کل از نظریه هلمن-فاینمن تحت نمونه برداری از منطقه اول بریلوئن  $36 \times 36 \times 1$ ، بر پایه روش مونخورست-پک و از انرژی قطع  $1100 \text{ eV}$  استفاده کرده‌ایم. ثابت شبکه و مکان‌های اتمی را به طور کامل واهلش کرده تا همگرایی انرژی حدود  $10^{-10} \text{ eV}$  و نیروی وارد بر هر اتم کمتر از  $0.02 \text{ eV/\AA}$  شود. همچنین برای بهینه‌سازی حجم،  $15 \text{ \AA}$  خلأ، برای جلوگیری از اندرکنش بین لایه‌های هر دو نانوساختار،  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$ ، در یاخته‌های مجاور، استفاده شده است. سپس، با استفاده از انرژی الکترونی محاسبه شده، ضرایب تراپردی ترموالکتریکی توسط حل معادله نیمه

متعددی در صنعت کاربرد داشته باشند. اخیراً کارهای تحقیقاتی متعددی بر پایه محاسبات نظری، روی نانوساختارهای پنج ضلعی تک لایه انجام شده است [6-2]. همچنین در مطالعه‌ای دیگر، خواص الکترونی، مغناطیسی و اپتیکی پنج ضلعی تک لایه گرافین مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این بررسی یک گاف نواری مستقیم در نقطه  $\Gamma$  به میزان  $2/2$  الکترون ولت و ممتوم مغناطیسی کل  $0.0013 \mu_B$  در هر سلول واحد، را نشان می‌دهد [7].

مواد ترموالکتریک دسته‌ای از مواد با پتانسیل بالا هستند که ما را قادر می‌سازند تا به طور مستقیم گرما را به الکتریسیته و یا بالعکس، از طریق ضریب سیبک و یا اثر پلته، تبدیل کنیم. بهره‌وری مواد ترموالکتریک توسط کمیت بدون بعد ضریب ارزشی  $ZT = S^2 \sigma T / (k_e + k_i)$  نشان داده می‌شود که در آن  $S$  ضریب سیبک،  $\sigma$  رسانندگی الکتریکی،  $T$  دمای مطلق،  $k_e$  و  $k_i$  به ترتیب، رسانندگی گرمایی الکترون‌ها و رسانندگی گرمایی فونونی ناشی از ارتعاشات شبکه می‌باشند [8]. بدیهی است که هر چه مقدار ضریب عامل توان  $(S^2 \sigma)$  بالاتر و رسانندگی گرمایی  $(k_e + k_i)$  پایین‌تر باشد، بهره‌وری ترموالکتریکی بهتر خواهد بود. در دهه اخیر تحقیقات گسترده‌ای در بهبود بهره‌وری مواد ترموالکتریکی انجام شده است [9]. تحقیق روی مواد جدید هنوز یک مسیر مهم برای به دست آوردن مواد ترموالکتریکی با کارایی بالا است.

در این مقاله، به منظور جستجوی مواد ترموالکتریک با کارایی بالا، با استفاده از نظریه تابعی چگالی همراه با معادله تراپردی نیمه کلاسیکی بولتزمن، خواص الکترونی و ترموالکتریکی نانوساختارهای پنج ضلعی تک لایه  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  را بررسی و مقایسه می‌کنیم. نتایج نشان می‌دهند که خواص ترموالکتریک هر دو نانوساختار، دارای ضریب سیبک بزرگ، ضریب عامل

اورتوهمبیک در نظر گرفته شده است. طرح‌واره‌ای از اینچنین نانوساختارها در شکل 1 نشان داده شده است.



شکل 1. نمای بالا و جانبی پنج ضلعی‌های تک لایه الف:  $C_2B_4$  و ب:  $C_4B_2$ .

ثابت‌های شبکه بهینه‌سازی شده و همچنین ضخامت لایه‌ای برای  $C_2B_4$ ،  $a=b=3,91\text{\AA}$ ،  $h=1,06\text{\AA}$  و برای  $C_4B_2$ ،  $a=b=3,75\text{\AA}$ ،  $h=1,21\text{\AA}$  می‌باشند. نتایج در جدول 1 ارائه شده است. مقادیر ثابت شبکه و گاف نواری برای نانوساختارهای پنج ضلعی تک لایه  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  با آنچه که در [17] آمده است، توافق خوبی دارد. در شکل 2 و 3 ساختار نواری الکترونی و طیف چگالی حالت‌ها در طول راستاهای تقارنی  $\Gamma-X-M-\Gamma$  برای نانوساختارهای  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  نشان داده شده است.

