

Theoretical investigation and comparison of thermoelectric properties of porous and perfect phosphorene along armchair direction

Bitra Banoozade¹, Raheleh Pilevar Shahri,^{1,*} Mohammad Reza Benam¹, Javad Baedi², Fariba Kafi¹

¹ Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran

² Department of Physics, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

Received: 03.10.2020 Revised: 05.03.2022 Accepted: 23.05.2022

Doi link: [10.22055/jrmbs.2022.17624](https://doi.org/10.22055/jrmbs.2022.17624)

Abstract

In this study, using density functional theory and Boltzmann equation, the thermoelectric properties of perfect and porous phosphorene nanosheets are calculated and compared at different temperatures including 100, 200 and 300 K. The results show that the maximum seebeck coefficient at 300 ° K for porous nanosheet is about twice the corresponding amount of the perfect one. A good thermoelectric material should have a high electrical conductivity as well as a low thermal conductivity. Although the electrical conductivity of the perfect sample is higher than that of the porous one at all studied temperatures, the electronic contribution of the thermal conductivity related to porous phosphorene is less than the thermal conductivity of the perfect one. At all studied temperatures, the maximum figure of merit (ZT) in porous phosphorene, is higher than the ZT in the perfect nanosheet. The results of this study indicate that two-dimensional porous phosphorene is a promising material for thermoelectric applications and even demonstrates a better performance than the perfect 2D-phosphorene.

Keywords: porous phosphorene, phosphorene nanosheet, thermoelectric properties, seebeck coefficient, thermal conductivity, power factor, figure of merit

* Corresponding Author: r.pilevar@pnu.ac.ir



بررسی نظری خواص ترموالکتریکی نانو ورقه فسفرن متخلخل و مقایسه با

فسفرن کامل در راستای دسته‌بندی

بیبا بانوزاده^۱، راحله پیله و شهری^{۱*}، محمدرضا بنام^۱، جواد باعدی^۲، فریبا کافی^۱

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۲دانشکده فیزیک، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۱۲ ویرایش نهایی: ۱۴۰۰/۱۲/۱۴ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۰۲۱

چکیده

در این پژوهش با استفاده از نظریه تابعی چگالی و معادله بولتزمن، خواص ترموالکتریکی نانو ورقه فسفرن کامل و نانو ورقه فسفرن متخلخل در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ درجه کلوین محاسبه و مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهد بیشینه ضریب سیبک در دمای ۳۰۰ درجه کلوین برای نانو ورقه متخلخل برای ناخالصی نوع n و p حدود دو برابر مقدار مشابه در نانو ورقه فسفرن کامل است. ماده ترموالکتریک خوب باید رسانندگی الکتریکی بالا و رسانندگی گرمایی پایینی داشته باشد. اگرچه هدایت الکتریکی نانو ورقه کامل در همه دماهای مورد بررسی بیش از نانو ورقه متخلخل می‌باشد، اما سهم الکترونی هدایت حرارتی فسفرن متخلخل کمتر از فسفرن کامل است. بیشینه ضریب شایستگی که نشان دهنده شایستگی ماده ترموالکتریک است در همه دماهای مورد بررسی برای نانو ورقه فسفرن متخلخل بیشتر از فسفرن کامل می‌باشد. نتایج این پژوهش، پتانسیل مواد دو بعدی متخلخل را جهت کاربردهای ترموالکتریک نشان می‌دهد.

کلیدواژگان: فسفرن متخلخل، نانو ورقه فسفرن، خواص ترموالکتریک، ضریب سیبک، هدایت گرمایی، عامل توان، ضریب شایستگی

مقدمه

توجه به پیوندهای متفاوت که اتم‌های فسفر با یکدیگر تشکیل می‌دهند، آلوتروپ‌های مختلفی با خواص متفاوت تشکیل می‌شود که عبارتند از: فسفر سفید، فسفر قرمز، فسفر سیاه.

فسفرن ماده بلوری تک لایه‌ای است که تنها شامل اتم فسفر می‌باشد و از بلور فسفر سیاه به دست می‌آید [۱]. با توجه به ساختار لایه‌ای فسفر سیاه و فاصله بین لایه‌ای مناسب، با استفاده از لایه‌برداری مکانیکی می‌توان به تک لایه فسفرن دست یافت. در این ساختارها، هر اتم فسفر

فناوری نانو، پدیده‌ای عظیم است که در تمامی گرایش‌های علمی راه یافته و از فناوری‌های نوینی است که با سرعت هرچه تمام‌تر در حال توسعه می‌باشد. فسفر یکی از عناصر شیمیایی گروه ۵ جدول تناوبی است که از نظر ترتیب پر شدن اربیتال‌ها، دارای آرایش الکترونی $[Ne]3s^23p^3$ می‌باشد. فسفر سه الکترون آزاد دارد که امکان تشکیل سه پیوند را برای این اتم مهیا می‌سازد. با

* نویسنده مسئول: r.pilevar@pnu.ac.ir



اکسیداسیون انجام شود که روش‌های آسان و کم هزینه‌ای هستند [۸].

