

Theoretical investigation of structural and thermoelectric properties of Ag_2SiS_3 chalcogenide compound

Maryam Azizi¹, *Hamdollah Salehi²

1- Ph.D, Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

2- Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Citation: Azizi M, Salehi H. Theoretical investigation of structural and thermoelectric properties of Ag_2SiS_3 chalcogenide compound, Metallurgical Engineering, 2025; 27(4): 236-246 <https://doi.org/10.22076/me.2025.2018726.1396>

 <https://doi.org/10.22076/me.2025.2018726.1396>

ABSTRACT

Due to the increasing interest in the thermoelectric properties of materials and finding new materials that have thermoelectric applications, In this work, the structural and thermoelectric properties of Ag_2SiS_3 compounds with monoclinic crystal structures have been investigated using density functional theory in the LDA approximation with the quasi-potential method. In the investigation of the band structure, the value of the band gap was obtained in the approximation of LDA=1.21 eV, LDA+U=1.42 eV and HSE=2.26 eV electron volts, which is in good agreement with the work of others and has an indirect band gap between the Γ and E dots. The thermoelectric properties of the Ag_2SiS_3 compound were also investigated, and the value of the figure of merit $ZT=1$ was obtained from the measured results. It was found that the application of Hubbard and the HSE hybrid function did not have a significant effect on the value of the figure of merit, but it affected other compound properties such as thermal conductivity and electrical conductivity. The Ag_2SiS_3 compound is a suitable compound for thermoelectric applications.

Keywords: DFT, Chalcogenide, thermal conductivity, electrical conductivity, seebeck coefficient, figure of merit.

Received: December 25, 2023 | Accepted: September 26, 2025

■ ■
*Corresponding Author:

hamdollah salehi, PhD

Address: Department of physics, faculty of science, shahid chamran university of ahvaz, ahvaz, iran

Tel: +98 (91) 66182239

E-mail: salehi_h@scu.ac.ir

بررسی نظری خواص ساختاری و ترموالکتریکی ترکیب کلکوژنیدی Ag_2SiS_3

مریم عزیزی^۱، *حمداالله صالحی^۲

۱- دکتری، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲- استاد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده

با توجه به علاقه روز افزون به خواص ترموالکتریکی مواد و یافتن مواد جدیدی که دارای کاربرد ترموالکتریک می‌باشند در این کار به بررسی خواص ساختاری و ترموالکتریکی ترکیب Ag_2SiS_3 با ساختار کریستالی مونوکلینیک با استفاده از نظریه تابعی چگالی در تقریب LDA با روش شبه پتانسیل پرداخته شده است که در بررسی ساختار نواری مقدار گاف نواری در تقریب LDA=1.21 eV, LDA+U= 1.42 eV, HSE= 2.26 eV به دست آمد که دارای تطبیق خوبی با کار دیگران است و دارای گاف نواری غیرمستقیم بین دو نقطه E و T می‌باشد. همچنین به بررسی خواص ترموالکتریکی ترکیب Ag_2SiS_3 پرداخته شد که مقدار ضریب عملکرد $ZT=1$ به دست آمده است که از نتایج اندازه‌گیری شده، مشخص شد که اعمال هابارد و تابع هیبریدی HSE تأثیری که بتوان در نظر گرفت را بر مقدار ضریب عملکرد نداشته است، اما بر دیگر خواص ترکیب مانند رسانندگی حرارتی و رسانندگی الکتریکی تأثیر گذار بوده و ترکیب Ag_2SiS_3 یک ترکیب مناسب برای کاربردهای ترموالکتریکی است.

واژه‌های کلیدی: DFT، کلکوژنید، رسانندگی حرارتی، رسانندگی گرمایی، ضریب سیبک، ضریب عملکرد.

دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۰۴ | پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۰۴

۱. مقدمه

امروزه استفاده بیش از حد از مشتقات نفتی که دارای اثرات مخرب زیست محیطی هستند، باعث نگرانی بسیاری در جامعه جهانی شده است. استفاده از سوخت‌های فسیلی و افزایش گرمایش جهانی، جامعه جهانی را به سمت استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر سوق داده است. در میان منابع تجدیدپذیر سلول‌های فوتوولتاییک از قابل اعتمادترین آن‌ها است. یکی از عوامل آلوده‌کننده محیط زیست اتلاف انرژی به صورت گرما می‌باشد، می‌توان راه‌حل کاهش این نوع آلودگی را استفاده بهینه از گرمای اتلافی دانست، به این صورت که توسط دستگاه‌های ترموالکتریک گرمای تلف شده به انرژی الکتریسیته تبدیل شود. فناوری جدید و نوین دیگر فوتوولتاییک است که

