

Theoretical investigation of electronic and thermoelectric properties of 2D pentagonal nanomaterial BeP₂ by density functional theory

Mojtaba Ashhadi *

Department of Physics, Faculty of Science, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

Received: 12.08.2022 Final revised: 06.01.2023 Accepted: 12.02.2023

Doi link: [10.22055/jrmb.2023.18133](https://doi.org/10.22055/jrmb.2023.18133)

Abstract

In this study, using the density functional theory and the semiclassical Boltzmann transport equation, the electronic and thermoelectric properties of two-dimensional (2D) pentagonal nanomaterial BeP₂ are calculated. According to our results, 2D pentagonal nanomaterial BeP₂ indicates an indirect band gap semiconductor with the value of 0.28 eV. The thermoelectric study shows an excellent thermoelectric performance of the 2D BeP₂ monolayer with a high figure of merit, so that, the nanomaterial of BeP₂ is a p-type semiconductor, and Seebeck coefficient and figure of merit at room temperature were obtained as 308 $\mu\text{V/K}$ and 0.9, respectively. It is expected that in the future, the pentagonal nanomaterial BeP₂ will be a perfect candidate for high-performance thermoelectric materials.

Keywords: 2D pentagonal nanomaterial BeP₂, Electronic and thermoelectric properties, Density functional theory, Boltzmann transport equation

*Corresponding Author: mo_ashhadi@phys.usb.ac.ir

بررسی نظری ویژگی‌های الکترونی و ترموالکتریکی نانو ماده پنج‌ضلعی

دوبعدی BeP_2 توسط نظریه تابعی چگالی

مجتبی اشهدی*

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۲۱ ویرایش نهائی: ۱۴۰۱/۱۰/۱۶ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۷

Doi link: [10.22055/jrmb.2023.18133](https://doi.org/10.22055/jrmb.2023.18133)

چکیده

در این پژوهش، با استفاده از نظریه تابعی چگالی و معادله تراپردی نیمه کلاسیکی بولتزمن، ویژگی‌های الکترونی و ترموالکتریکی نانو ماده پنج‌ضلعی دوبعدی BeP_2 مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که نانو ماده پنج‌ضلعی دوبعدی BeP_2 یک نیم‌رسانا با گاف نواری غیر مستقیم و با مقدار 0.28 الکترون‌ولت می‌باشد. مطالعه ترموالکتریک تک‌لایه دوبعدی BeP_2 عملکرد خوب ترموالکتریکی را با ضریب ارزشی بالا را نمایش می‌دهد، به طوری که نانو ماده BeP_2 یک نیم‌رسانای نوع p است و مقدار ضریب سیبک و ضریب ارزشی در دمای اتاق به ترتیب، $308 \mu V/K$ و 0.9 به دست آمدند. انتظار می‌رود که در آینده، نانو ماده پنج‌ضلعی BeP_2 نامزد خوبی برای مواد ترموالکتریک با کارایی بالا باشد.

کلیدواژگان: نانو ماده پنج‌ضلعی دوبعدی BeP_2 ، ویژگی‌های الکترونی و ترموالکتریکی، نظریه تابعی چگالی، معادله تراپردی بولتزمن

مقدمه

سیلیسن [۳]، ژرمانین [۴] و استانین [۵]، و شش‌ضلعی بورن-نیتريد (h-BN) [۶]، پیشنهاد و بررسی شده‌اند. در اوایل سال ۲۰۱۵، یک گروه تحقیقاتی اثبات کردند که یک نانوساختار جدید دوبعدی کربن، شامل فقط ساختارهای پنج‌ضلعی می‌تواند وجود داشته باشد. این نانوساختار از نظر دینامیکی، گرمایی و مکانیکی پایدار است [۷]. اخیراً کارهای تحقیقاتی متعددی بر پایه محاسبات نظری، روی نانوساختارهای پنج‌ضلعی تک‌لایه انجام شده است [۸-۱۰]. در مطالعه اخیر که بر پایه محاسبات اصول اولیه انجام شده است، یک گروه تحقیقاتی اثبات کردند که نانوساختار پنج‌ضلعی تک‌لایه BeP_2 می‌تواند وجود داشته باشد [۱۱]. پایداری

علم نانو و فناوری نانو در طی چند دهه گذشته توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. در میان بسیاری از انواع نانو مواد، ساختارهای دوبعدی، یعنی مواد بلوری متشکل از یک لایه اتم، نقش اساسی در گسترش فناوری‌های جدید ایفا می‌کنند. بنابراین، پیش‌بینی مواد جدید، به‌ویژه با ابعاد کم، همیشه جذاب است. اولین ماده دوبعدی، گرافن، که یک تک‌لایه از گرافیت است، در سال ۲۰۰۴ جداسازی شد [۱]. سپس بسیاری از مواد دوبعدی دیگر پیش‌بینی و تولید شدند. در دهه اخیر، بسیاری از مواد تک‌لایه دوبعدی مانند گرافن [۲]،

* نویسنده مسئول: mo_ashhadi@phys.usb.ac.ir



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 نانوساختار تک لایه BeP_2 را بررسی می‌کنیم. نتایج نشان می‌دهند که خواص ترموالکتریک این نانوساختار، دارای ضریب سیبک بزرگ، ضریب عامل توان بالا و رسانندگی گرمایی پایین است. نکته مهم این است که، 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

