

The Theoretical Study of the Effect of Number of Substitution of Si and Ge in Bowl C₂₀ on the Thermoelectric Properties

Farrokh Roya Nikmaram^{1*}, Maryam Gholizadeh Arashti²

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

²Department 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](https://doi.org/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 C₁₉Ge₁ equal to 1.78 at 278k and for C₁₇Si₃ equal to 1.03 at 400k. Therefore, the structures of p-type of C₁₉Ge₁ and n-type of C₁₇Si₃ 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

مطالعه نظری اثر تعداد استخلاف ژرمانیم و سیلیکون در C_{20}

کاسه‌ای بر خواص ترمو الکتریکی

فرخ رؤیا نیکمرام^{1*}، مریم قلی زاده آرشتی²¹گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، تهران، ایران²گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، تهران، ایران

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

Doi link: [10.22055/JRMBS.2020.15922](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2020.15922)

چکیده

امروزه با کاربرد گسترده مواد ترمو الکتریک، توجه به مطالعه نظری خواص ترمو الکتریکی اهمیت خاصی دارد. در این تحقیق با محاسبه ضریب سیبک S و فاکتور شایستگی Z برای ساختارهای کاسه‌ای شکل $C_{20-n}Ge_n$ و $C_{20-n}Si_n$ ($n=1-5$)، سامانه ترمو الکتریکی مناسب، پیش‌بینی گردیده است. محاسبات به روش 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 دمایی بزرگتر را می‌توان برای ساخت سامانه ترمو الکتریکی انتخاب نمود. ساختارهای $C_{20-n}Ge_n$ با تعداد استخلاف $n=1,2,5$ به‌عنوان هر دو نوع نیم‌رسانای n و p و ساختارهای $C_{20-n}Si_n$ 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 سامانه ترمو الکتریکی استفاده نمود.

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

مقدمه

استفاده قرار گیرند. اما برای رسیدن به این هدف، باید کارآئی سامانه‌ها را بهبود بخشید. تعداد زیادی مواد با خصلت ترمو الکتریکی مانند ترکیبات اسکوترودیت FeS_2 [2,3]، اکسیدهای کبالت [4,5]، ترکیب $(Bi_2)m(Bi_2Te_3)_n$ [6]، پتتا تلوریدها [7]، ترکیب $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ (GeTe)₇₅(AgSbTe₂)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 ماده ترمو الکتریکی که آلیاژی از زیرکونیوم، تیتانیوم، قلع و نیکل با بازده پائین است، اتمی از جنس خودش افزوده و به این ترتیب کارآئی ماده ترمو الکتریک را چندین برابر

مواد ترمو الکتریک در چند دهه اخیر، به‌عنوان یکی از منابع انرژی پاک شناخته شده‌اند. با توسعه تحقیق در زمینه مواد ترمو الکتریک با بازده بالاتر، نیاز به سوخت‌های فسیلی کاهش خواهد یافت. کارآئی ترمو الکتریکی یک ماده بر اساس خصوصیات الکترونی ذرات سازنده ماده توصیف می‌شود. مواد ترمو الکتریک با عملکرد بالا می‌توانند گرما را به الکتریسیته تبدیل کنند [1]. بنابراین می‌توان انتظار داشت که روزی این مواد بتوانند به‌عنوان ابزاری برای تبدیل انرژی هدر رفته در سامانه‌های الکترونیکی به انرژی الکتریکی، مورد

گستره عددی ضریب سیبک در نیمه هادیها در چند صد تا چند هزار میکرو ولت بر کلونین ($\mu\text{V/K}$) و در فلزات در حدود چند میکرو ولت بر کلونین ارزیابی شده است [18]. اثر سیبک به میزان آرایش و ابعاد نمونه وابسته است و در گستره دمایی متفاوت رفتار متفاوتی دارد [19]. متداولترین کاربرد اثر سیبک در ساخت دیوهای گرمایی، ترموکوپلها و ژنراتورهای الکتریکی است [20]. با افزودن ناخالصی به ساختار یک نیم رسانا می توان 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 نیم رسانای آلانیده شده با هترواتم، است [21]. وجود هترواتم در ساختارهای آلانیده شده، به دلیل ایجاد بی نظمی در ساختار، در برانگیختگی الکترونی و ایجاد هدایت الکتریکی حائز اهمیت است [22 و 23]. ترکیبات فولرن سیلیکون دار و ژرمانیم دار از دسته مواد نیم رسانای بسیار کاربردی در ساخت سلولهای خورشیدی [24 و 25] و مواد ترموالکتریک هستند [26]. اهمیت اندازه گیری فاکتور شایستگی Z^2 به عنوان معیاری برای انتخاب سامانه ای با خصلت ترموالکتریکی مناسب، در تمام مطالعات مشابه، آشکار است. فاکتور شایستگی با معادله² معرفی می شود.