جدول 1. ثابت‌های شبکه بهینه‌سازی شده و مقادیر گاف نواری برای پنج ضلعی‌های تک لایه  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$

ساختار	a(Å)	b(Å)	h(Å)	gap(eV)
$C_2B_4$	3,91	3,91	1,06	1,45
$C_4B_2$	3,75	3,75	1,21	0,43

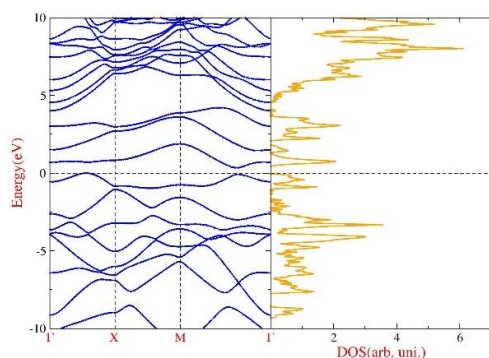
همان‌طور که از شکل‌های 2 و 3 مشاهده می‌شود، هر دو نانوساختار رفتار نیم‌رسانا از خود نشان می‌دهند، به‌طوری‌که ساختار پنج ضلعی  $C_2B_4$ ، با گاف نواری غیرمستقیم (بیشینه نوار ظرفیت در مسیر  $\Gamma-X$  در

کلاسیکی بولتزمن در تقریب زمان واهلش، توسط بسته محاسباتی BoltzTraP را به دست می‌آوریم [12]. به‌منظور به دست آوردن نتایج قابل قبول، تعداد نقاط  $k$  در منطقه اول بریلوئن حدود 1300 نقطه در نظر گرفته شده است. اخیراً، محاسبات تراپردی بولتزمن برای نیم‌رساناهای حجمی به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است به‌طوری‌که نتایج حاصل رضایت بخش است [13، 14]. مواد با ابعاد کم نسبت به مواد حجمی، به‌واسطه پراکندگی‌های گوناگون توسط فونون‌ها، خواص ترموالکتریکی بهتری را از خود نشان می‌دهند [15، 16].

## بحث و نتیجه‌گیری

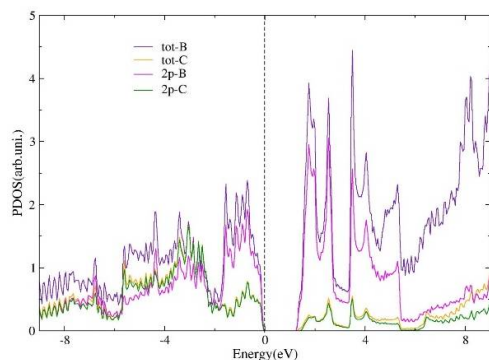
ساختار الکترونی و پاسخ ترموالکتریکی نانوساختارها، دو خاصیت فیزیکی مهم هستند که بایستی مورد بررسی قرار گیرند. اثرات برهم‌کنشی بس‌ذره‌ای نقش مهمی در مطالعه خواص الکترونی و ترموالکتریکی سامانه‌های ابعاد کم، ناشی از کاهش اثرات استتار و افزایش همبستگی الکترون-الکترون، بازی می‌کند. انتظار می‌رود که نانوساختارهای پنج ضلعی تک لایه  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  دارای خواص مختلف قابل توجهی و نیز پتانسیل بالقوه‌ای برای آینده نانو الکترونیک بر پایه بون-کربن باشند. به‌ویژه، ساختار نواری الکترونی و طیف چگالی حالت‌ها، به‌عنوان یک عامل اصلی در تعیین خواص الکترونی و ترموالکتریکی، مورد توجه زیادی قرار گرفته است. بر این اساس در این بخش، نتایج مربوط به خواص ساختاری و الکترونی نانو ساختارهای پنج ضلعی تک لایه  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  جهت به دست آوردن ضرایب مربوط به خواص ترموالکتریکی، را مورد بحث قرار می‌دهیم. یاخته اولیه هر دو نانوساختار مورد بررسی در این پژوهش به‌صورت یاخته اولیه با شش اتم و تقارن

ضلعی تک لایه  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$ ، در شکل‌های 4 و 5 نمودار چگالی حالت‌های جزئی برای این ترکیبات رسم شده است. با توجه به شکل 4، در بین حالت‌های اتم‌های بورن و کربن ساختار  $C_2B_4$ ، حالت‌های  $p$ -بورن و همچنین حالت‌های  $p$ -کربن، بیشترین مشارکت در نزدیکی سطح فرمی برای نوار ظرفیت و رسانش را دارند.