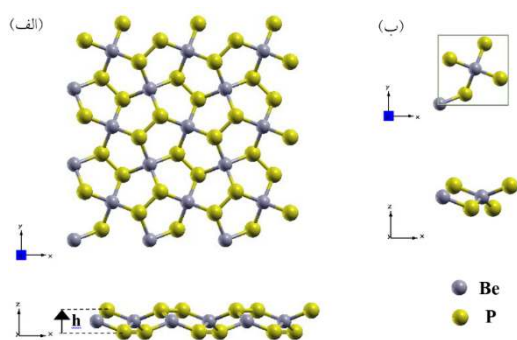
تمام محاسبات اصول اولیه با استفاده از نظریه تابعی چگالی به دست می‌آیند که توسط بسته نرم افزاری کوآنتوم-اسپرسو [۱۴] انجام می‌شوند. برای تعیین پتانسیل همبستگی-تبادلی از تقریب شیب تعمیم یافته $GGA(PBE)$ [۱۵]، استفاده شده است. برای بهینه‌سازی هندسه ساختار و دستیابی به دقت مناسب در محاسبات از روش مونخورست-پک و انرژی قطع 600eV و تحت نمونه برداری از منطقه اول بریلوئن $12 \times 12 \times 1$ ، استفاده کرده‌ایم. ثابت شبکه و مکان‌های اتمی ساختار BeP_2 را به طور کامل واهلش کرده تا همگرایی انرژی حدود 10^{-6}eV و نیروی وارد بر هر اتم کمتر از $0.02\text{eV}/\text{\AA}$ شود و برای کمینه کردن انرژی نسبت به موقعیت اتم‌ها قضیه هلمن-فاینمن را به کار برده‌ایم. همچنین برای بهینه‌سازی حجم، 15\AA خلأ، برای جلوگیری از اندرکنش بین لایه‌ها در یاخته‌های مجاور استفاده شده است. سپس، ضرایب تراپردی ترموالکتریکی توسط حل معادله نیمه کلاسیکی بولتزمن در تقریب زمان واهلش، توسط بسته محاسباتی BoltzTrap به دست آمدند [۱۶]. به منظور

ترمودینامیکی این ماده دوبعدی پیشنهادی با محاسبه انرژی همدوسی و پایداری دینامیکی آن با محاسبه پراکندگی فونون بررسی شده است. خواص مناسب این نانوساختار، موجب شده که در زمینه‌های متعددی در صنعت کاربرد داشته باشد [۱۱].

در سال‌های اخیر، بررسی مواد ترموالکتریک مبتنی بر نانوساختارها به دلیل پتانسیل بالایی که برای تبدیل انرژی گرمایی به انرژی الکتریکی و یا بالعکس دارند، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. بهره‌وری مواد ترموالکتریک توسط کمیت بدون بعد ضریب ارزشی $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_e + \kappa_i)$ نشان داده می‌شود که در آن S ضریب سیبک، σ رسانندگی الکتریکی، T دمای مطلق، κ_e و κ_i به ترتیب، رسانندگی گرمایی الکترون‌ها و رسانندگی گرمایی فونونی ناشی از ارتعاشات شبکه می‌باشند [۱۲]. بدیهی است که هرچه مقدار ضریب عامل توان $(PF = S^2 \sigma)$ بالاتر و رسانندگی گرمایی $(\kappa_e + \kappa_i)$ پایین‌تر باشد، بهره‌وری ترموالکتریکی بهتر خواهد بود. در دهه اخیر تحقیقات گسترده‌ای در بهبود بهره‌وری مواد ترموالکتریکی انجام شده است [۱۳]. تحقیق روی مواد جدید هنوز یک مسیر مهم برای به دست آوردن مواد ترموالکتریکی با کارایی بالا است. 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 نانوساختار تک لایه BeP_2 دارای خواص مختلف قابل توجهی و نیز پتانسیل بالقوه‌ای برای آینده نانو الکترونیک باشند.

¹Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

با جایگزین کردن اتم‌های کربن با هیبریدهای sp^3 و sp^2 در پنج‌ضلعی گرافن^۱ (PG)، به ترتیب با اتم‌های فسفر و برلیوم، ساختار پنج‌ضلعی تک لایه BeP_2 را طراحی کرد. طرح‌واره‌ای از اینچنین نانوساختار در شکل ۱ نشان داده شده است. بر طبق محاسبات ما، ثابت‌های شبکه بهینه‌سازی شده ساختار پنج‌ضلعی BeP_2 ، $a=b=5.22 \text{ \AA}$ می‌باشند. علاوه بر این، بر پایه شبیه‌سازی انجام شده، در شبکه بلوری تک لایه پنج‌ضلعی BeP_2 اتم‌ها در سه سطح اتمی مختلف قرار دارند که عبارتند از یک صفحه برلیوم درونی و دو صفحه فسفر بیرونی با ضخامت لایه‌ای $h=1.50 \text{ \AA}$ که در آن دو نوع پیوند اتمی Be-P با طول پیوند $d_{p-p}=2.06 \text{ \AA}$ و $d_{Be-p}=2.15 \text{ \AA}$ تشکیل شده است. نتایج در جدول ۱ ارائه شده است. مقادیر ثابت شبکه و طول‌های پیوند برای نانوساختار پنج‌ضلعی تک لایه BeP_2 با آنچه که در مرجع [۱۱] آمده است، توافق خوبی دارد.



شکل ۱. الف: نمای بالا و جانبی پنج‌ضلعی تک لایه BeP_2 و ب: سلول واحد پنج‌ضلعی تک لایه BeP_2 از نمای بالا و جانبی.