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\chi} = \frac{\sigma S^2}{\sigma L T} = \frac{S^2}{L T} \quad 5$$

L ثابت لورنتز و برابر با $2.45 \times 10^{-8} \frac{V^2}{K^2}$ است [17 و 27].

یک ماده ترموالکتریک با بازده بالا، دارای هدایت الکتریکی σ زیاد، ضریب سیبک S بالا، هدایت گرمایی χ پایین در دمای T و فاکتور شایستگی Z بزرگ است [28 و 29]. مقدار Z حدود 1 نشان از خصلت

افزایش داده است [13 و 14]. در واقع این اتمهای افزوده شده، مسیر الکترونهای کم انرژی را مسدود و مسیر الکترونهای پر انرژی را برای تولید جریان هموار می کنند [15].

در یک نیم رسانای آلی با الکترونهای π غیر مستقر، 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 می باشند، وابسته است و گاف انرژی پارامتر بسیار مهمی است که در مشخصه یابی ترموالکتریکی مولکول تأثیر می گذارد [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 می شود، در حالت سامانه مولکولی، انرژی هومو و انرژی لومو به صورت زیر معادل سازی می گردد.

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

پس در سامانه های مولکولی، طراحی مولکولهایی با گاف نواری معین، امکان پذیر است. در این سامانه ها داریم:

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

بهینه سازی نانو ساختارهای آروماتیک، به صورت ارتقاء خواص الکترونیکی و ترموالکتریکی، با اندازه گیری ضریب سیبک¹ S قابل پیش بینی است. معادلات 3 و 4 رابطه ضریب سیبک S را با انرژی تراز فرمی E_f ، انرژی نوار هدایت E_C و انرژی نوار ظرفیت E_V به ترتیب برای الکترونها و برای حفرهها نشان می دهند [17].

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

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

² Merit Factor¹ Seebeck coefficient



فولرن با سه استخلاف سیلیکون در حلقه مرکزی پنج ضلعی
شکل 1. 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 $C_{20-n}Si_n$ و $C_{20-n}Ge_n$ به‌طریق محاسبات کوآنتومی بررسی و سپس سامانه ترموالکتریکی مناسب، معرفی گردیده است. در شکل 1 فولرن کاسه‌ای C_{20} ، فولرن با پنج استخلاف ژرمانیم و فولرن با سه استخلاف سیلیکون در حلقه مرکزی پنج ضلعی، به‌طور نمونه مشاهده می‌شود. محاسبات با روش نظریه تابعی چگالی¹ (DFT) در سطح محاسبات مکانیک کوآنتومی $LSDA^2/6-31G$ برای بهینه‌سازی³ ساختار هندسی فولرن C_{20} کاسه‌ای و فولرن کاسه‌ای استخلاف شده $C_{20-n}Si_n$ و $C_{20-n}Ge_n$ در فاز گاز [38 و 39] با نرم افزار گوسین⁴ 03 انجام شده است [40 و 41].

با توجه به اینکه C_{20} ، سامانه 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

ترموالکتریکی مناسبی است، اما مقدار بزرگتر از 3 برای کارایی بهتر ماده ترموالکتریک پیشنهاد شده است [30 و 31]. در نانو ساختارها، اثرات کوآنتومی موجب بهبود ضریب قدرت σS^2 می‌شود [32 و 33]. همچنین به دلیل پراکندگی فونونی، هدایت گرمایی χ کاهش می‌یابد [34 و 35].

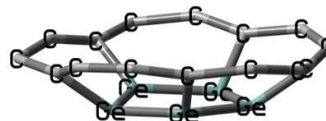
در ترکیبات سیلیکون-ژرمانیم $Si_{1-x}Ge_x$ با کارایی ترموالکتریکی خوب که $0 < x < 0.15$ ، در دمای بالاتر از 1300 کلوین، ضریب سیبک بزرگتر از $200 \mu V/K$ است. همچنین در این ترکیبات، فاکتور شایستگی Z برای هر دو نوع نیم‌رسانای نوع n و نیم‌رسانای نوع p بزرگتر از یک هستند [26].