انرژی خورشیدی را به الکتریسیته تبدیل می‌کند و باعث می‌شود که بدون آثار مخرب بر روی محیط زیست، انرژی الکتریکی، از در دسترس‌ترین، پایدارترین و ارزان‌ترین منبع انرژی یعنی خورشید تولید شود. تاکنون ترکیبات AgSbTe_2 ، Mg_2Te ، Bi_2Te_3 ، PbTe برای عملکردهای ترموالکتریکی استفاده شدند (۱-۴)، از محدودیت‌های این ترکیبات برای استفاده در وسایل ترموالکتریک این است که از عناصر سمی یا عناصر با فراوانی کمتر تشکیل شده‌اند. برای دسترسی بیشتر به فناوری ترموالکتریک، باید به دنبال ترکیبات نوظهوری بود که از عناصر فراوان و کم هزینه تشکیل شده باشند. محققان به دلیل کاربردهای متمایز مواد نیمرسانا در پیشرفت‌های نوری، فوتوولتاییک و ترموالکتریک به دنبال مواد

* نویسنده مسئول:

دکتر حمداالله صالحی

نشانی: دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تلفن: ۶۶۱۸۲۲۳۹ (۹۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: salehi_h@scu.ac.ir

۲. روش تحقیق

در کار حاضر تمامی محاسبات با استفاده از نظریه تابعی چگالی^۲ (DFT) در بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است (۳۰). در این کد، معادلات کوهن - شم خودسازگار با استفاده از روش امواج تخت (بهیود یافته) برای بسط توابع موج الکترون ظرفیت، حل می‌شوند. به‌منظور در نظر گرفتن تابعی تبادلی - همبستگی (XC) از تقریب چگالی موضعی (LDA) و شبه‌پتانسیل بار پایسته استفاده می‌شود. تابعی LDA یک فرمالیسم غیر تجربی می‌باشد که به‌خوبی حل‌کننده طیف وسیعی از سامانه‌های بسذرهایی است. از آن‌جا که ویژگی‌های مواد به شدت به خصوصیات الکترونی آن‌ها وابسته است، به‌طوری که تفاوت اندکی در ساختار الکترونی مواد باعث ایجاد تغییرات بزرگی در این ویژگی‌ها می‌گردد، بنابراین در این کار برای مطالعه خواص فیزیکی ترکیب Ag_2SiS_3 از تقریب LDA+U و تابع هیبریدی HSE استفاده می‌شود. برای محاسبه ساختار نواری و چگالی حالت‌ها به شبکه مترامی از نقاط K که بطور یکنواخت در منطقه بریلوئن توزیع شده باشد، نیاز است. ادغام منطقه بریلوئن بالک با استفاده از مش‌بندی مونخوست - پک با $6 \times 6 \times 6$ نقطه K با تقارن بالا در اولین منطقه بریلوئن با مسیر پر تقارن (Z-T-Y-A-B-D-E-C)، برای انجام محاسبات ساختاری نواری انتخاب شده است. پس از انجام تست‌های همگرایی کافی، انرژی قطع تابع موج ۵۵ Ry، برای حل بسط تابع موج تخت انتخاب شد. برای اینکه در ترکیب Ag_2SiS_3 به حداقل انرژی که انرژی حالت پایه می‌باشد، دست بیاییم، به واهلش کردن دقیق موقعیت‌های اتمی تا نیروهای کمتر از 10^{-3} Ry/a.u. پرداخته شد. از پیکربندی‌های اتمی برای تولید شبه‌پتانسیل بار پایسته $1s^2/2s^2$: Si ; Ag: $1s^2/2s^2 2p^6/3s^2 3p^6 3d^{10}/4s^2 4p^6 4d^{10}/5s^1$ $2p^6/3s^2 3p^2$; S: $1s^2/2s^2 2p^6/3s^2 3p^4$ استفاده شده است، این ترکیب دارای ساختار کریستالی مونوکلینیک با گروه فضایی P_{21}/C با ثابت شبکه $a \neq b \neq c$ و $\beta \neq 90^\circ$ می‌باشد، که پس از انجام بهینه‌سازی‌ها مقادیر ثابت شبکه در جدول (۱) آورده شد. شکل (۱) نشان دهنده سلول واحد ترکیب Ag_2SiS_3 است.

پس از انجام بهینه‌سازی‌ها برای پیدا کردن خواص ترموالکتریکی از کد بولتزترپ^۴ استفاده شد. برای مطالعه و بررسی ویژگی‌های ترابرد الکترونی به یک مدل میکروسکوپی از فرایند ترابرد مورد نیاز است، از نظریه ترابرد بولتزمن برای توسعه یک مدل میکروسکوپی با استفاده از کمیت‌های ماکروسکوپی مثل ضریب رسانندگی استفاده می‌شود (۳۲). از کد بولتزترپ برای محاسبه ویژگی‌های ترموالکتریکی از قبیل رسانندگی الکتریکی، رسانندگی گرمایی و ضریب سبک استفاده می‌شود. این کد بر پایه نظریه نیمه کلاسیک بولتزمن با تقریب زمان واهلش ثابت است (۳۳)، تانسور ضرایب ترابرد رسانندگی الکتریکی، ضریب سبک و رسانندگی گرمایی ناشی از