آوردن نتایج قابل قبول، تعداد نقاط k در منطقه اول بریلوئن $1 \times 36 \times 36$ در نظر گرفته شده است. محاسبات اخیر نشان می‌دهد که ویژگی‌های ترموالکتریکی برای مواد با ابعاد کم نسبت به مواد حجمی، به‌واسطه پراکندگی‌های گوناگون توسط فونون‌ها، عملکرد خوب ترموالکتریکی را نمایش می‌دهند [۱۷، ۱۸].

بحث و نتیجه‌گیری

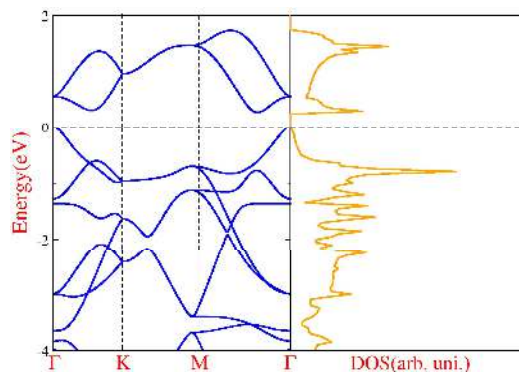
با بررسی پایداری یک نانو ساختار، می‌توان به‌نگرشی عمیق برای نتیجه آزمایشگاهی دست یافت و یک ماده دوبعدی مؤثر را جهت استخراج معرفی کرد. همان‌طور که در بخش مقدمه بیان شد، نانو ساختار BeP_2 که به‌تازگی پیش‌بینی شده است [۱۱]، پایداری‌های ساختاری، ترمودینامیکی، دینامیکی و مکانیکی خوبی را نشان می‌دهد و می‌تواند کاربردهای الکترونی و ترموالکتریکی بالقوه‌ای را از خود نشان دهد. 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 ساختار تک لایه BeP_2 جهت به‌دست آوردن ضرایب مربوط به خواص ترموالکتریکی، را مورد بحث قرار می‌دهیم. یاخته اولیه این نانوساختار مورد بررسی در این پژوهش، به‌صورت یاخته اولیه با شش اتم (دو اتم برلیوم و چهار اتم فسفر) و تقارن تتراگونال در نظر گرفته شده است. با نگاهی دقیق به شبکه بلوری تک لایه BeP_2 ، مشاهده می‌شود که هر اتم برلیوم به چهار اتم فسفر، و هر اتم فسفر به دو اتم برلیوم و یک اتم فسفر دیگر متصل است، به‌طوری‌که پنج‌ضلعی‌های اتمی در یک شبکه سه صفحه‌ای مختلف را تشکیل می‌دهند. می‌توان به‌سادگی

^۱Penta-Graphene

جدول ۱. ثابت‌های شبکه بهینه‌سازی شده، طول‌های پیوند، و طول خمیدگی، h ، برای پنج‌ضلعی تک لایه BeP_2

ساختر	$a=b(\text{\AA})$	$d_{Be-P}(\text{\AA})$	$d_{P-P}(\text{\AA})$	$h(\text{\AA})$
BeP_2	۵٫۲۲	۲٫۱۵	۲٫۰۶	۱٫۵۰

در شکل ۲ ساختار نواری الکترونی و طیف چگالی حالت‌ها در راستاهای تقارنی $\Gamma-K-M-\Gamma$ برای نانوساختار پنج‌ضلعی تک لایه BeP_2 نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل ۲ مشاهده می‌شود، نانوساختار پنج‌ضلعی BeP_2 رفتار نیم‌رسانا از خود نشان می‌دهند، به طوری که ساختار پنج‌ضلعی BeP_2 با گاف نواری غیرمستقیم (ماکزیمم نوار ظرفیت (VBM) در نقطه Γ و مینیمم نوار رسانش (CBM) در مسیر $M-$ Γ) به میزان 0.28 eV را از خود نشان می‌دهد که با آنچه که در مرجع [۱۱] گزارش شده است، توافق قابل قبولی دارند که مؤید صحت محاسبات انجام شده است.



شکل ۲. ساختار نواری (سمت چپ) و چگالی حالت‌های الکترونی (سمت راست) نانو ساختار پنج‌ضلعی تک لایه BeP_2 ، با گاف نواری غیر مستقیم 0.28 eV ، در راستاهای تقارنی، $\Gamma(0,0,0)$ ، $K(0.6, 0.3, 0)$ ، $M(0.5, 0.5, 0)$ و $\Gamma(0,0,0)$ ، رسم شده است. مقیاس انرژی بر حسب eV و مبدأ انرژی به‌طور دلخواه به‌عنوان بیشینه نوار ظرفیت انتخاب شده است.