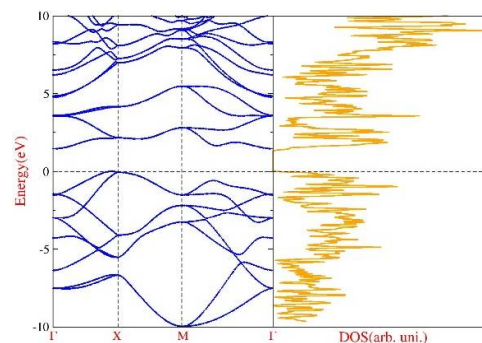
شکل 3. ساختار نواری (سمت چپ) و چگالی حالت‌های الکترونی (سمت راست) تک لایه پنج ضلعی  $C_4B_2$ ، با گاف نواری مستقیم 0.43 eV، در طول راستاهای تقارنی،  $\Gamma(0, 0, 0)$ ،  $X(0.5, 0, 0)$ ،  $M(0.5, 0, 0)$  و  $\Gamma(0, 0, 0)$ ، رسم شده است. مقیاس انرژی بر حسب eV و مبدأ انرژی به طور دلخواه به عنوان بیشینه نوار ظرفیت انتخاب شده است.

با توجه به شکل 5 برای ساختار  $C_4B_2$  در اتم بورن، مشارکت عمده مربوط به حالت‌های  $p$  است به طوری که بیشترین میزان مشارکت این حالت‌ها نزدیک به گاف انرژی و در نوار رسانش می‌باشد و بلندترین قله آن دارای انرژی 0.65 eV است.



شکل 4. نمودار چگالی حالت‌های جزئی تک لایه  $C_2B_4$ .

حوالی نقطه  $X$ ، و کمینه نوار رسانش در نقطه  $\Gamma$  به میزان 1.45 eV را از خود نشان می‌دهد. به همین ترتیب، ساختار پنج ضلعی  $C_4B_2$ ، با گاف نواری مستقیم (مابین مسیر  $M-\Gamma$ )، به میزان 0.43 eV را نشان می‌دهد. تغییر موقعیت، تعداد و ترازهای انرژی متفاوت اتم‌های بورن در نانو ساختار  $C_2B_4$  نسبت به  $C_4B_2$ ، باعث تغییرات گاف نواری بزرگ‌تر در اینچنین ترکیب خواهد شد. این گاف‌های نواری از گاف‌های نواری مواد ترموالکتریک مرسوم (0.1 eV برای  $Bi_2Te_3$  و 0.14 eV برای  $Sb_2Te_3$ ) بزرگ‌تر است [15]، که منجر به ایجاد اختلاف زیادی در خواص ترموالکتریکی می‌شود. از آنجایی که ضرایب تراپردی عمدتاً وابسته به خواص الکترونی هستند، گاف نواری بزرگ ممکن است باعث کاهش غلظت حامل‌های بار در اطراف سطح فرمی شود. این امر می‌تواند منجر به ضرایب سیبک بزرگ شود و همچنین، می‌توان با آرایش مناسب حامل‌های بار، ضریب عامل توان و ضریب ارزشی بزرگی را به دست آورد.



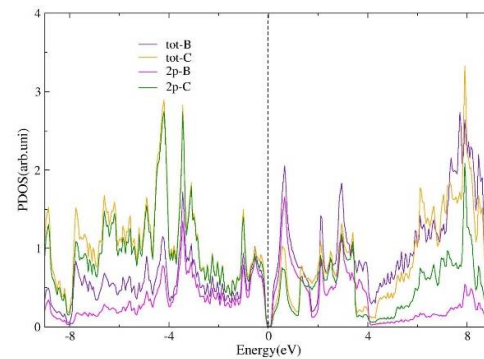
شکل 2. ساختار نواری (سمت چپ) و چگالی حالت‌های الکترونی (سمت راست) تک لایه پنج ضلعی  $C_2B_4$ ، با گاف نواری غیر مستقیم 1.45 eV، در طول راستاهای تقارنی،  $\Gamma(0, 0, 0)$ ،  $X(0.5, 0, 0)$ ،  $M(0.5, 0, 0)$  و  $\Gamma(0, 0, 0)$ ، رسم شده است. مقیاس انرژی بر حسب eV و مبدأ انرژی به طور دلخواه به عنوان بیشینه نوار ظرفیت انتخاب شده است.

به منظور بررسی بهتر نحوه توزیع مشارکت حالت‌های اتمی مختلف در خواص الکترونی نانو ساختارهای پنج

برحسب تابعی از راستاهای بلوری و دما به ترتیب برای نانوساختارهای  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$ ، رسم شده است. همان‌طور که مشخص است، به‌جز برای ضریب سیبک  $C_4B_2$  در محدوده دمایی بین 250 تا 450 کلوین، خواص تراپردی تقریباً همسانگرد (راستاهای  $x$  و  $y$ ) برای هر دو نانوساختار، در محدوده دمایی نشان داده شده مشاهده می‌شود. در شکل 6ب ضریب سیبک برای ساختار  $C_4B_2$  در محدوده دمایی بین 250 تا 450 کلوین، افزایش و برای دماهای بالاتر از 450 کلوین کاهش پیدا می‌کند. این امر معمولاً ناشی از اثر دوقطبی [18، 19] و به‌واسطه ماهیت مخالف جریان‌های ایجاد شده توسط الکترون‌ها و حفره‌ها در اثر شیب حرارتی می‌باشد. اثر دوقطبی معمولاً در نیم‌رساناهایی با گاف نواری باریک (کمتر از  $0.5\text{eV}$ ) قابل توجه است و منشأ آن برانگیختگی الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش و ایجاد حفره‌ها در نوار ظرفیت در اثر شیب حرارتی می‌باشد. همچنین، در محدوده دماهای بالا ضرایب سیبک یک روند کاهشی را نشان می‌دهند که متناظر با افزایش رسانندگی الکتریکی در همین منطقه دمایی، برای هر دو نانوساختار است که با نتایج [20-18] مطابقت دارد.