کلکوژنید نیمرسانا برای استفاده از آن‌ها در وسایل کاربردی هستند. تاکنون فناوری‌هایی که امکان برداشت از منابع پراکنده انرژی را فراهم کردند، فوتوولتاییک، ترموالکتریکی و پیزوالکتریکی بوده‌اند که توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. کلکوژنیدها ترکیبات شیمیایی هستند که از ترکیب حداقل یک آنیون کلکوژن (عناصر گروه ۱۶ جدول تناوبی) و حداقل یک عنصر الکتروشیمیایی دیگر تشکیل شده‌اند (۵). ترکیبات کلکوژنید دارای کاربردهای وسیعی از جمله ارتباطات از راه دور، حسگرهای یونی، حسگرهای شیمیایی، آشکارسازهای نوری و رایانه هستند (۶)، همچنین به دلیل دارا بودن عملکرد عالی برای کاربردهای فوتوکاتالیستی، فوتولومینسانس، مغناطیسی، اپتیک غیرخطی، عایق‌های توپولوژیکی و واکنش نوری بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (۷، ۸). تعداد زیادی از کلکوژنیدها جزء مواد نیمرسانا هستند که به‌صورت کلکوژنیدهای تکی، دوتایی، سه‌تایی و چهارتایی دسته‌بندی می‌شوند (۹-۱۳). رسانایی در مواد نیمرسانا می‌تواند با تغییر دما، وجود ناخالصی و تحریک نوری تغییر کند، این تنوع در خصوصیات الکتریکی باعث انتخاب این مواد برای بررسی در دستگاه‌های الکترونیکی می‌شود. نیمرساناهای برپایه ژرمانیوم در ابتدا به‌طور گسترده‌ای برای ترانزیستورها و دیودها استفاده می‌شد، در حال حاضر از سیلیکون در ترانزیستورها، یکسوکننده‌ها و مدارهای مجتمع استفاده می‌شود. مهم‌ترین وجه تمایز میان نیمرساناها، فلزات و عایق‌ها، گاف نواری انرژی می‌باشد، این پارامتر تعیین‌کننده میزان طول موج نوری است که توسط نیمرسانا جذب یا ساطع می‌شود.

از میان کلکوژنیدهای نیمرسانا، در این پژوهش به بررسی ترکیب کلکوژنیدی Ag_2SiS_3 با فرمول شیمیایی کلی $(VI=S, IV=Se, Te, Ag, Cu, I, IV=Si, Ge, Sn)$ ، به‌منظور بررسی خواص ساختاری و ترموالکتریکی پرداخته می‌شود (۱۴)، که با تغییر ترکیب شیمیایی با جایگزینی آنیون و کاتیون‌ها، مواد نامتقارن با خواص قابل کنترل تشکیل می‌شوند، این ترکیب جزء ترکیبات سه‌تایی کلکوژنیدی است. تاکنون ترکیبات کلکوژنیدی سه‌تایی فراوانی مانند $X=Si, CuXY_2$ ($X= Sb, Bi; Y=S, Se, Ge, Sn, Y=S, Se$) Cu_2XY_3 ($X=S, Se, Te, Ag, SnX_3$) ($X=Se, Te, Sn_2SiS_4$) شناخته شده‌اند (۱۵-۲۸). مطالعات روی ترکیب Ag_2SiS_3 که با استفاده از نرم‌افزار کستپ^۱ و در چارچوب نظریه تابعی چگالی انجام شد، نشان می‌دهد که این ترکیب دارای پتانسیل برای کاربرد در سلول خورشیدی، فوتوولتاییک، فوتوکاتالیستی و فوتوالکتریکی می‌باشند (۱۴، ۲۹).

باتوجه به کاربردهای ترکیبات کلکوژنیدی در این پژوهش به بررسی خواص ساختاری و ترموالکتریکی ترکیب کلکوژنید Ag_2SiS_3 با استفاده از نظریه تابعی چگالی در بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو^۲ پرداخته می‌شود تا کنون هیچگونه بررسی بر روی خواص ترموالکتریکی این ترکیب انجام نشده است.

1 CASTEP
2 Quantum Espresso
3 Density Functional Theory
4 BoltzTrap

۳. نتایج و بحث

ساختار نواری

ساختار نواری نقش بسیار مهمی در درک خواص فیزیکی مواد مانند تخمین طیف جذب، توزیع چگالی بار، تحرک پذیری الکترون و حفره در مواد و کاربردهای فوتوولتاییک آن دارد (۳۵). توانایی طبقه‌بندی مواد مانند فلز، نیم‌فلز، عایق و نیم‌رسانا بودن آن‌ها، مستلزم درک ساختار نوار الکترونی است. ساختار نواری، توصیف‌کننده بازه‌های انرژی نوارهای مجاز و گاف نواری است و با رسم ویژه مقادیر الکترون‌ها برحسب بردارهای موج در منطقه بریلوئن کاهش‌یافته، $\epsilon_n(k)$ نوارهای انرژی به دست می‌آیند. برای محاسبه ساختار نواری ترکیب موردنظر در حالت انبوه از تقریب LDA با استفاده از شبه‌پتانسیل بار پایسته، تابع هیبریدی HSE و اعمال هابارد LDA+U استفاده شده است. یک مش‌بندی ویژه در منطقه بریلوئن کاهش‌یافته، در مسیر پر تقارن (Z- Γ -Y-A-B-D-E-C) در منطقه اول بریلوئن انتخاب شده است. در این کار ساختار نواری ترکیب Ag_2SiS_3 در فاز مونوکلینیک مورد بررسی قرار گرفت که بین دو نقطه Γ