ترکیبات دارای Si و Ge به دلیل 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 بیشینه 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 کاسه‌ای C_{20}



فولرن با پنج استخلاف ژرمانیم در حلقه مرکزی پنج ضلعی

⁴ Natural Bond Orbital

¹ Density Functional Theory (DFT)

² Local spin-density approximation (LSDA)

³ optimization

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.

جدول 1: انرژی نوار هدایت E_C ، انرژی نوار ظرفیت E_V ، گاف انرژی E_{gap} ، انرژی فرمی E_F در 300 کلون، همه انرژی ها با واحد eV

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

محاسباتی استفاده می‌شود. در روش NBO از مفهوم اوربیتال طبیعی برای توزیع الکترون‌ها در اوربیتال‌های مولکولی و اتمی استفاده می‌شود [42-44]. مقادیر گاف انرژی و انرژی فرمی برای ساختارها برحسب تعداد هترو اتم n، در جدول 1 داده شده است. ضریب سیبک و فاکتور شایستگی در دماهای مختلف در گستره 278 تا 400 کلون، برای همه ساختارهای $C_{20-n}Si_n$ و $C_{20-n}Ge_n$ که $n=1-5$ است، با معادلات 5 و 3,4 محاسبه و نتایج مورد مقایسه قرار گرفته‌اند.

نتایج و بحث

گاف انرژی یک خاصیت کلیدی در نیم‌رساناها است که مقداری بین 0,5-2 الکترون ولت دارد [45]. مقادیر گاف انرژی در جدول 1 نشان می‌دهد که فولرن C_{20} با گاف انرژی 4,42 الکترون ولت در دسته نیم‌رساناها قرار نمی‌گیرد. گاف انرژی در ساختارهای $(n=1-5)$ $C_{20-n}Ge_n$ در گستره عددی 0,69 تا 1,92 و در ساختارهای $C_{20-n}Si_n$ $(n=1-5)$ در گستره 0,55 تا 2,54 الکترون ولت به دست آمده است. بنابراین با استخلاف اتم‌های ژرمانیم و یا سیلیکون بر C_{20} ، همه ساختارهای استخلاف‌دار، در دسته نیم‌رسانا قرار می‌گیرند. جدول 1 نشان می‌دهد که با استخلاف اتم‌های ژرمانیم و سیلیکون بر C_{20} ، مقادیر انرژی نوار هدایت E_C و انرژی نوار ظرفیت E_V به ترتیب افزایش و کاهش چشمگیری نسبت به C_{20} دارند. به همین دلیل گاف انرژی در همه ساختارهای استخلاف‌دار 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 معادلات 3 و 4، ضریب سیبک برای ساختارهای نوع n و نوع p در دماهای مختلف اندازه‌گیری و نتایج در جدول 2 و نمودار 1 گزارش شده

جدول 2. ضریب سیبک ساختارها در دماهای مختلف

ضریب سیبک نیم‌رسانای نوع p در دماهای مختلف بر حسب 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

جدول 3. جفت ساختارهای نوع n و p با امکان تشکیل سامانه ترموالکتریکی

سامانه ترموالکتریکی	دما K	نیم‌رسانا نوع n	دما K	نیم‌رسانا نوع p
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

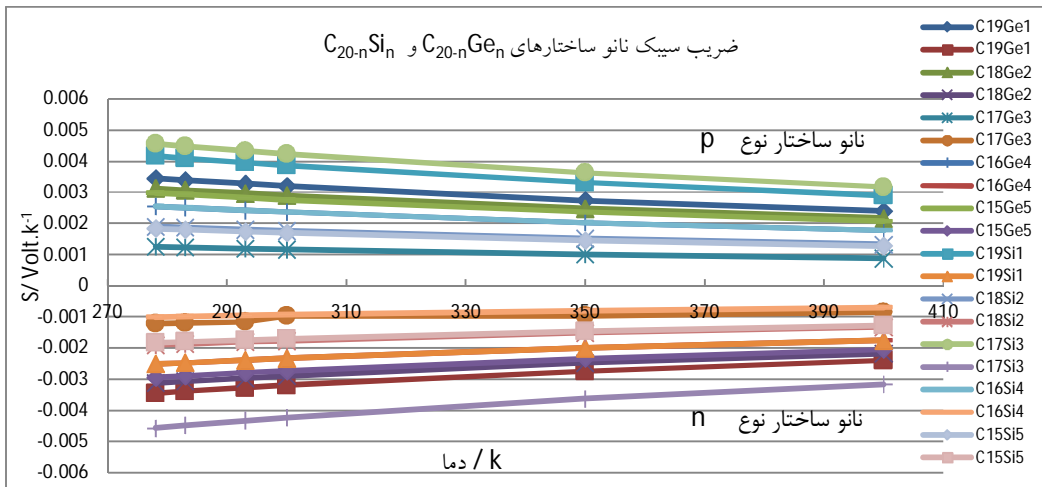
جدول 4. فاکتور شایستگی ساختارهای نوع n و نوع p