نکته قابل توجه این است که، مقدار ضریب سیبک  $C_2B_4$  از  $C_4B_2$  در همه محدوده دمایی بیشتر است. به‌طور مشخص، در شکل 6الف و ب، بیشترین مقدار ضریب سیبک برای  $C_2B_4$ ،  $2300\mu\text{V/K}$  در دمای 250 کلوین و برای  $C_4B_2$ ،  $250\mu\text{V/K}$  در دمای 400 کلوین است. شکل 6ج رسانندگی الکتریکی  $C_2B_4$  را نشان می‌دهد به‌طوری‌که با افزایش دما مقدار آن از صفر تا  $0.25\text{ kS/m}$  متغیر است. همچنین، در محدوده دمایی 250 تا 700 کلوین، این کمیت تقریباً ثابت است اما هنگامی که حامل‌های بار بیشتری در اثر افزایش دما برانگیخته می‌شوند، افزایش سریعی در رسانندگی

در اتم کربن نیز سهم عمده مشارکت مربوط به حالت‌های  $p$  است و بیشترین میزان مشارکت این حالت‌ها در نزدیکی سطح فرمی و در نوار ظرفیت رخ می‌دهد و بلندترین قله آن دارای انرژی  $1\text{eV}$  می‌باشد.

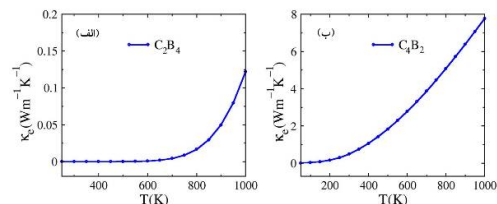


شکل 5. نمودار چگالی حالت‌های جزئی تک لایه  $C_4B_2$ .

در ادامه، خواص ترموالکتریکی نانوساختارهای مورد بررسی را از جمله ضرایب ترموالکتریکی مانند ضریب سیبک، رسانندگی الکتریکی، رسانندگی گرمایی الکترونی، ضریب عامل توان و کمیت بدون بعد ضریب ارزشی  $ZT$ ، را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. شکل 6الف و ب ضریب سیبک ( $S$ ) و شکل 6ج و د رسانندگی الکتریکی ( $\sigma$ ) در طول راستاهای  $x$  و  $y$  را برحسب تابعی از دما و در پتانسیل شیمیایی صفر،  $\mu=0$  که متناظر با بالاترین نوار ظرفیت نیم‌رساناها است [16]، به ترتیب برای نانوساختارهای  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  را نشان می‌دهد.

مکان پتانسیل شیمیایی ( $\mu$ ) نقش مهمی در خواص تراپردی بازی می‌کند. مکان  $\mu$  در ساختار نواری تعیین کننده مشارکت الکترون‌های نوار ظرفیت و یا رسانش در تراپرد الکترونی است و بنابراین ضریب سیبک و رسانندگی الکتریکی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. می‌توان با تغییر دادن تعداد الکترون‌های نوار ظرفیت، پتانسیل شیمیایی را دستکاری کرد. در شکل 6الف و ب نمودار تغییرات ضریب سیبک، ج و د رسانندگی الکتریکی،

بین 300 تا 700 کلوین، رسانندگی گرمایی الکترونی  $C_2B_4$  در مقایسه با  $C_4B_2$  بسیار کمتر است، و تقریباً تا دمای 700 کلوین مقدار صفر را نتیجه می‌دهد. این نتیجه نشان دهنده پایداری حرارتی بسیار خوب  $C_2B_4$  نسبت به  $C_4B_2$  است. از شکل 7 الف به راحتی ملاحظه می‌شود که به ازای دمای بیشتر از 700 کلوین، رسانندگی گرمایی الکترونی افزایش سریع پیدا می‌کند. این رفتار با افزایش رسانندگی الکتریکی نشان داده شده در شکل 6 ج به دلیل رابطه متناسب بین رسانندگی الکتریکی و رسانندگی گرمایی الکترونی مطابقت دارد.