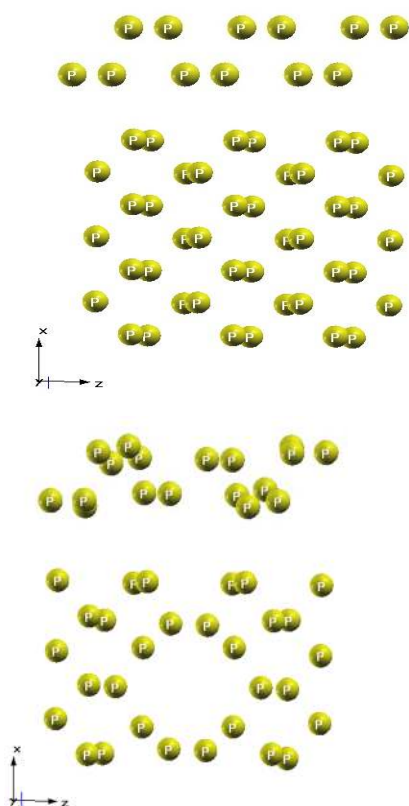
تخلخل در نانو صفحه فسفرن با حذف حداقل شش اتم فسفر می‌تواند ایجاد شود. اتم‌های فسفر لبه حفره، پیوندهای sp^3 کوالانسی با سه اتم فسفر مجاور ایجاد می‌کند که اصطلاحاً به آن خود اشباعی گفته می‌شود [۹]. محاسبات نظری اخیر نشان می‌دهد که ساختار فسفرن متخلخل خود اشباع از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر از ساختارهای اشباع شده با هیدروژن یا اکسیژن می‌باشد [۹-۱۰].

امروزه به دلیل محدودیت منابع انرژی تجدید ناپذیر، یافتن منابع انرژی تجدید پذیر که سازگار با محیط زیست باشند بسیار کاربردی و حیاتی می‌باشد. یکی از روش‌های تولید انرژی برق استفاده از مواد ترموالکتریک می‌باشد. به تبدیل مستقیم اختلاف دما به ولتاژ و برعکس، اثر ترموالکتریک یا اثر گرما برقی می‌گویند. زمانی که هر طرف ماده ترموالکتریک، دمای مختلفی داشته باشد، یک ولتاژ ایجاد می‌شود و بر عکس زمانی که ولتاژی بر روی آن ماده اعمال شود، اختلاف دما ایجاد می‌شود. در ابعاد اتمی، اختلاف دمای اعمال شده سبب می‌شود تا حامل‌های بار در ماده از قسمت گرم ماده به قسمت سرد آن حرکت کنند [۱۱]. دانش ترموالکتریک، به ما این امکان را می‌دهد که انرژی حرارتی اتلافی را به صورت انرژی الکتریکی ذخیره کنیم. هرچند بازدهی این نوع تبدیل معمولاً کم است اما به دلیل تجدیدپذیر بودن آن کاملاً مورد توجه قرار گرفته است. تاکنون مؤثرترین کاربرد ترموالکتریک در زمینه ذخیره انرژی، بازیافت حرارتی ماشین‌های گرمایی، به خصوص در کاربرد حمل و نقل، تبدیل حرارت اتلافی در صنعت و کوره‌های حرارتی و تبدیل حرارت بدن انسان به انرژی در دستگاه‌های قابل حمل و نقل است. علاوه بر این از این اثر می‌توان در اندازه‌گیری دما یا تغییر دمای اجسام و همچنین در خنک کننده‌ها استفاده کرد [۱۲]. یافتن

به کمک نیروی کوالانسی به سه اتم فسفر دیگر متصل شده است. فسفرن بر خلاف گرافن که ساختار صفحه‌ای دارد، دارای ساختار چروکیده است و می‌تواند به عنوان تک‌لایه‌ای با ساختار شبه‌لایه زنبور در نظر گرفته شود [۲،۳]. اخیراً این ماده به عنوان یک ماده امید بخش برای کاربردهای الکترونیکی و نوری مورد توجه قرار گرفته است. فسفرن یک نیمه‌هادی با گاف نواری مستقیم به اندازه ۱٫۵ الکترون‌ولت در نقطه گاما می‌باشد که در مقایسه با گاف فسفر پوک‌ای به اندازه ۰٫۳۱ الکترون‌ولت بزرگ‌تر است [۴]. یکی از خصوصیات جالب فسفرن داشتن مشخصه نوع n و p است که مربوط به تحرک بالای الکترون‌ها و حفره‌ها در این ماده است [۵] به گونه‌ای که تحرک آن در ترانزیستور CMOS دو بعدی حدود $1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ اندازه‌گیری شده است [۶]. خصوصیت مهم دیگر فسفرن، تفاوت تحرک و جرم مؤثر در دو جهت زیگزاگ و آرمیچر است که ناشی از ناهمسانگردی ساختاری این ماده می‌باشد. لذا به راحتی با اعمال تنش در جهت‌های مختلف می‌توان خواص الکتریکی نوری و مغناطیسی ماده را کنترل نمود [۷].