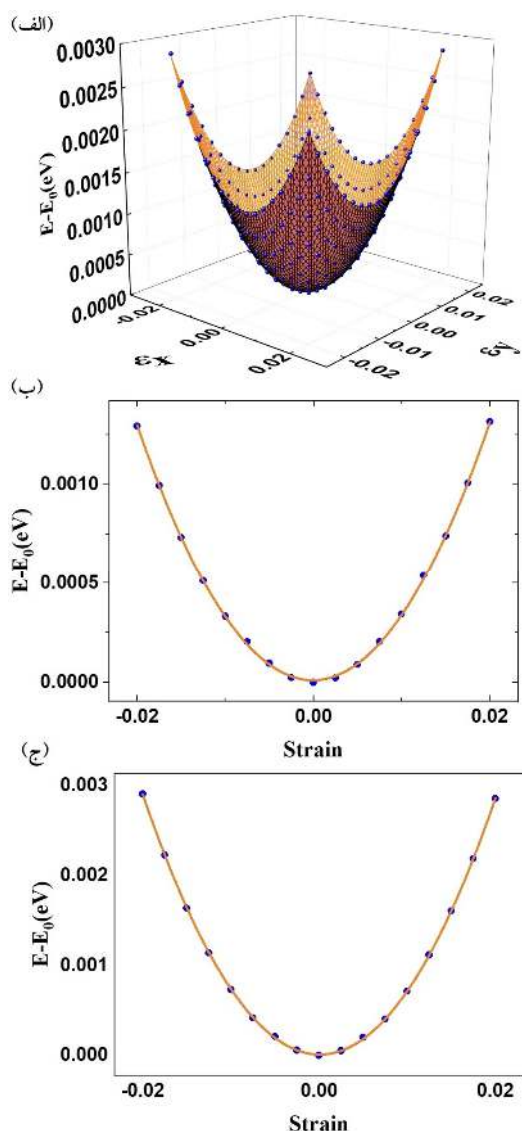
برای نانوساختار تک لایه BeP_2 ، انرژی همدوسی از رابطه $E_B = \frac{E_{BeP_2} - 2E_{Be} - 4E_P}{6}$ به‌دست می‌آید. در این رابطه E_{BeP_2} ، E_{Be} و E_P به ترتیب، انرژی‌های ساختار BeP_2 ، اتم بریلیم و اتم فسفر می‌باشند. برای

محاسبه انرژی کل اتم بریلیم و اتم فسفر، یک سلول مکعبی ساده با ثابت شبکه 15\AA در نظر گرفته شد، به طوری که تک اتم‌ها را در مرکز سلول قرار داده و انرژی‌ها را محاسبه کردیم. انرژی همدوسی ساختار BeP_2 منفی و برابر -4.52 eV/atom می‌باشد. به‌منظور مقایسه بیشتر، می‌توان آن را با مقادیر -7.91 eV/atom برای گرافن [۱۹]، -3.94 eV/atom برای سیلیسین [۲۰] و همچنین -6.99 eV/atom برای تک لایه بورن-نیتريد [۲۱]، مقایسه کرد. می‌توان پیش‌بینی کرد که تک لایه BeP_2 پایداری ساختاری خوبی را از خود نشان می‌دهد. انرژی الاستیک $U(\epsilon)$ ساختارهای دو بعدی توسط رابطه

$$U(\epsilon) = \frac{1}{2} C_{11} \epsilon_{xx}^2 + \frac{1}{2} C_{22} \epsilon_{yy}^2 + C_{12} \epsilon_{xx} \epsilon_{yy} + 2C_{44} \epsilon_{xy}^2$$

بیان می‌شوند [۲۲]، که در آن ϵ_{ij} تانسورهای کرنش و C_{ij} ثابت‌های الاستیک خطی مربوطه هستند. بر اساس مرجع [۲۲]، زمانی یک ساختار دو بعدی از نظر مکانیکی پایدار است که ثابت‌های الاستیک توسط روابط $C_{44} > 0$ و $C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$ برآورده شوند. به‌دلیل تقارن تترگونال ساختار BeP_2 ، خواهیم داشت $C_{11} = C_{22}$ و $2C_{44} = C_{11} - C_{12}$. بنابراین شرط پایداری مکانیکی یک ساختار دو بعدی، با برقراری رابطه $C_{11} > C_{12}$ معادل می‌شود. مقادیر C_{ij} را می‌توان از سطح انرژی سیستم در کرنش‌های مختلف به‌دست آورد. بر این اساس، در محدوده تغییر شکل کشسانی هارمونیک [۲۳، ۲۴]، نمودار انرژی-کرنش سه بعدی برای ساختار تک لایه BeP_2 در شکل ۳ الف نشان داده شده است. کرنش به‌سلول واحد بین -0.02 تا 0.02 برای هر راستای x و y با افزایش 0.025 اعمال می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۳ ب نشان داده شده است، می‌توان با برازش کردن چند جمله‌ای مرتبه دوم به داده‌ها با کرنش تک محوره، C_{11} را به‌دست آورد.

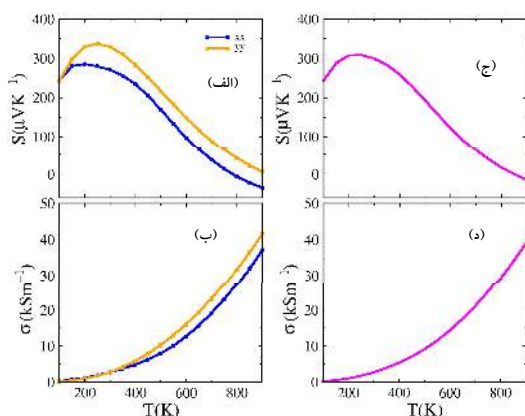


شکل ۳. الف: نمودار انرژی-کرنش سه بعدی برای ساختار تک لایه BeP_2 . گلوله‌های آبی رنگ کوچک داده‌های اصلی هستند و سطح رنگی مقدار برازش شده را نشان می‌دهد. ب و ج: به ترتیب، منحنی‌های انرژی برای BeP_2 تحت کرنش تک محوره و دو محوره می‌باشند.