سهم الکترون‌ها به ترتیب از روابط زیر به دست می‌آیند (۳۴):

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[-\frac{\partial f_0(T, \epsilon, \mu)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon. \quad (1)$$

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)(\epsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_0(T, \epsilon, \mu)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (2)$$

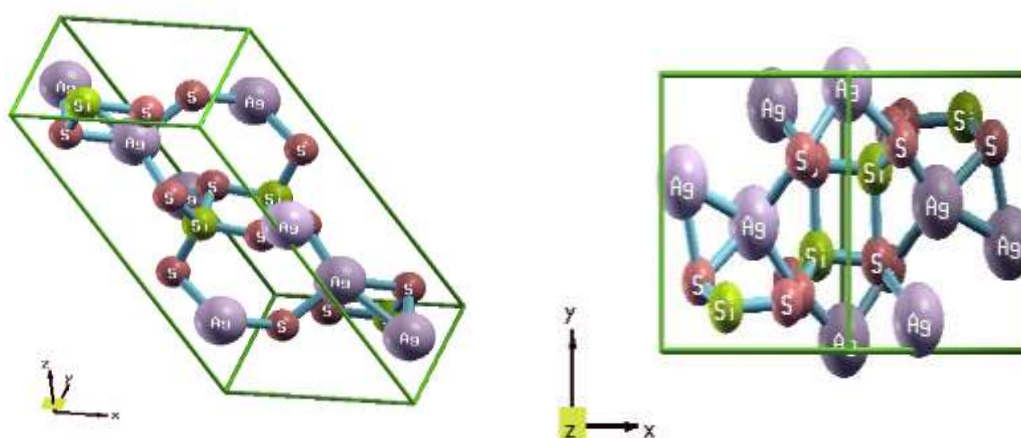
$$\kappa_{el, \alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)(\epsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_0(T, \epsilon, \mu)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (3)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} e^2 \tau_{i,k} v_{\alpha}(i, \vec{k}) v_{\beta}(i, \vec{k}) \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_{i,k})}{\delta \epsilon}. \quad (4)$$

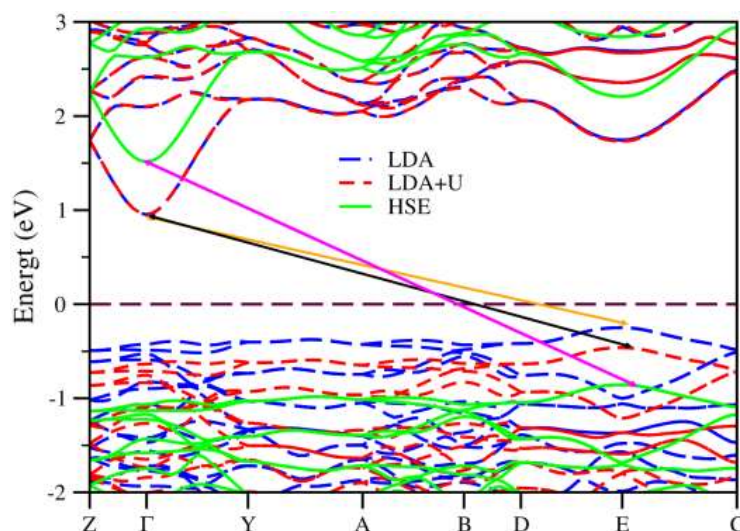
که α و β اندیس‌های تانسور، e بار الکترون، Ω حجم سلول واحد، τ زمان واهلش و $v_{\alpha}(i, \vec{k})$ یک مولفه سرعت گروه می‌باشد.

جدول ۱: مقادیر بهینه‌سازی شده ترکیب Ag_2SiS_3 در تقریب LDA، LDA+U و HSE

پارامترهای شبکه	LDA	LDA+U	HSE	کار دیگران (۱۴، ۳۱)
$a(\text{\AA})$	۶،۵۷۷	۶،۵۵۲	۶،۵۱۵	۶،۶۷۱
درصد خطا	۱،۴۱	۱،۷۹	۲،۳۳	—
$b(\text{\AA})$	۶،۵۲۶۳	۶،۵۴۹۵	۶،۳۶۲	۶،۶۵۶۷
درصد خطا	۱،۹۵۹	۱،۶۱	۴،۴۲	—
$c(\text{\AA})$	۱۳،۲۶۲۴	۱۳،۱۷۸۶	۱۳،۱۶۵۷۸	۱۳،۱۷۴۸
درصد خطا	۰،۶۶۵	۰،۰۲	۰،۹۰۲	—
β	۱۱۸،۶۸۰۹	۱۱۸،۱۰۴۰۴	۱۱۸،۶۸۰۹	۱۱۸،۶۵۸
درصد خطا	۰،۰۱۹۲	۰،۴۶۷	۰،۰۱۹۲	—



شکل ۱: سلول واحد ترکیب Ag_2SiS_3 .



شکل ۲: ساختار نواری ترکیب Ag_2SiS_3 در تقریب LDA، LDA+U و HSE.