اخیراً نانو مواد متخلخل دو بعدی مثل گرافن متخلخل و فسفرن متخلخل به صورت گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند. سطح تماس بالا، نفوذپذیری در برابر سیالات و ویژگی‌های گزینش‌پذیری از مهم‌ترین ویژگی‌های این مواد به شمار می‌رود که باعث کاربرد آن‌ها در صنایع مختلف مانند کاتالیست‌ها، تصفیه آب و جداسازی آلاینده‌ها شده است. علاوه بر آن، امروزه پژوهشگران از مواد متخلخل برای کاربردهایی همچون نانو حسگر، زیست حسگر، الکتروود در ذخیره‌سازهای انرژی و کاربرهای ترموالکتریک استفاده می‌کنند. تخلخل در نانوصفحه متخلخل می‌تواند توسط روش‌های فیزیکی مثل تابش الکترون و بمب باران صفحه توسط یون‌های سنگین یا روش‌های شیمیایی مثل رسوب گذاری بخار شیمیایی و

شایستگی در راستای دسته‌بندی نسبت به راستای زیگ‌زاگ بزرگ‌تر است [۲۰]. تا آنجا که بررسی‌های ما نشان می‌دهد تاکنون خواص ترموالکتریکی فسفرن متخلخل به صورت نظری و یا تجربی بررسی نشده است. لذا در این پژوهش به بررسی خواص ترموالکتریکی نانورقه فسفرن متخلخل در راستای دسته‌بندی و مقایسه آن با این خواص در نانو ورقه فسفرن کامل پرداخته شده است.



شکل ۱. نانو ورقه فسفرن الف: کامل، ب: متخلخل.

روش انجام محاسبات

محاسبات بر اساس نظریه تابعی چگالی و با استفاده از روش امواج تخت و شبه‌پتانسیل و با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) برای پتانسیل تبادل-همبستگی [۲۱] انجام شده است. برای انجام محاسبات عددی از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو و کد بولتزترپ استفاده شده است. نانو ورقه فسفرن کامل و متخلخل در شکل ۱ نشان داده شده است. برای شبیه‌سازی

ماده ترموالکتریک ارزان قیمت، سازگار با محیط زیست، دارای بازده قابل قبول در محدوده دمای اتاق از اهمیت بالایی برخوردار است. به همین دلیل، پژوهش‌های زیادی در جهت یافتن و بهبود مواد ترموالکتریک بدون سرب و سازگار با محیط زیست انجام شده است [۱۶-۱۳].

کارآمدترین دستگاه‌های ترموالکتریک بر پایه بیسموت و تلوریوم ساخته شده است که با این وجود، کاربرد آن‌ها به دلیل محدودیت وزن به ویژه در کاربردهای خودرو محدود شده است [۱۸-۱۷]. کارایی مواد ترموالکتریک برای تولید برق با کمیت بدون بعد ضریب شایستگی مشخص می‌شود که به پارامترهای ضریب سیبک، رسانندگی الکتریکی و حرارتی وابسته است [۱۷]. مواد ترموالکتریک خوب باید از ضریب سیبک و رسانندگی الکتریکی بالا و رسانندگی حرارتی پایین برخوردار باشند. از آنجا که با افزایش رسانندگی الکتریکی، رسانندگی گرمایی نیز افزایش می‌یابد، برای غلبه بر این مشکل، راهبردهای مختلفی از قبیل افزودن ناخالصی، استفاده از نانو ساختارها و مهندسی نوار پیشنهاد شده است [۱۷]. نانو ساختارها می‌توانند عملکرد حرارتی را تا حد زیادی بالا ببرند. مقدار ZT فسفرن تک لایه بسیار بزرگ‌تر از فسفر کپه‌ای است [۱۹، ۲۰] این بدان معنی است که مواد نانو فسفرن می‌توانند کاندیدای مناسبی برای مواد ترموالکتریک باشند. همچنین ایجاد تخلخل در ساختار، به دلیل افزایش پراکندگی‌های فونونی، موجب کاهش هدایت گرمایی در مقایسه با مواد بر پایه Bi_2Te_3 می‌شود درحالی که هدایت الکتریکی مواد متخلخل بیش‌تر است.

در این پژوهش به بررسی خواص ترموالکتریک فسفرن متخلخل و فسفرن کامل پرداخته شده است. پژوهش‌های گذشته بر روی خواص ترموالکتریکی فسفرن در راستای دسته‌بندی و زیگ‌زاگ نشان داده است که ناهمسانگردی در این دو جهت وجود دارد و ضریب

ساختار نانو ورقه پس از بهینه‌سازی سلول اولیه، ابعاد سلول در جهت x ، y و z به ترتیب ۹،۹۴، ۲۵ و ۱۲،۱۳ آنگستروم در نظر گرفته شده است. تعداد نقاط k که در آن بردار موج شبکه مستقیم می‌باشد به صورت $8 \times 8 \times 8$ و انرژی قطع ۶۰ ریذبرگ انتخاب شده است. خواص ترموالکتریکی با استفاده از نرم افزار بولتزترپ محاسبه شده است. این نرم‌افزار ضریب انتقال نیمه کلاسیکی را محاسبه می‌کند. این برنامه بر مبنای وارونگی فوریه نوارهای انرژی کار می‌کند. مشتق‌های لازم برای به دست آوردن ضرایب ترابرد از نمایش تحلیلی نوارهای انرژی محاسبه می‌شوند. نسخه اولیه کد بولتزترپ از اطلاعات ساختار نواری و مقادیر ویژه انرژی تولید شده توسط کد wien2K استفاده می‌کند، اما چون این کد فقط از ساختار بلوری و مقادیر ویژه انرژی استفاده می‌کند قابلیت تعمیم جهت بهره‌گیری از آن در کدهای دیگر نیز وجود دارد. در این پژوهش از نتایج ساختار نواری محاسبه شده توسط کد کوانتوم اسپرسو استفاده شده است.