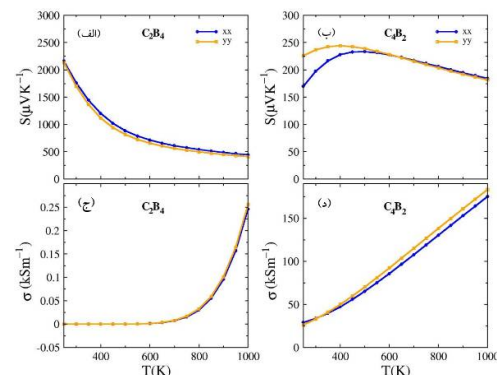
شکل 7. نمودار تغییرات رسانندگی گرمایی برحسب تابعی از دما به ترتیب برای نانوساختارهای الف:  $C_2B_4$  و ب:  $C_4B_2$ .

اگر رابطه ضریب ارزشی  $ZT$  را به صورت زیر بنویسیم:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K_e} \frac{K_e}{K_e + K_l} \quad 1$$

رابطه،  $ZT_e = S^2 \sigma T / K_e$  مستقل از زمان و اهلهش  $\tau$ ، و حد بالایی از ضریب ارزشی ترموالکتریک است که مشارکت رسانندگی گرمایی فونونی ناشی از ارتعاشات شبکه را در نظر نمی‌گیرد. اگر سهم شبکه در رسانندگی گرمایی ( $K_l$ ) در مقایسه با جمله الکترونی ( $K_e$ ) ناچیز باشد،  $ZT_e$  به  $ZT$  نزدیک می‌شود. در دماهای بسیار پایین، تعداد کمی از الکترون‌ها برانگیخته می‌شوند که منجر به رسانندگی گرمایی الکترونی کم می‌شود. بنابراین، ممکن است که رسانندگی گرمایی توسط سهم شبکه بیان شود به این معنی که جمله مربوط به رسانندگی گرمایی فونونی ناشی از ارتعاشات شبکه نقش عمده را در  $ZT$  بازی می‌کند. هنگامی که دما افزایش پیدا می‌کند، به ویژه برای دماهای بالاتر از دمای

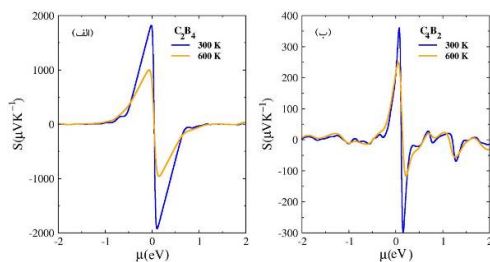
الکتریکی مشاهده می‌شود. رسانندگی الکتریکی  $C_4B_2$  در شکل 6 د، مقادیر بیشتری را نسبت به رسانندگی الکتریکی  $C_2B_4$  نشان می‌دهد، به طوری که در محدوده دمایی نشان داده شده، با افزایش دما تقریباً به صورت خطی افزایش می‌یابد. این امر بواسطه کمتر بودن گاف انرژی ساختار  $C_4B_2$  از  $C_2B_4$  می‌باشد که منجر به افزایش رسانندگی الکتریکی به ازای دماهای پایین می‌شود و همچنین رسانندگی بالاتر تک لایه  $C_4B_2$  را می‌توان به حضور هر دو عامل الکترون و حفره مرتبط دانست.



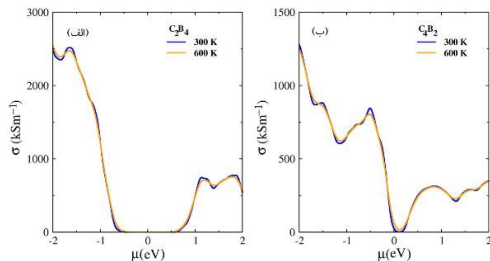
شکل 6. الف و ب: نمودار تغییرات ضریب سیبک، ج: و د: رسانندگی الکتریکی در طول راستاهای x و y برحسب تابعی از دما به ترتیب برای نانوساختارهای  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$ .

در محاسبات تراپردی بولتزمن در تقریب زمان و اهلهش، ضریب سیبک، مستقل از زمان و اهلهش  $\tau$  است، در صورتی که رسانندگی الکتریکی به طور خطی وابسته به  $\tau$  است. به علاوه، رسانندگی گرمایی الکترونی ( $K_e$ ) توسط معادله ویدمان-فرانز  $K_e = L \sigma T$  که  $L$  ثابت لورنتز است) بیان می‌شود، بنابراین،  $K_e$  نیز به  $\tau$  وابسته است. در این مقاله، زمان و اهلهش ثابت  $1 \times 10^{-14}$  s در نظر گرفته می‌شود [20, 21]. در شکل 7 الف و ب نمودار تغییرات رسانندگی گرمایی الکترونی، برحسب دما به ترتیب برای نانوساختارهای  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در محدوده دمایی

رسم شده است. نمودارها تقریباً مقدار مستقل از دما را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش نوع آرایش (n یا p) رسانندگی الکتریکی افزایش می‌یابد. بیشینه مقدار رسانندگی الکتریکی در دمای 300 کلوین، در آرایش نوع p حامل‌ها اتفاق می‌افتد به طوری که برای  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  به ترتیب  $2940 \text{ kS/m}$  و  $1312 \text{ kS/m}$  به دست آمد.