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	0,1 [^]
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	0,4 [^]	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

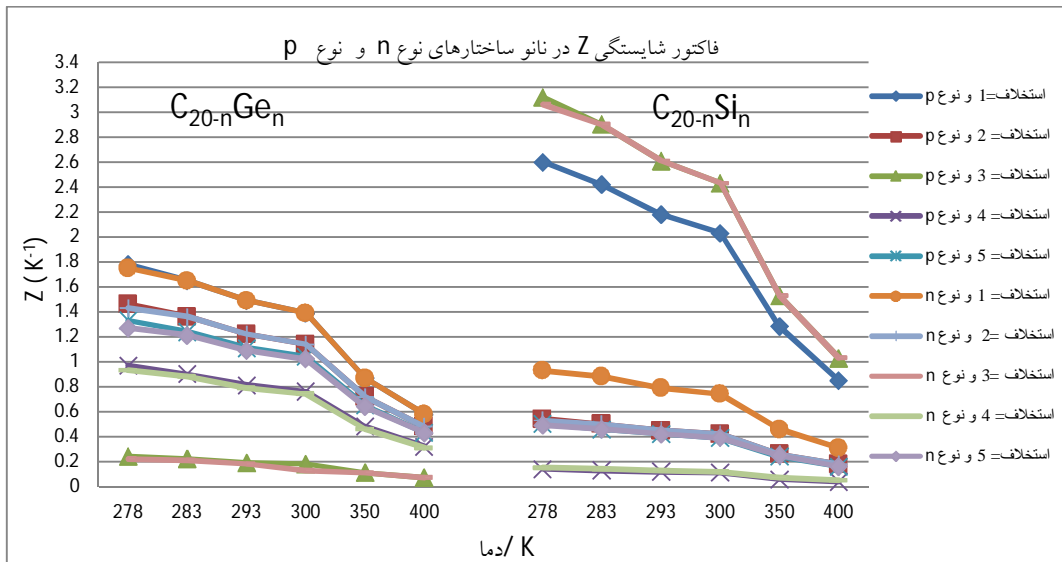
جدول 5. اختلاف فاکتور شایستگی نوع n از نوع p در هر ساختار در دماهای مختلف

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

نمودار 1. ضریب سیبک نانو ساختارها در دماهای مختلف V/K



نمودار 2. فاکتور شایستگی Z (K⁻¹) بر حسب دما برای نانو ساختارهای C_{20-n}Ge_n و C_{20-n}Si_n



دمائی بزرگتر، انتخاب شده‌اند. معیار انتخاب جفت ساختار، اختلاف بیشتر ضریب سیبک دو ساختار در دو دمای داده شده در جدول 2 و نمودار 1 است. جدول 2 نشان می‌دهد که جفت ساختارهای C₁₉Ge₁ در 278 کلوین به‌عنوان نیم‌رسانای نوع p با ضریب سیبک 0,0034 V/K و C₁₉Ge₁ در 400 کلوین به‌عنوان نیم‌رسانای نوع n با ضریب سیبک -0,0024 V/K، سامانه ترموالکتریکی مناسبی تشکیل می‌دهند. پس

می‌توان نتیجه گرفت که هر یک از جفت ساختارهای نیم‌رسانای نوع n در دمای بالا با نیم‌رسانای نوع p در دمای پائین، می‌توانند سامانه ترمو الکتریکی مناسبی تشکیل دهند. هر چه گرادیان دمائی بین دو ساختار در یک سامانه ترموالکتریکی بیشتر باشد، مقدار ولتاژ تولیدی و کارایی ترموالکتریکی سامانه بیشتر است [46 و 47]. از اینرو جفت ساختارهای پیشنهاد شده در جدول 3 برای هر سامانه ترموالکتریکی، با اختلاف