از آنجایی که ضرایب تراپردی عمدتاً وابسته به خواص الکترونی هستند، وجود گاف نواری ممکن است باعث کاهش غلظت حامل‌های بار در اطراف انرژی 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. در ادامه، خواص ترموالکتریکی نانو ساختار مورد

به همین ترتیب، مقدار $2(C_{11}+C_{12})$ از داده‌های با کرنش دو محوره، در شکل ۳ محاسبه می‌شود [۲۲]. برای ساختار تک لایه BeP_2 ، $C_{11}=51.85 \text{ N/m}$ و $C_{12}=5.60 \text{ N/m}$ می‌باشند که شرط $C_{11} > C_{12}$ را برای پایداری مکانیکی برآورده می‌کند. به عبارت دیگر تک‌لایه BeP_2 یک ساختار پایدار مکانیکی است. همچنین سختی در صفحه و نسبت پواسون برای تک لایه BeP_2 ، 51.22 N/m و 0.1 به دست آمدند. جایگزین کردن اتم‌های فسفر و بریلیوم به جای اتم‌های کربن در ساختار PG تأثیر قابل توجهی در خواص مکانیکی آن دارد. به طوری که سختی در صفحه در ساختار BeP_2 کوچکتر از تک‌لایه کربنی PG است. نظم پیوندهای بین اتمی و جزئیات هندسه ساختار می‌تواند بر میزان کاهش سختی در صفحه تأثیر بگذارد.

را نشان می‌دهند که متناظر با افزایش رسانندگی الکتریکی در همین منطقه دمایی، برای ساختار BeP_2 است که با نتایج [۲۷-۲۵] مطابقت دارد. در شکل ۴ج، بیشترین مقدار ضریب سیبک برای BeP_2 $309 \mu\text{V/K}$ در دمای 250 کلوین است. بنابراین، با توجه به اینکه ضریب سیبک مثبت است، نانوساختار BeP_2 نیم‌رسانای نوع p است و حفره‌ها حامل‌های اصلی بار در رسانش هستند. شکل ۴د رسانندگی الکتریکی کل برای BeP_2 را نشان می‌دهد به طوری که با افزایش دما مقدار آن از صفر تا حدود 40 kS/m متغیر است.



شکل ۴. الف و ب: به ترتیب، نمودار تغییرات ضریب سیبک و رسانندگی الکتریکی در راستاهای x و y برحسب تابعی از دما برای نانو ساختار پنج‌ضلعی تک لایه BeP_2 . ج و د: به ترتیب، نمودار تغییرات ضریب سیبک کل و رسانندگی الکتریکی کل برحسب تابعی از دما برای نانو ساختار پنج‌ضلعی تک‌لایه BeP_2 .

در محاسبات ترابردی بولتزمن در تقریب زمان واهلش، ضریب سیبک، مستقل از زمان واهلش τ است، در صورتی که رسانندگی الکتریکی به طور خطی وابسته به τ است. به علاوه، رسانندگی گرمایی الکترونی (κ_e) توسط معادله ویدمان-فرانز $\kappa_e = L\sigma T$ که L ثابت لورنتس است) بیان می‌شود، بنابراین، κ_e نیز به τ وابسته است. در این مقاله، زمان واهلش ثابت 10^{-14} s در نظر گرفته می‌شود [۲۷، ۲۸]. در شکل ۵ نمودار تغییرات رسانندگی گرمایی الکترونی، در راستاهای x و y برحسب دما برای نانوساختار BeP_2 رسم شده است.

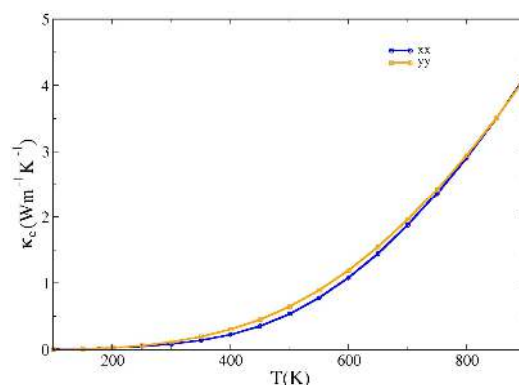
بررسی را از جمله ضرایب ترموالکتریکی مانند ضریب سیبک، رسانندگی الکتریکی، رسانندگی گرمایی الکترونی، ضریب عامل توان و کمیت بدون بعد ضریب ارزشی ZT ، را مورد مطالعه قرار می‌دهیم.

شکل ۴الف و ب: به ترتیب، ضریب سیبک (S) و رسانندگی الکتریکی (σ) در راستاهای x و y را برحسب تابعی از دما و در پتانسیل شیمیایی صفر، $\mu=0$ ، برای نانوساختار پنج‌ضلعی تک لایه BeP_2 را نشان می‌دهد. مکان پتانسیل شیمیایی (μ) نقش مهمی در خواص ترابردی بازی می‌کند. مکان μ در ساختار نواری تعیین کننده مشارکت الکترون‌های نوار ظرفیت و یا رسانش در ترابرد 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. همان‌طور که از شکل ۴الف و ب مشخص است، خواص ترابردی کاملاً ناهمسانگرد برای این نانوساختار، در محدوده دمایی نشان داده شده را نمایش می‌دهد. همچنین، شکل ۴ج و د به ترتیب، مقدار ضریب سیبک و رسانندگی الکتریکی کل، که برابر با مقادیر میانگین دو جهت x و y است، را نشان می‌دهد. در شکل ۴ج ضریب سیبک برای ساختار BeP_2 در محدوده دمایی بین 100 تا 250 کلوین، افزایش و برای دماهای بالاتر از 250 کلوین کاهش پیدا می‌کند. این امر معمولاً ناشی از اثر دوقطبی [۲۵، ۲۶] و به واسطه 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 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 ضریب سیبک یک روند کاهشی

به‌رسانندگی گرمایی فونونی ناشی از ارتعاشات شبکه نقش عمده را در ZT بازی می‌کند. هنگامی که دما افزایش پیدا می‌کند، به‌ویژه برای دماهای بالاتر از دمای اتاق، الکترون‌های بیشتری برانگیخته می‌شوند که منجر به افزایش رسانندگی الکترونی می‌شود، در حالی که سهم شبکه به‌دلیل 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 [۲۹-۳۱].