شکل 8. الف و ب: نمودار تغییرات ضریب سبیک برحسب تابعی از پتانسیل شیمیایی به ترتیب برای نانوساختارهای الف:  $C_2B_4$  و ب:  $C_4B_2$  در دماهای 300 و 600 کلوین.



شکل 9. الف و ب: نمودار تغییرات رسانندگی الکتریکی برحسب تابعی از پتانسیل شیمیایی به ترتیب برای نانوساختارهای الف:  $C_2B_4$  و ب:  $C_4B_2$  در دماهای 300 و 600 کلوین.

در شکل 10 الف و ب نمودار تغییرات ضریب عامل توان برحسب تابعی از پتانسیل شیمیایی به ترتیب برای نانوساختارهای  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  در دماهای 300 و 600 کلوین، رسم شده است. بدیهی است که  $|S|$  بزرگ، منجر به ضریب عامل توان بزرگ برای هر دو نوع آرایش n و p برای هر دو نانوساختار می‌شود و همچنین آرایش نوع p نتایج بهتری نسبت به آرایش نوع n را نمایش

اتاق، الکترون‌های بیشتری برانگیخته می‌شوند که منجر به افزایش رسانندگی الکترونی می‌شود، در حالی که سهم شبکه به دلیل افزایش پراکندگی‌های فونونی ناشی از ارتعاشات شبکه، کاهش می‌یابد. بنابراین، همان‌طور که دما به مقادیر بالاتر افزایش می‌یابد، نسبت  $ZT_e$  تخمین خوبی از  $ZT$  است.

در شکل‌های 8، 9، 10 و 11 ضریب سبیک، رسانندگی الکتریکی، ضریب عامل توان و ضریب ارزشی در دماهای مختلف (300 و 600 کلوین) برحسب تابعی از پتانسیل شیمیایی به منظور بهینه‌سازی عملکرد حرارتی این نانوساختارها، رسم شده‌اند. از آنجایی که پتانسیل شیمیایی  $\mu=0$  در بالاترین نوار ظرفیت این نانوساختارها انتخاب شده است، پتانسیل شیمیایی مثبت (منفی) متناظر با آرایش نوع n (پ) حامل‌های بار است. مشاهده می‌شود که در  $\mu=0$  مقدار ضریب سبیک در دمای 300 کلوین برای  $C_2B_4$   $1765 \mu\text{V/K}$  و برای  $C_4B_2$   $216 \mu\text{V/K}$  است. بنابراین، با توجه به اینکه ضریب سبیک مثبت است، هر دو نانوساختار نیم‌رسانای نوع p هستند. جالب توجه این است که S در محدوده کوچکی در اطراف  $\mu=0$  بسیار افزایش می‌یابد، که نشان دهنده این است که می‌توان مقدار قابل توجهی از S را از طریق آرایش کم حامل‌های نوع n یا p به دست آورد و با نتایج به دست آمده در [20,22] مطابقت خوبی دارند. همچنین، بیشینه مقدار ضریب سبیک برای هر دو نانوساختار با افزایش دما کاهش پیدا می‌کند، به طوری که برای  $C_2B_4$ ، شکل 8 الف، از مقدار  $1818 \mu\text{V/K}$  در دمای 300 کلوین به مقدار  $999 \mu\text{V/K}$  در دمای 600 کلوین می‌رسد در حالی که  $C_4B_2$ ، شکل 8 ب، مقدار  $360 \mu\text{V/K}$  را در دمای 300 کلوین و مقدار  $250 \mu\text{V/K}$  در دمای 600 کلوین را نشان می‌دهد. نمودار رسانندگی الکتریکی هر دو نانوساختار در شکل 9 الف و ب در دماهای مختلف 300 و 600 کلوین

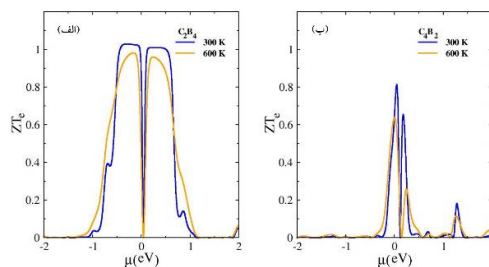


مشاهده می‌شود، به طوری که برای آلایش نوع p حامل‌ها، پنج ضلعی‌های تک لایه  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$

جدول 3. قله‌های ضریب عامل توان (PF) و غلظت‌های حامل‌های بار (N) در هر سانتی متر مربع برای آلایش نوع n و p پنج ضلعی‌های تک لایه  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  در دمای 600 کلوین.