نتیجه و بحث

در این بخش به بررسی خواص ترموالکتریکی نانو ورقه فسفرن کامل و نانو ورقه فسفرن متخلخل در راستای دسته‌سندلی پرداخته می‌شود.

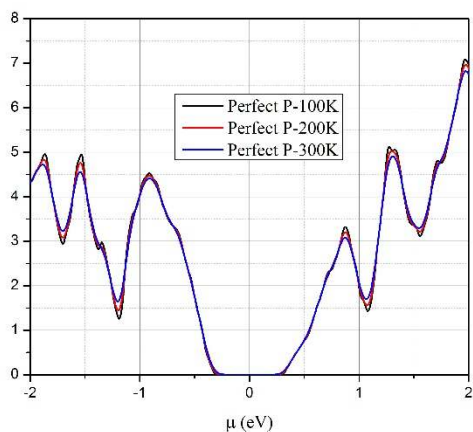
همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، به منظور مقایسه خواص فسفرن متخلخل و کامل یک سلول $3 \times 1 \times 3$ از سلول واحد فسفرن با ۳۶ اتم در نظر گرفته شده است. برای ایجاد تخلخل ۶ اتم فسفرن مطابق شکل ۱-ب حذف می‌گردد.

ولتاژ تولید شده بین دو نقطه بر روی یک هادی هنگامی که اختلاف دمای پایدار ۱ درجه کلون بین آن‌ها حفظ شود؛ به عنوان ضریب سیبک گفته می‌شود که می‌تواند مقادیر مثبت یا منفی داشته باشد. بسته به حامل‌های بار القا شده، ضریب سیبک مثبت از حفره‌ها و ضریب سیبک

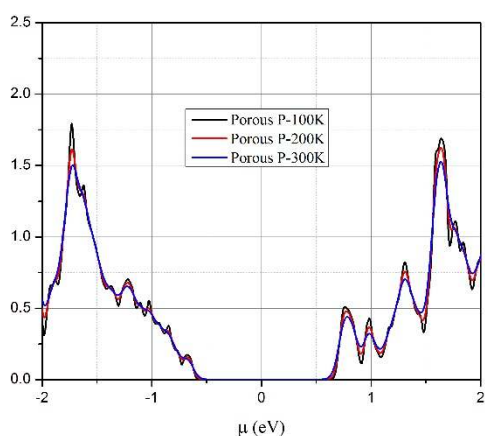
منفی از الکترون‌ها ناشی می‌شود. در شکل ۲ تغییرات ضریب سیبک برحسب پتانسیل شیمیایی در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ درجه کلون برای نانو ورقه فسفرن کامل و متخلخل رسم شده است. طبق تعریف پتانسیل شیمیایی، افزودن الکترون به سیستم باعث افزایش پتانسیل شیمیایی و حذف الکترون از سیستم باعث کاهش پتانسیل شیمیایی می‌گردد بنابراین سیستم با پتانسیل شیمیایی مثبت به عنوان ماده دوپ شده نوع n که الکترون دریافت کرده است و ماده با پتانسیل شیمیایی منفی به عنوان ماده دوپ شده نوع p می‌باشد که الکترون از دست داده است و پتانسیل شیمیایی ماده دوپ نشده (خالص) صفر در نظر گرفته می‌شود. اگرچه ما به طور مستقیم به فسفرن کامل و ناقص ناخالصی وارد نکرده‌ایم، اما نتایج ما برای پتانسیل‌های شیمیایی مختلف می‌تواند خواص ترموالکتریکی هر دو نوع ماده را در حضور مقادیر مختلف ناخالصی نوع n و p پیش‌بینی کند.

همان‌طور که از شکل ۲ مشاهده می‌شود، ضریب سیبک در یک منطقه باریک در محدود $\mu = 0$ تغییرات گسترده‌ای را متحمل می‌شود. به این معنی که با مقدار ناخالصی ناچیز، می‌توان به ضریب سیبک بالایی دست یافت. در یک نیم‌رسانا با افزایش دما، تعداد حامل‌ها افزایش می‌یابد که به دلیل ایجاد زوج الکترون حفره‌های ذاتی در نیم‌رسانا است. چون ضریب سیبک طبق رابطه $S \propto \left(\frac{1}{n_{eff}}\right)^{2/3}$ با معکوس تعداد حامل‌ها متناسب است لذا با افزایش دما چون تعداد حامل‌های مؤثر افزایش می‌یابد، ضریب سیبک کم می‌شود. در نتیجه در شکل ۲ قله ضریب سیبک، مقدار کمتری در دمای ۳۰۰ نسبت به ۲۰۰ و ۱۰۰ درجه کلون دارد. بیشترین مقدار ضریب سیبک در نانو ورقه فسفرن کامل و نانو ورقه فسفرن متخلخل در دمای ۱۰۰ درجه کلون به ترتیب برابر با $2.695 \times 10^{-3} \frac{V}{K}$ و $2.791 \times 10^{-3} \frac{V}{K}$ می‌باشد. ضریب سیبک در فلزات با دما متناسب است در حالی

الف و متخلخل ۳-ب برحسب پتانسیل شیمیایی در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ رسم شده‌است.