جدول ۲: مقادیر گاف نواری ترکیب Ag_2SiS_3 در تقریب LDA، LDA+U و HSE

تقریب	گاف نواری	کار دیگران (۳۶، ۳۱، ۱۴)	درصد خطا
LDA	۱٫۲۱	۱٫۴۲	۱۴٫۷۸
LDA+U	۱٫۴۲	۱٫۴۲	۰
HSE	۲٫۳۷	۲٫۵۵	۷

آن‌ها می‌توانند بعنوان ماده ترموالکتریک در نظر گرفته شوند. مقدار ضریب عملکرد (بهره) برای اینکه یک ماده ترموالکتریک باشد باید بزرگتر از $0.5 < ZT$ باشد. مواد ترموالکتریک را به سه گروه دمایی کم، متوسط و زیاد دسته‌بندی می‌کنند که مواد با دمای پایین تا ۴۵۰ کلوین، مواد با دمای متوسط بین ۴۵۰ تا ۸۵۰ کلوین و مواد با دمای بالا تا دمای ۱۳۰۰ کلوین هستند. این مطالعه بر روی مواد ترموالکتریک با دمای پایین و متوسط برای تولید انرژی پاک بادوام و پایدار متمرکز می‌باشد (۳۷). عوامل موثر بر خواص ترموالکتریک در مواد مقدار گاف نواری، میزان هدایت حرارتی مواد، جفت‌شدگی الکترون - حفره، جفت‌شدگی الکترون - فونون، وجود ناخالصی و نقص در مواد می‌باشد (۳۸).

خواص انتقالی الکترونی براساس ساختار نواری بوده و از نظریه انتقالی نیمه‌کلاسیک بولتزمن و نظریه نواری جامد صلب استفاده می‌کند که در کد بولتزترپ اعمال شده‌اند و محاسبه می‌شوند. بهترین مواد ترموالکتریک دارای نرخ رسانندگی الکتریکی به رسانندگی حرارتی بزرگ می‌باشند که موجب افزایش بازده دستگاه می‌شود. ترکیبات ترموالکتریک برای کاربرد در دستگاه‌های انرژی تجدیدپذیر بسیار مهم‌اند، زیرا انرژی گرمایی در بسیاری از دستگاه‌های تولید و مصرف انرژی از دست می‌رود.

و نقطه E دارای گاف نواری بوده که حداکثر نوار ظرفیت در نقطه E و حداقل نوار رسانش در نقطه Γ است. و بنابراین در هر ۳ روش استفاده شده دارای گاف نواری غیرمستقیم در نقطه E- Γ می‌باشد که ساختار کلی نوارهای انرژی در LDA، LDA+U و HSE یکسان بوده فقط در مقدار گاف نواری با هم اختلاف داشته که با پژوهش‌های پیشین مطابقت دارند (۳۶، ۱۴). همانطور که از شکل (۲) مشاهده می‌شود میزان اختلاف در تقریب LDA+U با استفاده از روش شبه‌پتانسیل نسبت به کار دیگران کمتر است و بیشترین مقدار گاف نواری مربوط به تابع هیبریدی HSE می‌باشد که با کار دیگران همخوانی دارد (۳۶، ۱۴). در جدول (۲) مقادیر گاف نواری برای این ترکیب در تقریب‌های مختلف LDA، LDA+U، HSE آورده شده است.

ویژگی‌های ترموالکتریکی

با توجه به اهمیت فراوان خواص ترموالکتریک مواد، در این بخش به بررسی خواص ترموالکتریکی ترکیب Ag_2SiS_3 پرداخته می‌شود که شامل ضریب سیبک، رسانندگی الکتریکی در زمان واهلش^۵، رسانندگی حرارتی در زمان واهلش، ضریب شایستگی و عامل توان PF^۶ است. اثرات ترموالکتریک در اکثر مواد رسانا مشاهده می‌شود اما با توجه به مقدار ضریب عملکرد^۷ (ZT)،

5 Relaxation time
6 Power Factor
7 Figure of merit

گفت به دلیل کاهش چگالی حامل بار در HSE به دلیل گاف نواری بزرگتر می‌باشد که در واقع هر چه گاف نواری بزرگتر باشد چگالی حالت‌های الکترونی $g(\epsilon)$ در نزدیکی سطح فرمی کاهش می‌یابد که منجر به کاهش چگالی حامل بار n طبق رابطه زیر می‌شود:

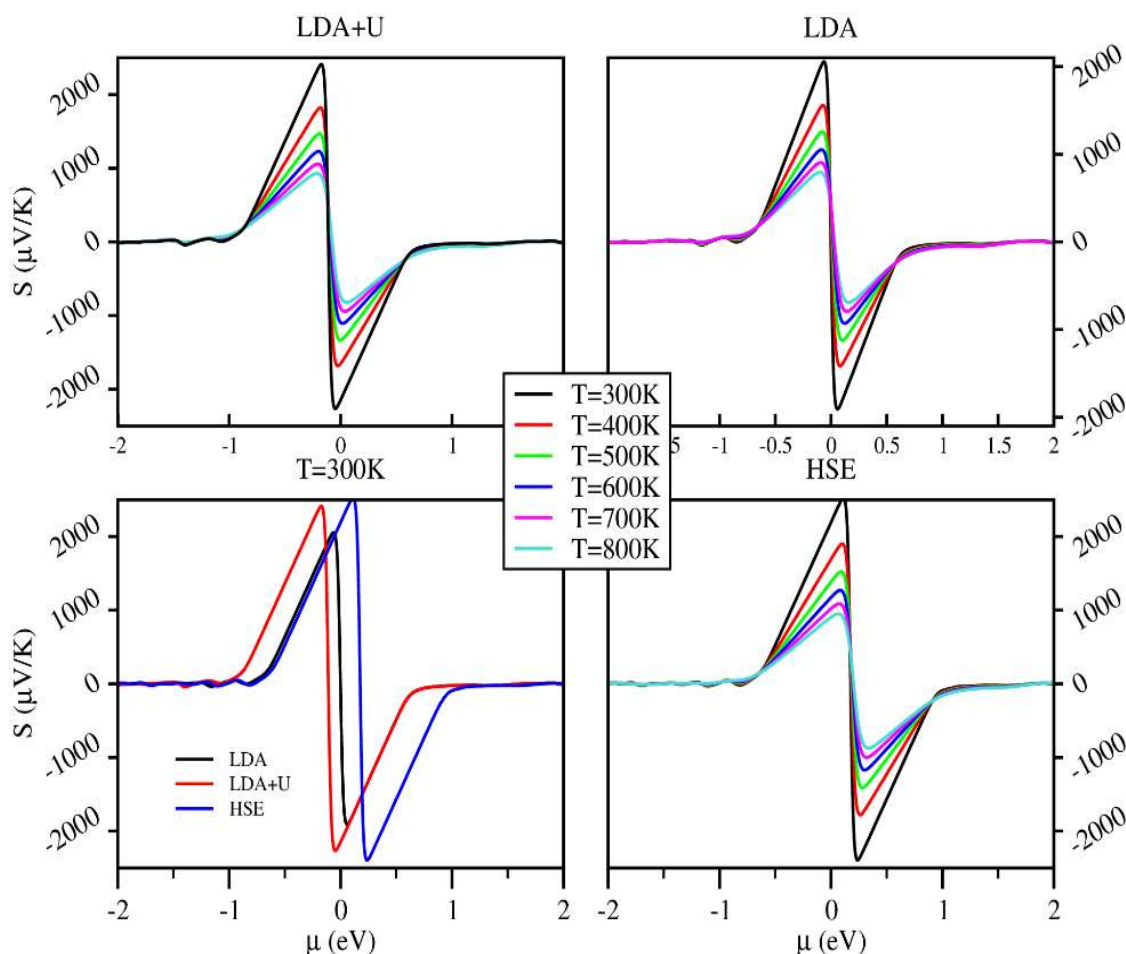
$$n = \int \frac{g(\epsilon)d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/KT} + 1} \quad (5)$$

کاهش چگالی حامل بار در مواد نیم‌رسانا به دلیل رابطه عکسی که با ضریب سیبک دارد باعث افزایش ضریب سیبک با افزایش گاف نواری می‌شود، همچنین از شکل (۳) برای سایر دماها نیز چنین نتیجه‌ای مشهود است که طبق رابطه

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (6)$$

که m^* جرم موثر، k_B ثابت بولتزمن، T دما و n چگالی حامل‌ها می‌باشند، ضریب سیبک ارتباط مستقیم با T و رابطه معکوس با چگالی حامل‌ها دارد که چگالی حامل‌ها با افزایش دما افزایش می‌یابد. پس افزایش چگالی حامل‌ها تاثیر بیشتری بر کاهش ضریب سیبک نسبت به افزایش دما دارد.

اساسی‌ترین پارامتر برای درک پاسخ یک ماده به شیب دمای اعمال شده، ضریب سیبک ($S = \Delta V / \Delta T$) می‌باشد، ضریب سیبک برای الکترون‌ها دارای علامت منفی و برای حفره‌ها دارای علامت مثبت است. در شکل (۳) ضریب سیبک برحسب دماهای مختلف (۳۰۰ تا ۸۰۰ درجه کلوین) رسم شده و انرژی فرمی بر صفر منطبق شده است. ضریب سیبک زیر سطح فرمی مربوط به حامل‌های بار حفره و مقدار آن مثبت و ضریب سیبک بالای سطح فرمی مربوط به حامل‌های بار الکترون و مقدار آن منفی می‌باشد. همانطور که شکل (۳) نشان می‌دهد ضریب سیبک برای دو حامل بار الکترون و حفره، با افزایش دما کاهش می‌یابد. بیشترین مقدار ضریب سیبک در دمای اتاق (۳۰۰K) برای تقریب LDA+U، LDA و تابع هیبریدی HSE به ترتیب برابر با $76,2053 (\mu V/K)$ ، $97,2409 (\mu V/K)$ و $7993,2520 (\mu V/K)$ مشاهده می‌شود که مربوط به حامل بار حفره و برای حامل بار الکترون در دمای اتاق برای تقریب‌های LDA+U، LDA و تابع هیبریدی HSE به ترتیب برابر $-83,2391 (\mu V/K)$ ، $-401,2264 (\mu V/K)$ و $-1595,1907 (\mu V/K)$ می‌باشد، که در هر ۳ اندازه‌گیری میزان ضریب سیبک برای حامل بار الکترون از حفره، کمتر و مقدار ضریب سیبک در تابع هیبریدی HSE از LDA و LDA+U بیشتر است، که می‌توان