در شکل‌های ۶، ۷، ۸ و ۹ ضریب سبیک، رسانندگی الکترونی، ضریب عامل توان و ضریب ارزشی در دماهای مختلف (۳۰۰ و ۶۰۰ کلوین) برحسب تابعی از پتانسیل شیمیایی به‌منظور بهینه‌سازی عملکرد حرارتی این نانو ساختار، رسم شده‌اند. از آنجایی که پتانسیل شیمیایی $\mu = 0$ در بالاترین نوار ظرفیت این نانو ساختار انتخاب شده است، پتانسیل شیمیایی مثبت (منفی) متناظر با آلایش نوع n (p) حامل‌های بار است. 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 آلایش کم حامل‌های نوع n یا p به‌دست آورد. همچنین، بیشینه مقدار S برای این نانو ساختار با افزایش دما کاهش پیدا می‌کند، به‌طوری‌که مقدار آن از $308 \mu V/K$ در دمای ۳۰۰ کلوین به مقدار $176 \mu V/K$ در دمای ۶۰۰ کلوین می‌رسد [۲۷، ۳۲].

همان‌طور که مشاهده می‌شود، رسانندگی گرمایی الکترونی BeP_2 تقریباً تا دمای ۲۵۰ کلوین مقدار صفر را نتیجه می‌دهد. این نتیجه نشان دهنده پایداری حرارتی BeP_2 است [۲۷]. از شکل ۵ به‌راحتی ملاحظه می‌شود که به‌ازای دمای بیشتر از ۲۵۰ کلوین، رسانندگی گرمایی الکترونی افزایش سریع پیدا می‌کند. این رفتار با افزایش رسانندگی الکترونی نشان داده شده در شکل ۴ به‌دلیل رابطه متناسب بین رسانندگی الکترونی و رسانندگی گرمایی الکترونی مطابقت دارد.



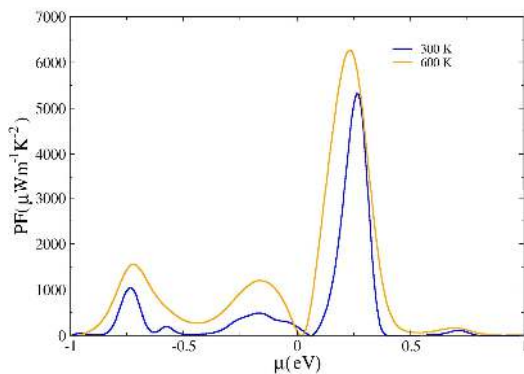
شکل ۵. نمودار تغییرات رسانندگی گرمایی در راستاهای x و y برحسب تابعی از دما برای نانو ساختار BeP_2 .

اگر رابطه ضریب ارزشی ZT را به‌صورت 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 اهلش τ ، و حد بالایی از ضریب ارزشی ترموالکترونیک 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 به‌این معنی که جمله مربوط

برای هر دو نوع آلیش n و p برای این نانوساختار می‌شود و همچنین آلیش نوع n نتایج بهتری نسبت به آلیش نوع p را نمایش می‌دهد. در مقابل، قله‌های ضریب عامل توان در ۶۰۰ کلوین بالاتر از ۳۰۰ کلوین هستند که این امر به واسطه $|S|$ بزرگ‌تر در مقادیر بزرگ $|\mu|$ می‌باشد. در جدول ۲ قله‌های ضریب عامل توان و غلظت حامل‌های بار مربوطه برای هر دو نوع آلیش n و p در دماهای ۳۰۰ و ۶۰۰ کلوین از این نانوساختار نشان داده شده است.

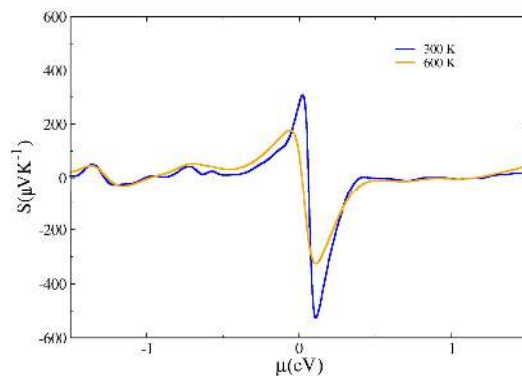


شکل ۸. نمودار تغییرات ضریب عامل توان برحسب تابعی از پتانسیل شیمیایی برای نانوساختار BeP_2 در دماهای ۳۰۰ و ۶۰۰ کلوین.

جدول ۲. قله‌های ضریب عامل توان، PF ($\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$)، و غلظت‌های حامل‌های بار، N ($1/\text{cm}^3$)، برای آلیش نوع n و p تک لایه BeP_2 در دماهای ۳۰۰ و ۶۰۰ کلوین.