الف

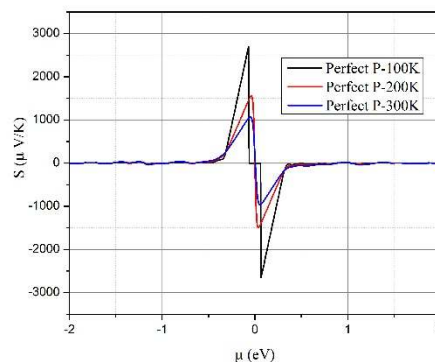


ب

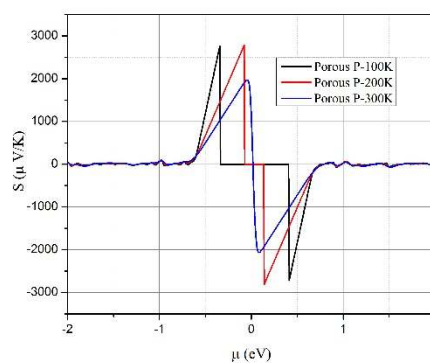
شکل ۳. نمودار تغییرات رسانندگی الکتریکی در الف: نانو ورقه فسفرن کامل ب: نانو ورقه فسفرن متخلخل برحسب پتانسیل شیمیایی.

برای هر دو نانو ورقه فسفرن کامل و متخلخل رسانندگی الکتریکی در نوع n ($\mu > 0$) و نوع p ($\mu < 0$) متفاوت است. تغییرات رسانندگی الکتریکی برحسب دما در دماهای پایین تا حدود ۳۰۰ درجه بسیار ناچیز است اما بررسی در دماهای بالا تا ۸۰۰ درجه کلین نشان می‌دهد با افزایش دما به دلیل افزایش حامل‌های بار، رسانندگی الکتریکی به صورت نمایی افزایش می‌یابد. برای هر دو نانو ورقه کامل و متخلخل میزان رسانندگی در بازه‌ای

که در نیم‌رساناها با دما نسبت عکس دارد لذا مشاهده می‌شود بیشینه ضریب سیبک در نانو ورقه فسفرن کامل با افزایش دما، کاهش قابل توجهی پیدا کرده‌است در حالی که در فسفرن متخلخل، این کاهش در مقایسه با فسفرن کامل بسیار کم‌تر است. در دمای ۳۰۰ درجه کلین بیشینه ضریب سیبک مربوط به فسفرن متخلخل حدود $2000 \mu V/K$ است که تقریباً دو برابر مقدار مشابه در فسفرن کامل یعنی $1000 \mu V/K$ می‌باشد.



الف



ب

شکل ۲. نمودار تغییرات ضریب سیبک در الف: نانو ورقه فسفرن کامل ب: نانو ورقه فسفرن متخلخل برحسب پتانسیل شیمیایی.

رسانندگی الکتریکی میزان جریان حامل بار ناشی از گرادیان درجه حرارت را در مواد ترموالکتریک نشان می‌دهد. در شکل ۳ رسانندگی الکتریکی فسفرن کامل ۳-

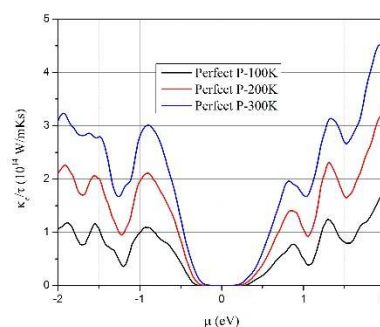
هدایت حرارتی الکترونی با استفاده از قانون ویدمان فرانتس ($\kappa_e/\sigma=LT$) تعیین می‌شود. از لحاظ نظری، ثابت تناسب L ، که عدد لورنتز نامیده می‌شود، برابر است با

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} W \Omega K^{-2} \quad ۱$$

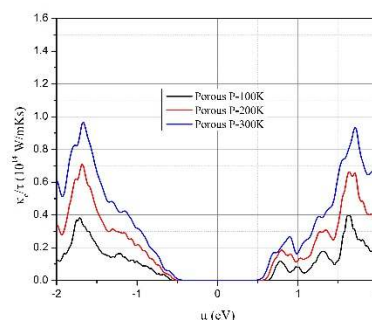
هدایت حرارتی الکترونی قسمتی از هدایت حرارتی کل (κ) است که متشکل از دو قسمت الکترونی (κ_e) و فونونی (κ_f) است که بیانگر توانایی هر یک از الکترون‌ها و حفره‌ها در انتقال گرما می‌باشد. به دلیل محدودیت منابع محاسباتی و حجیم بودن محاسبات فونونی، در این پژوهش به‌عنوان تقریب، تنها سهم الکترونی هدایت گرمایی محاسبه شده است. دماهای مورد بررسی ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ درجه کلوین می‌باشد.