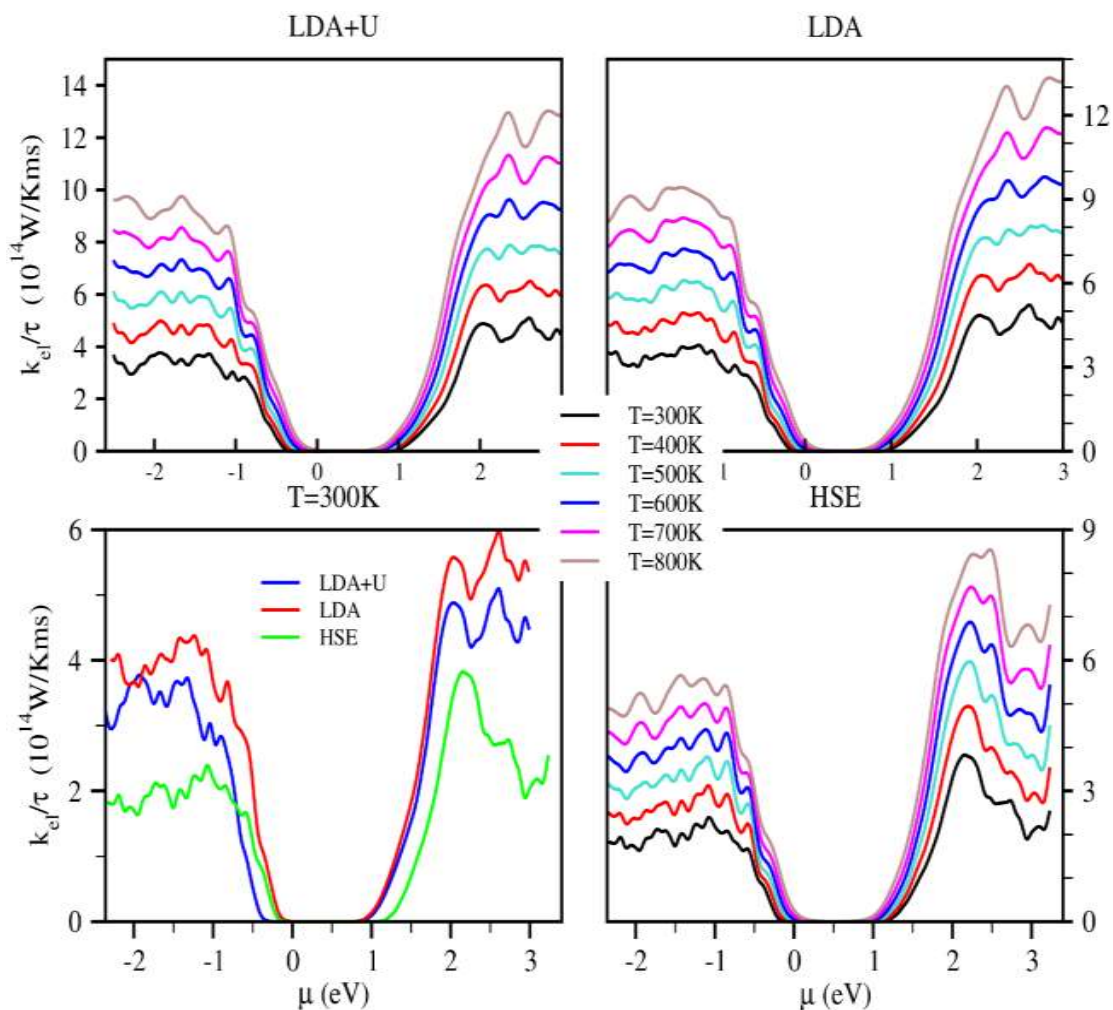
شکل ۳: نمودار ضریب سیبک در دمای ۳۰۰-۸۰۰ کلوین.

الکتریکی وابسته به زمان واهلش هستند، اما ضریب سیبک به زمان واهلش وابستگی ندارد.