ساختار	600 کلوین			
	نوع n		نوع p	
	PF	N	PF	N
$C_2B_4$	2080	$43,78 \times 10^{+12}$	4718	$72,68 \times 10^{+12}$
$C_4B_2$	730	$11,97 \times 10^{+14}$	3504	$24,20 \times 10^{+12}$

مقادیر 1/02 و 0/81 را نشان می‌دهند، که نشان دهنده عملکرد بهتر  $C_2B_4$  نسبت به  $C_4B_2$  در دمای اتاق است. مقادیر ضریب ارزشی برای اینچنین نانوساختارها با آنچه که در [20] آمده است، توافق خوبی دارد.

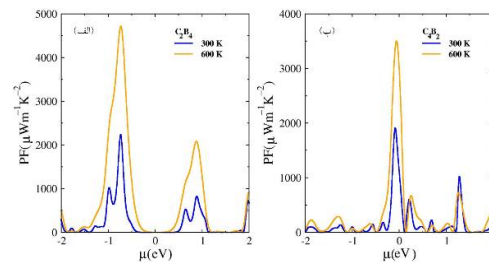


شکل 11. نمودارهای تغییرات ضریب ارزشی برحسب تابعی از پتانسیل شیمیایی به ترتیب برای نانوساختارهای الف:  $C_2B_4$  و ب:  $C_4B_2$ . در دماهای 300 و 600 کلوین.

### نتیجه گیری

در این مقاله، خاصیت‌های الکترونی و ترموالکتریکی نانوساختارهای پنج ضلعی تک لایه  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  با استفاده از محاسبات اصول اولیه همراه با نظریه نیمه‌کلاسیکی تراپردی بولتزمن، مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج، خواص ترموالکتریک برجسته‌ای برای هر دو نانوساختار را نشان می‌دهند. به طوری که می‌توان

می‌دهد. در جدول 2 و 3 قله‌های ضریب عامل توان و غلظت حامل‌های بار مربوطه برای هر دو نوع آلایش n و p در دماهای 300 و 600 کلوین از اینچنین نانوساختارها نشان داده شده است.



شکل 10. الف و ب: نمودار تغییرات ضریب عامل توان برحسب تابعی از پتانسیل شیمیایی به ترتیب برای نانوساختارهای الف:  $C_2B_4$  و ب:  $C_4B_2$ . در دماهای 300 و 600 کلوین.

جدول 2. قله‌های ضریب عامل توان (PF) و غلظت‌های حامل‌های بار (N) در هر سانتی متر مربع برای آلایش نوع n و p پنج ضلعی‌های تک لایه  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  در دمای 300 کلوین.

ساختار	300 کلوین			
	نوع n		نوع p	
	PF	N	PF	N
$C_2B_4$	821	$37,21 \times 10^{+12}$	2234	$64,15 \times 10^{+12}$
$C_4B_2$	1022	$12,03 \times 10^{+14}$	1906	$17,85 \times 10^{+12}$

همان‌طور که از شکل 11 مشاهده می‌شود، مقدار  $ZT_e$  این ترکیبات در مقایسه با نمودار ضریب عامل توان، تقریباً در محدوده کوچکی از  $|\mu|$  به بیشینه مقدار خود می‌رسند. در شکل 11 الف و ب نمودار تغییرات ضریب ارزشی برحسب تابعی از پتانسیل شیمیایی به ترتیب برای نانوساختارهای  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  در دماهای 300 و 600 کلوین، رسم شده است. مقدار ضریب ارزشی بزرگ‌تری در دمای 300 کلوین برای هر دو نانوساختار

<https://doi.org/10.1038/s41598-018-20918-9>

[6] C. Wang, W. Cui, J. Shao, X. Zhu, X. Lu, Exploration on stability, aromaticity, and potential energy surface of planar  $B_nC_2(n=3-8)$ , *Computational and Theoretical Chemistry* **1006** (2013)1 9-30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2012.12.001>

[7] S. Kazemi, R. Moradian, Investigation of the electronic, magnetic and optical properties of newest carbon allotrope, *Physica C: Superconductivity and its Applications* **548** (2018) 126-128. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2018.02.021>

[8] B.G. Levi, Simple compound manifests record-high thermoelectric performance, *Physics Today*, **67** (2014) 14-16. <https://doi.org/10.1063/PT.3.2404>

[9] J. He, M. G. Kanatzidis, V.P. Dravid, High performance bulk thermoelectrics via a panoramic approach, *Materials Today* **16** (2013)166-176. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.05.004>

[10] P. Giannozzi, et al., A modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009) 395502-395521. <https://doi.org/doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502>

[11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* **77**(18) (1996) 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

[12] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Computer Physics Communications* **175** (2006) 67-71. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>