در شکل ۴ سهم الکترونی هدایت حرارتی فسفرن کامل و متخلخل برحسب پتانسیل شیمیایی در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ رسم شده‌است. در هر دو حالت کامل و متخلخل با افزایش دما هدایت حرارتی افزایش پیدا کرده‌است که به دلیل افزایش تعداد حامل‌ها در نیم‌رسانا با افزایش دما می‌باشد. هدایت حرارتی نانو ورقه فسفرن متخلخل نسبت به نانو ورقه فسفرن کامل برای تمامی دماهای مورد بررسی، کاهش قابل توجهی پیدا کرده‌است. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، مواد ترموالکتریک ایده‌آل دارای هدایت حرارتی پایینی هستند، در نتیجه با توجه به شکل می‌توان گفت که در دماهای پایین و در تمامی پتانسیل‌های شیمیایی هدایت حرارتی الکترونی فسفرن متخلخل نسبت به فسفرن کامل پایین‌تر است.

حول $\mu = 0$ در دماهای مختلف صفر می‌باشد. این بازه برای نانو ورقه فسفرن کامل در حدود $\mu = [-0.3, +0.39]$ می‌باشد در حالی که برای نانو ورقه متخلخل این بازه بزرگ‌تر و در حدود $\mu = [-0.62, +0.62]$ است. بعد از این بازه تغییرات رسانندگی با پتانسیل شیمیایی برای هر دو نانو ورقه به‌صورت قله‌ها و دره‌های متناوبی است، که در حالت متخلخل دامنه تغییرات و دوره تناوب آن‌ها نسبت به فسفرن کامل کوچک‌تر است. بیشترین مقدار رسانندگی در حالت فسفرن کامل و ناخالصی نوع n در $\mu = +2eV$ برابر با $7.088 \times 10^{19} (1/\Omega m)$ در دمای ۱۰۰ درجه کلوین و در حالت فسفرن متخلخل و ناخالصی نوع p در $\mu = -1.73eV$ برابر با $1.79 \times 10^{19} (1/\Omega m)$ در دمای ۱۰۰ درجه کلوین است.

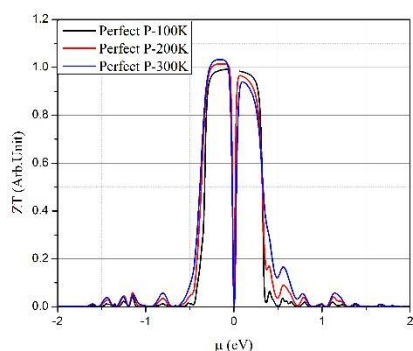


الف

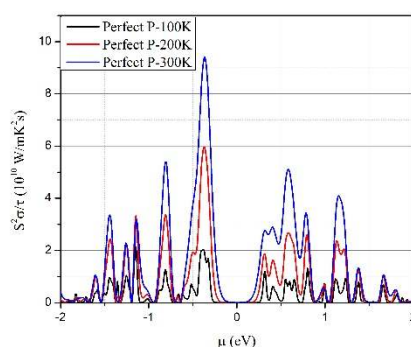


ب

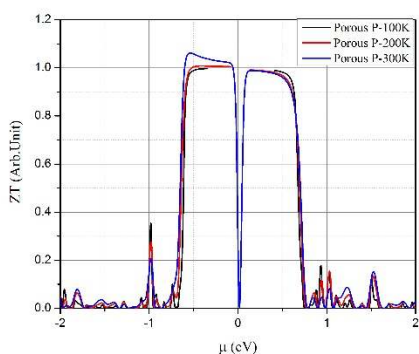
شکل ۴. نمودار تغییرات هدایت حرارتی در الف: نانو ورقه فسفرن کامل ب: نانو ورقه فسفرن متخلخل برحسب پتانسیل شیمیایی.



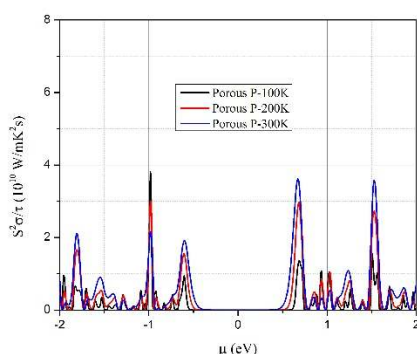
الف



الف



ب



ب

شکل ۶. نمودار تغییرات ضریب شایستگی در الف: نانو ورقه فسفرن کامل ب: نانو ورقه فسفرن متخلخل برحسب پتانسیل شیمیایی.

نسبت $\frac{S^2\sigma T}{K}$ شاخص شایستگی ترموالکتریکی است که با ZT نمایش داده می‌شود. همان‌طور که قبل اشاره شد در این رابطه از سهم فونونی هدایت حرارتی چشم پوشی می‌شود و مخرج کسر تنها شامل هدایت الکترونی می‌باشد. اگرچه، این تقریب برای دماهای خیلی بالا یا خیلی پایین ($T < 100$) به دلیل ارتعاشات کم شبکه عملاً سهم فونون‌ها ناچیز است و بیشترین سهم انتقال حرارت به‌عهده الکترون‌ها است. در دماهای خیلی بالا نیز، الکترون‌های برانگیخته دارای سهم عمده در هدایت حرارتی هستند، زیرا در این دماها اکثر مدهای فونونی فعال شده است که باعث پراکندگی فونون‌ها می‌شود و عملاً در یک جهت خاص فونون‌ها نمی‌توانند به‌خوبی انتقال حرارت را انجام دهند. در دماهای مورد بررسی،

شکل ۵. نمودار تغییرات فاکتور توان در الف) نانو ورقه فسفرن کامل ب) نانو ورقه فسفرن متخلخل برحسب پتانسیل شیمیایی.