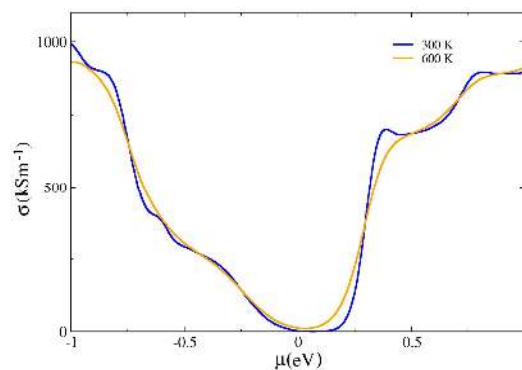
دما	نوع n		نوع p	
	PF	N	PF	N
۳۰۰	۵۳۲۰	$۴,۴۱ \times 10^{+11}$	۱۰۴۲	$۱۵,۹۵ \times 10^{+12}$
۶۰۰	۶۲۷۱	$۸,۰۹ \times 10^{+11}$	۱۵۵۲	$۱۶,۰۲ \times 10^{+12}$

همان‌طور که از شکل ۹ مشاهده می‌شود، مقدار ZT_e این ترکیب در مقایسه با نمودار ضریب عامل توان، تقریباً در محدوده کوچکی از $|\mu|$ به بیشینه مقدار خود می‌رسد. در شکل ۹ نمودار تغییرات ضریب ارزشی برحسب



شکل ۶. نمودار تغییرات ضریب سبیک برحسب تابعی از پتانسیل شیمیایی برای نانوساختار BeP_2 در دماهای ۳۰۰ و ۶۰۰ کلوین.

نمودار تغییرات رسانندگی الکتریکی نانوساختار تک لایه BeP_2 در شکل ۷ در دماهای مختلف ۳۰۰ و ۶۰۰ کلوین رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمودار تقریباً مقدار مستقل از دما را نشان می‌دهد و همچنین با افزایش نوع آلیش (n یا p) رسانندگی الکتریکی افزایش می‌یابد. بیشینه مقدار رسانندگی الکتریکی در دمای ۳۰۰ کلوین، در آلیش نوع p حامل‌ها به میزان $۹۹۵ \text{ kS}/\text{m}$ اتفاق می‌افتد که در آن واحد زیمنس (واحد رسانندگی الکتریکی) می‌باشد.



شکل ۷. نمودار تغییرات رسانندگی الکتریکی برحسب تابعی از پتانسیل شیمیایی برای نانوساختار BeP_2 در دماهای ۳۰۰ و ۶۰۰ کلوین.

در شکل ۸ نمودار تغییرات ضریب عامل توان برحسب تابعی از پتانسیل شیمیایی برای نانوساختار BeP_2 در دماهای ۳۰۰ و ۶۰۰ کلوین، رسم شده است. بدیهی است که $|S|$ بزرگ، منجر به ضریب عامل توان بزرگ

ضریب سیبک و ضریب ارزشی در دمای اتاق به ترتیب، $308 \mu\text{V/K}$ و 0.9 به دست آمدند.

مرجع‌ها

[1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* **306** (2004) 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>

[2] H. Lu, S.-D. Li, Two-dimensional carbon allotropes from graphene to graphyne, *Journal of Materials Chemistry C* **1** (2013) 3677-3680. <https://doi.org/10.1039/C3TC30302K>

[3] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G. Le Lay, Silicene: compelling experimental evidence for graphene like two-dimensional silicon, *Physical Review Letters* **108** (2012) 155501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.155501>

[4] M.E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, G. LeLay, Germanene: a novel twodimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene, *New Journal of Physics* **16** (2014) 095002. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/9/095002>

[5] S. Saxena, R.P. Chaudhary, S. Shukla, Stanene: Atomically Thick Free-standing Layer of 2D Hexagonal Tin, *Scientific Reports* **6** (2016) 31073. <https://doi.org/10.1038/srep31073>

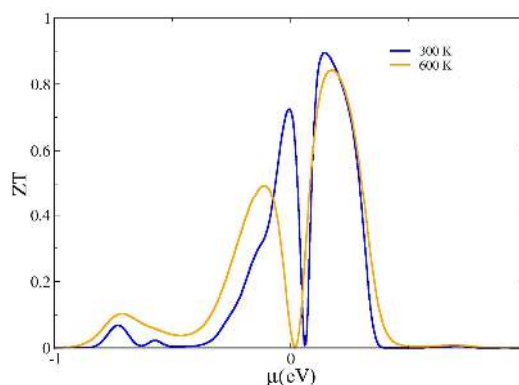
[6] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg, Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties, *Advanced Materials* **21** (2009) 2889. <https://doi.org/10.1002/adma.200900323>

[7] 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>

[8] M. Yagmurcukardes, H. Sahin, J. Kang, E. Torun, F.M. Peeters, R.T. Senger, Pentagonal monolayer crystals of carbon, boron nitride, and

تابعی از پتانسیل شیمیایی برای نانوساختار BeP_2 در دماهای 300 و 600 کلوین، رسم شده است.

مقدار ضریب ارزشی بزرگ‌تری در دمای 300 کلوین مشاهده می‌شود، به طوری که برای آلایش نوع p و n حامل‌ها، مقدار 0.9 را نشان می‌دهد، که نشان دهنده عملکرد خوب BeP_2 در دمای اتاق است.



شکل ۹. نمودار تغییرات ضریب ارزشی برحسب تابعی از پتانسیل شیمیایی برای نانوساختار BeP_2 ، در دماهای 300 و 600 کلوین.