[13] G. Ding, G.Y. Gao, K.L. Yao, Thermoelectric performance of half-Heusler

ضرایب سبیک بزرگ، رسانندگی‌های گرمایی پایین، ضرایب عامل توان بالا را در اینچنین نانوساختارها به دست آورد. بنابراین، انتظار می‌رود که در آینده، نانوساختارهای پنج ضلعی تک لایه  $C_2B_4$  و  $C_4B_2$  نامزدهای بسیار خوبی برای مواد ترموالکتریک با کارایی بالا باشند. علاوه بر این، تک لایه  $C_2B_4$  در مقایسه با  $C_4B_2$ ، ویژگی‌های نسبی برجسته ترموالکتریکی را از خود نمایش می‌دهد، به طوری که مقدار ضریب سبیک و ضریب ارزشی برای نوع p حامل‌ها و در دمای اتاق برای  $C_2B_4$ ،  $1765 \mu V/K$  و  $1/02$  به دست آمد.

### مرجع‌ها

[1] S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena, Penta-graphene: A new carbon allotrope, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112** 8 (2015) 2372-2377.

<https://doi.org/10.1073/pnas.1416591112>

[2] M. Yagmurcukardes, H. Sahin, J. Kang, E. Torun, F. M. Peeters, and R. T. Senger, Pentagonal monolayer crystals of carbon, boron nitride, and silver azide, *Journal of Applied Physics* **118** 10 (2015) 104303(6). <https://doi.org/10.1063/1.4930086>

[3] W. Xu, G. Zhang, B. Li, Thermal conductivity of penta-graphene from molecular dynamics study, *Journal of Chemical Physics* **143** 15 (2015) 154703(6). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4933311>

[4] B. Rajbanshi, S. Sarkar, B. Mandal, P. Sarkar, Energetic and electronic structure of penta-graphene nanoribbons, *Carbon* **100** (2016)118-125.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.014>

[5] D. Qin, P. Yan, G. Ding, X. Ge, H. Song and G. Gao, Monolayer  $PdSe_2$ : A promising two-dimensional thermoelectric material, *Scientific Reports* **8** (2018) 2764(8).

- [21] S. Yabuuchi, M. Okamoto, A. Nishide, Y. Kurosaki, J. Hayakawa, Large Seebeck Coefficients of  $\text{Fe}_2\text{TiSn}$  and  $\text{Fe}_2\text{TiSi}$ : First-Principles Study, *Applied Physics Express* **6** (2013) 025504(3). <https://doi.org/10.7567/APEX.6.025504>
- [22] S. Ouadi, G.H. Fecher, B. Balke, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, Electronic transport properties of electron- and hole-doped semiconducting  $C1_b$  Heusler compounds:  $\text{NiTi}_{1-x}\text{M}_x\text{Sn}$  ( $M=\text{Sc}, \text{V}$ ), *Physical Review B* **82** (2010) 085108(9). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.085108>
- [14] Y. Saeed, N. Singh, U. Schwingenschlogl, Superior thermoelectric response in the 3R phases of hydrated  $\text{Na}_x\text{RhO}_2$ , *Scientific Reports* **4** (2014) 4390(5). <https://doi.org/10.1038/srep04390>
- [15] N.F. Hinsche, et al., Thermoelectric transport in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  superlattices, *Physical Review B* **86** (2012) 085323(13). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.085323>
- [16] G. Shi, E. Kioupakis, Quasiparticle band structures and thermoelectric transport properties of  $p$ -type  $\text{SnSe}$ , *Journal of Applied Physics* **117** (2015) 065103(10). <https://doi.org/10.1063/1.4907805>
- [17] S. Kazemi, R. Moradian, New monolayer penta-nanostructures: First-principles calculations, *Journal of Research on Many body Systems* **9** (2019)169-178. <http://dx.doi.org/10.22055/jrmb.2019.14598>
- [18] J.J. Gong, A.J. Hong, J. Shuai, L. Li, Z.B. Yan, Z.F. Ren, J.-M. Liu, Investigation of the bipolar effect in the thermoelectric material  $\text{CaMg}_2\text{Bi}_2$  using a first-principles study, *Physical Chemistry Chemical Physics* **18** (2016) 16566-16574. <https://doi.org/10.1039/C6CP02057G>
- [19] S. Lin, W. Li, Z. Chen, J. Shen, B. Ge, Y. Pei, Tellurium as a high-performance elemental thermoelectric, *Nature Communications* **7** (2016) 10287(6). <https://doi.org/10.1038/ncomms10287>
- [20] G. Ding, G. Gao, K. Yao, High-efficient thermoelectric materials: The case of orthorhombic IV-VI compounds, *Scientific Reports* **5** (2015) 9567(7). <https://doi.org/10.1038/srep09567>
- compounds  $\text{MYSb}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ), *Journal of Physics D: Applied Physics* **47** (2014) 385305(5). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/38/385305>