فاکتور توان یک پارامتر برای ارزیابی کارایی ترموالکتریکی مواد است که با رابطه $(S^2\sigma)$ تعریف می‌شود. در این رابطه رسانندگی الکتریکی و S ضریب سیبک می‌باشد. با توجه به شکل ۵ در بازه کوچکی حول پتانسیل شیمیایی صفر، فاکتور توان صفر است که با افزایش دما این بازه کوچکتر می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود با تغییرات کوچک پتانسیل شیمیایی، فاکتور توان دستخوش تغییرات قابل توجهی می‌شود. در هر دو ناخالصی نوع n و p در حالت نانو ورقه فسفرن کامل با افزایش دما فاکتور توان افزایش پیدا می‌کند. با تبدیل نانو ورقه فسفرن کامل به نانو ورقه فسفرن متخلخل فاکتور توان برای تمامی دماها، کاهش پیدا کرده است.

بین ۱۰۰ تا ۳۰۰، نمی‌توان سهم فونونی را نادیده گرفت، اما به دلیل اهمیت بررسی دمای اتاق، در واقع محاسبات ما حد بالای ضریب شایستگی را در این بازه دمایی مشخص می‌کند.

در شکل ۶ تغییرات ضریب شایستگی نسبت به پتانسیل شیمیایی برای دو حالت نانو ورقه فسفرن کامل و نانو ورقه فسفرن متخلخل در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ رسم شده است. همان‌طور که قبلاً اشاره شد ضریب سیبک با دما نسبت عکس دارد لذا تغییرات شاخص شایستگی ماده ترموالکتریک با دما به رفتار $\frac{\sigma}{kT}$ بستگی دارد؛ یعنی به جزئیات تغییرات رسانندگی الکتریکی و گرمایی با دما در پتانسیل‌های شیمیایی مختلف. با دقت در شکل ۶ مشاهده می‌شود رفتار ZT با افزایش دما به پتانسیل شیمیایی وابسته است که می‌تواند در بعضی پتانسیل‌ها با افزایش دما، افزایش و در برخی کاهش یابد.

بیشترین مقدار ضریب شایستگی در نانو ورقه فسفرن کامل و نانو ورقه فسفرن متخلخل به ترتیب برابر ۱/۰۳ و ۱/۰۷ در دمای ۳۰۰ کلوین می‌باشد که نشان دهنده عملکرد حرارتی خوب فسفرن است. قله‌های مربوط به ضریب شایستگی در فسفرن متخلخل، پهن‌تر از فسفرن کامل است به طوری که در فسفرن متخلخل ضریب شایستگی در بازه $\mu = [0, 0.8]$ و $\mu = [-0.8, 0]$ مقدار بیشینه را دارد در حالی که در فسفرن کامل این بازه $\mu = [0, 0.3]$ و $\mu = [-0.4, 0]$ می‌باشد. برای مقایسه بهتر، اندازه ضریب سیبک و ضریب شایستگی بیشینه در دو حالت نانو ورقه فسفرن کامل و متخلخل در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ درجه کلوین برای پتانسیل‌های شیمیایی مثبت (نوع n) و منفی (نوع p) در جدول ۱

گزارش شده است. همان‌طور که از جدول دیده می‌شود، ضریب سیبک و ضریب شایستگی بیشینه در دو حالت نوع n و p و در دماهای مورد بررسی برای نانوصفحه فسفرن متخلخل بیش از مقادیر مشابه در فسفرن کامل می‌باشد.

بحث و نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) و بسته کوآنتوم اسپرسو و کد بولتزترپ، خواص ترموالکتریکی نانو ورقه فسفرن کامل و نانو ورقه فسفرن متخلخل محاسبه و مقایسه شد.

در هر دو حالت نانو ورقه فسفرن کامل و نانو ورقه فسفرن متخلخل با افزایش دما، ضریب سیبک کاهش پیدا کرده است. بیشینه ضریب سیبک در دمای ۳۰۰ درجه کلوین در فسفرن متخلخل حدود دو برابر فسفرن کامل است. هدایت الکتریکی در فسفرن کامل بیش از هدایت الکتریکی فسفرن متخلخل می‌باشد در حالی که هدایت حرارتی الکترونی نانو ورقه فسفرن متخلخل نسبت به نانو ورقه فسفرن کامل برای تمامی دماهای مورد بررسی کاهش پیدا کرده است. بیشینه ضریب شایستگی که نشان دهنده شایستگی ماده ترموالکتریک است در همه دماهای مورد بررسی برای نانو ورقه فسفرن متخلخل بیشتر از فسفرن کامل می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که از مواد متخلخل دو بعدی مثل فسفرن متخلخل می‌توان به منظور افزایش بازده قطعات ترموالکتریک استفاده نمود.

جدول ۱. بیشینه ضریب سیبک و ضریب شایستگی نانو ورقه فسفرن کامل و متخلخل در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ درجه کلوین.