نتیجه‌گیری

ویژگی‌های الکترونی و ترموالکتریکی نانوساختار پنج‌ضلعی تک‌لایه BeP_2 توسط محاسبات اصول اولیه همراه با نظریه نیمه کلاسیکی تراپردی بولتزمن، مورد مطالعه قرار گرفتند. گاف نواری این ساختار غیر مستقیم و برابر 0.28 الکترون ولت محاسبه شده است. نتایج، خواص ترموالکتریک برجسته‌ای برای این نانوساختار را نشان می‌دهد. به طوری که می‌توان ضریب سیبک بزرگ، رسانندگی‌های گرمایی پایین، ضرایب عامل توان بالا را در این نانوساختار به دست آورد. بنابراین، انتظار می‌رود که در آینده، نانوساختار تک لایه BeP_2 نامزد بسیار خوبی برای مواد ترموالکتریک با کارایی بالا باشد. علاوه بر این، تک‌لایه BeP_2 ، ویژگی‌های نسبی برجسته ترموالکتریکی را از خود نمایش می‌دهد، به طوری که این نانوساختار یک نیم‌رسانای نوع p است و مقدار

- [18] G. Shi, E. Kioupakis, Quasiparticle band structures and thermoelectric transport properties of p-type SnSe, *Journal of Applied Physics* **117** (2015) 065103(10). <https://doi.org/10.1063/1.4907805>
- [19] H. Shin, S. Kang, J. Koo, H. Lee, J. Kim, Y. Kwon, Cohesion energetics of carbon allotropes: Quantum Monte Carlo study, *The Journal of Chemical Physics* **140** (2014) 114702. <https://doi.org/10.1063/1.4867544>
- [20] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M.C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G. Le Lay, Silicene: compelling experimental evidence for graphene like two-dimensional silicon, *Physical Review Letters* **108** (2012) 155501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.155501>
- [21] S.H. Mir, V.K. Yada, J.K. Singh, Boron–Carbon–Nitride Sheet as a Novel Surface for Biological Applications: Insights from Density Functional Theory, *ACS Omega* **4** (2019) 3732–3738. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03454>
- [22] Y. Ding, Y. Wang, Density Functional Theory Study of the Silicene-like SiX and XS₃ (X = B, C, N, Al, P) Honeycomb Lattices: The Various Buckled Structures and Versatile Electronic Properties, *The Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013) 18266–18278. <https://doi.org/10.1021/jp407666m>
- [23] M. Topsakal, S. Cahangirov, S. Ciraci, The response of mechanical and electronic properties of graphane to the elastic strain, *Applied Physics Letters* **96** (2010) 091912(3). <https://doi.org/10.1063/1.3353968>
- [24] J. Kang, J. Li, F. Wu, S.-S. Li, J.-B. Xia, Elastic, electronic, and optical properties of two-dimensional graphyne sheet, *The Journal of Physical Chemistry C* **115** (42) (2011) 20466–20470. <https://doi.org/10.1021/jp206751m>
- [25] 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 CaMg₂Bi₂ using a first-principles study, *Physical Chemistry Chemical Physics* **18** (2016) 16566–16574. <https://doi.org/10.1039/C6CP02057G>
- [26] S. Lin, W. Li, Z. Chen, J. Shen, B. Ge, Y. Pei, Tellurium as a high-performance elemental thermoelectric, *Nature Communications* **7** (2016) 104303(6). <https://doi.org/10.1063/1.4930086>
- [9] C. Wang, W. Cui, J. Shao, X. Zhu, X. Lu, Exploration on stability, aromaticity, and potential energy surface of planar B_nC₂(n= 3–8), *Computational and Theoretical Chemistry* **1006** (2013) 19–30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2012.12.001>
- [10] Y. Shen, Q. Wang, Pentagon-based 2D materials: Classification, properties and applications, *Physics Reports* **964** (2022) 1–42. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2022.03.003>
- [11] Z. Azarmi, M. Naseri, S. Parsamehr, Penta-BeP₂ monolayer: A new 2D beryllium phosphate with a narrow band gap, *Chemical Physics Letters* **728** (2019) 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.05.006>
- [12] P. Reddy, S.Y. Jang, R.A. Segalman, A. Majumdar, Thermoelectricity in molecular junctions, *Science* **315** (2007) 1568–1571. <https://doi.org/10.1126/science.1137149>
- [13] Y. Dubi, M. Di Ventra, Colloquium: Heat flow and thermoelectricity in atomic and molecular junctions, *Reviews of Modern Physics* **83** (2011) 131–155. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.131>
- [14] 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>
- [15] 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>
- [16] 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>
- [17] N.F. Hinsche, et al., Thermoelectric transport in Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ superlattices, *Physical Review B* **86** (2012) 085323(13). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.085323>

- (2016) 10287 (6).
<https://doi.org/10.1038/ncomms10287>
- [27] 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>
- [28] S. Yabuuchi, M. Okamoto, A. Nishide, Y. Kurosaki, & J. Hayakawa, Large Seebeck Coefficients of Fe₂TiSn and Fe₂TiSi: First-Principles Study, *Applied Physics Express* **6** (2013) 025504(3).
<https://doi.org/10.7567/APEX.6.025504>
- [29] L.D. Zhao, S.H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals, *Nature* **508** (2014) 373.
<https://doi.org/10.1038/nature13184>
- [30] N. Gaonkar, R.G. Vaidya, Phonon mode-dependent lattice thermal conductivity of nanoscale black phosphorus, *Physics Letters A* **384** (2020) 126912.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126912>
- [31] D.L. Nika, E.P. Pokatilov, A.S. Askerov, A.A. Balandin, Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering, *Physical Review B* **79** (2009) 155413.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.155413>
- [32] S. Ouardi, G.H. Fecher, B. Balke, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, Electronic transport properties of electron- and hole-doped semiconducting C1_b Heusler compounds: NiTi_{1-x}M_xSn (M=Sc, V), *Physical Review B* **82** (2010) 085108(9).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.085108>