ایجاد سامانه ترموالکتریکی با بازده بزرگتر، وجود دارد، باید فاکتور شایستگی بزرگتر از یک [36] و در بهترین مورد بزرگتر از 3 [34و35] باشد. پس طبق نتایج جدول 4 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 نمودار 2 اختلاف بزرگی بین فاکتور شایستگی $C_{17}Si_3$ و $C_{17}Ge_3$ در همه دماها مشاهده می‌شود. جدول 5 اختلاف فاکتور شایستگی نوع n و نوع p برای هر ساختار در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. در همه دماها بیشترین اختلاف در ساختارهای با استخلاف ژرمانیم در $C_{15}Ge_5$ و در ساختارهای با استخلاف Si در $C_{19}Si_1$ به دست آمده است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، با اندازه‌گیری ضریب سیبک و فاکتور شایستگی بطریق محاسبات کوآنتومی در سطح محاسباتی LSDA/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 کارایی، 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، می‌توان سامانه 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 دمایی 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 $C_{19}Ge_1$

می‌توان سامانه 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 دمایی بزرگ ایجاد کرد. همچنین با ساختار $C_{17}Si_3$ از نوع p و از نوع n با اختلاف دمایی بزرگ، امکان ساخت سامانه ترموالکتریکی پیش‌بینی می‌شود. بین ساختارهای $C_{20-n}Ge_n$ ، بیشترین ضریب سیبک (مثبت‌ترین عدد) برای نیم‌رسانای نوع p در همه دماها، در $C_{19}Ge_1$ مشاهده می‌شود و در ساختارهای $C_{20-n}Si_n$ کمترین ضریب سیبک (منفی‌ترین 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 دمایی بزرگتر در ساخت سامانه ترمو الکتریکی استفاده نمود. در جدول 3 جفت ساختارهای نوع n و p که امکان تشکیل سامانه ترموالکتریکی را دارند، آمده است.

انتخاب جفت ساختارها در سامانه ترموالکتریکی (جدول 3) که بر اساس مقادیر ضریب سیبک (جدول 2)، صورت گرفته است، با معیار فاکتور شایستگی مطابقت دارند.

فاکتور شایستگی ساختارها با معادله 5 محاسبه و نتایج در جدول 4 و نمودار 2 داده شده است. نمودار 2 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 همه دماها، بزرگترین فاکتور شایستگی مربوط به $C_{19}Ge_1$ در گستره 0/58 تا 1/78 است. نیز در همه دماها، بین ساختارهای $C_{20-n}Si_n$ بزرگترین فاکتور Z در $C_{17}Si_3$ در گستره عددی 1/30 تا 3/12 به‌دست آمده است. به‌ازای 3 و 1 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 درباره

adaptive series $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, *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 $\text{M}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}_5$ (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 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, *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 $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe})_{2(100-x)}$ thermoelectric materials, *Nanotechnology* **19** (2008) 245707.

[DOI: 10.1088/0957-4484/19/24/245707](https://doi.org/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/jrmbms.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>

در دمای 278 K و با مقدار 1/78 و در بین ساختارهای $\text{C}_{20-n}\text{Si}_n$ برای C_{17}Si_3 در دمای 400K با مقدار 1/03 نتیجه شده است. از ساختارهای $\text{C}_{20-n}\text{Ge}_n$ تعداد $n=1,2,5$ از نیم‌رسانای نوع n و نوع p و از ساختارهای $\text{C}_{20-n}\text{Si}_n$ تعداد $n=1,3$ و $n=3$ به ترتیب به عنوان 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](https://doi.org/10.22060/MEJ.2013.8)

[2] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials, *Science* **272** (1996) 5266-5269. <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 $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}\text{S}$, *Physical Review B* **55** (1997) 1476-1479. <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 $\text{Na}(x)\text{Co}_2\text{O}_4$, *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

- [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/jrmb.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
- [13] Y. Lei, H. Zhou, Structure and thermoelectric performance of Ti-filled and Te-doped skutterudite $\text{Ti}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ 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.

- [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. Usono, H. Fujiu, S. Kumagai, Y. Shinohara, Thermoelectric Properties of *p*-Type $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$ 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 Diketopyrrolopyrrole 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 $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ (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 orthorhombic phase, *Journal of Research on Many-body Systems* **7** (2017)145-152. <https://dx.doi.org/10.22055/jrmbms.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.A6* (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/jrmb.2017.13328>

[43] S.M. Sze, Kwok K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons, (2007).

DOI: [10.1002/0470068329](https://doi.org/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/jrmb.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>