ZT_{\max}			$ S_{\max} (\mu V/K)$			T(K) Type	نانو ورقه
۳۰۰	۲۰۰	۱۰۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۰۰		
.۹۴۰۷	.۹۶۶۶	.۹۸۶۹	۹۷۶.۰۹	۱۵۰۵.۷۳	۲۶۲۶.۱۹	n-type	فسفرن کامل
۱.۰۳۳۰	۱.۰۱۲۰	.۹۹۲۸	۱۰۹۴.۶۴	۱۵۳۲.۵۰	۲۷۱۲.۲۳	p-type	
.۹۸۶۹	.۹۹۴۱	.۹۸۹۸	۲۰۵۴.۵۹	۲۸۱۱.۶۶	۲۷۲۷.۵۳	n-type	فسفرن متخلخل
۱.۰۶۴۰	۱.۰۰۹۰	.۹۹۸۴	۲۰۰۴.۷۸	۲۷۷۹.۱۵	۲۷۶۹.۵۹	p-type	

[7] R. Fei, L. Yang, Strain-engineering the anisotropic electrical conductance of few-layer black phosphorus, *Nano letters* **14** (2014) 2884-2889. <https://doi.org/10.1021/nl500935z>.

[8] O. Lehtinen, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov, A. Tolvanen, K. Nordlund, J. Keinonen, Effects of ion bombardment on a two-dimensional target: Atomistic simulations of graphene irradiation, *Physical review B* **81** (2010) 153401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.153401>.

[9] Y. Zhang, F. Hao, H. Xiao, C. Liu, X. Shi, X. Chen, Hydrogen separation by porous phosphorene: A periodical DFT study, *International Journal of Hydrogen Energy* **41** (2016) 23067-23074. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.108>.

[10] A. Hashmi, M.U. Farooq, J. Hong, Long-range magnetic ordering and switching of magnetic state by electric field in porous phosphorene, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7** (2016) 647-652. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02600>.

[11] F.J. Disalvo, Thermoelectric cooling and power generation. *Science* **285** (1999) 703-706. <http://doi.org/10.1126/science.285.5428.703>.

[12] D.S. Markovic, D. Zivkovic, D. Cvetkovic, R. Popovic, Impact of nanotechnology advances in ICT on sustainability and energy efficiency, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16** (2012) 2966-2972. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.018>.

مرجع‌ها

[1] V. Eswaraiyah, Q. Zeng, Y. Long, Z. Liu, Black phosphorus nanosheets: synthesis, characterization and applications, *Small* **12** (2016) 3480-3502. <https://doi.org/10.1002/sml.201600032>.

[2] Li. Lika, G.J. Ye, V. Tran, R. Fei, G. Chen, H. Wang, J. Wang, et al., Quantum oscillations in a two-dimensional electron gas in black phosphorus thin films, *Nature nanotechnology* **10** (2015) 608-613. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.91>.

[3] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A.S. Rodin, H. Su, A.H.C. Neto, Phosphorene: from theory to applications, *Nature Reviews Materials* **1** (2016) 1-16. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.61>.

[4] H.O. Churchill, P. Jarillo-Herrero, Phosphorus joins the family, *Nature nanotechnology* **9** (2014) 330-331. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.61>

[5] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, P.D. Ye, Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility, *ACS nano* **8** (2014) 4033-4041. <https://doi.org/10.1021/nn501226z>.

[6] S. Das, W. Zhang, M. Demarteau, A. Hoffmann, M. Dubey, A. Roelofs, Tunable transport gap in phosphorene, *Nano letters* **14** (2014) 5733-5739. <https://doi.org/10.1021/nl5025535>.

- [13] N. Salami, A. Shokri, Geometrical effects on the thermoelectric properties of single/bilayer graphene junctions, *Journal of Research on Many-body Systems* **10** (2021) 35-46. <https://doi.org/10.22055/JRMBS.2020.16179>.
- [14] H. Khalatbari, Impact of increasing the number of molecules in thermopower properties of C20 molecule, *Journal of Research on Many-body Systems* **7** (2018) 97-103. <http://doi.org/10.22055/JRMBS.2018.13938>.
- [15] M. Ilkhani, Half-metallic behavior, thermodynamic stability and thermoelectric performance of new CoXMnSi (X=Rh, Tc) quaternary Heuslers, *Journal of Research on Many-body Systems* **11** (2021) 13-27. <http://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17055>.
- [16] R. Panahinia, S. Behnia, The study of thermoelectric effect on the nonlinear response regime: the appearance of negative differential thermoelectric resistance and thermoelectric rectifier in DNA, *Journal of Research on Many-body Systems* **9** (2020), 13-24. <https://doi.org/10.22055/JRMBS.2019.14915>.
- [17] R. Santos, S.A. Yamini, S.X. Dou, Recent progress in magnesium-based thermoelectric materials. *Journal of Materials Chemistry A* **6** (2018) 3328-3341. <https://doi.org/10.1039/C7TA10415D>.
- [18] S. Leblanc, Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications, *Sustainable Materials and Technologies* **1** (2014) 26-35. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2014.11.002>.
- [19] H.Y. Lv, W.J. Lu, D.F. Shao, Y.P. Sun, Large thermoelectric power factors in black phosphorus and phosphorene. *arXiv preprint arXiv:1404.5171*(2014).
- [20] R. Fei, A. Faghaninia, R. Soklaski, J.A. Yan, C. Lo, L. Yang, Enhanced thermoelectric efficiency via orthogonal electrical and thermal conductance in phosphorene, *Nano letters* **14** (2014) 6393-6399. <https://doi.org/10.1021/nl502865s>.
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical review letters* **77** (1996) 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.