شکل (۴) نمودار رسانندگی حرارتی در واحد زمان واهلش برحسب انرژی پتانسیل شیمیایی برای ترکیب Ag_2SiS_3 را نشان می‌دهد که رسانندگی گرمایی توسط معادله $k_{el} = L\sigma T$ (ثابت لورنتس) بیان می‌شود که بیان کننده این موضوع است که رسانندگی گرمایی ناشی از الکترون‌ها با رسانندگی الکتریکی متناسب می‌باشد. همانطور که از شکل (۴) مشخص است رسانندگی حرارتی با افزایش دما افزایش می‌یابد و در دماهای پایین سهم الکترون‌ها در رسانندگی حرارتی ناچیز و بیشترین سهم مربوط به ارتعاشات شبکه می‌باشد و با افزایش دما سهم ارتعاشات شبکه کم می‌شود، و سهم عمده مربوط به الکترون‌ها می‌باشد. همانطور که انتظار می‌رود با افزایش دما تا دمای ۸۰۰ کلوین نیز رسانندگی حرارتی بیشتر می‌شود که شکل (۴) رسانندگی حرارتی در زمان واهلش را در تقریب $\text{LDA} + \text{U}$ و تابع هیبریدی HSE نشان می‌دهد که

کمیت‌های مهم دیگر که در این مطالعه بررسی می‌شود رسانندگی حرارتی و رسانندگی الکتریکی است. رسانندگی حرارتی توانایی یک ماده را در رسانش گرمایی نشان می‌دهد، و توسط فونون‌ها و حامل‌های بار تعیین 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 فقط شامل سهم شبکه باشد، به این معنی که فونون ناشی از ارتعاشات شبکه نقش عمده را در رسانندگی گرمایی ایفا می‌کند. با افزایش دما تعداد الکترون‌های برانگیخته بیشتر می‌شود و منجر به رسانندگی گرمایی الکترونی می‌شود.

رسانندگی الکتریکی ناشی از حضور الکترون‌ها و حفره‌ها است، که در فلزات سهم عمده در رسانندگی الکتریکی متعلق به الکترون‌ها بوده، اما در نیم‌رساناها هر دو حامل بار الکترون و حفره در رسانندگی الکتریکی سهم دارند. در محاسبات تراپردی بولتزمن، در تقریب زمان واهلش رسانندگی حرارتی و رسانندگی

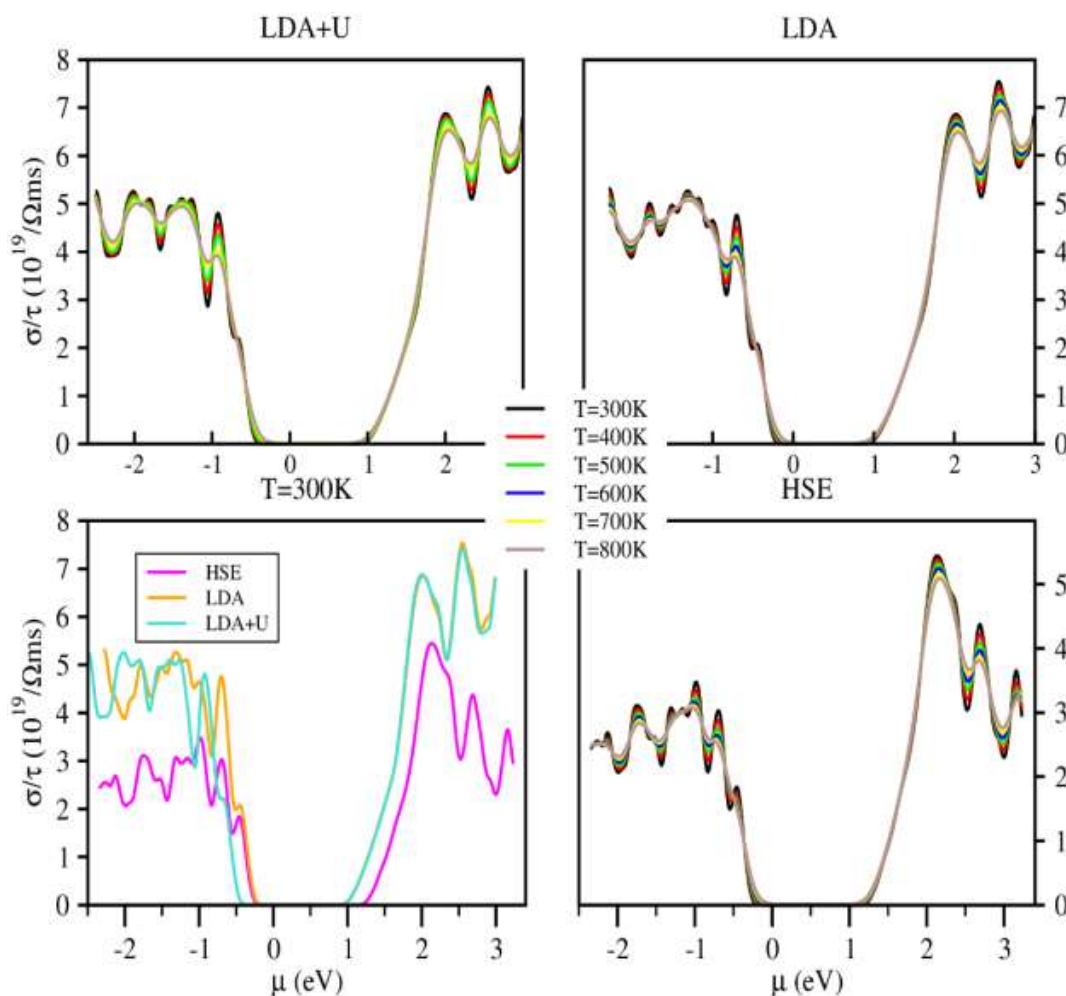


شکل ۴: نمودار رسانندگی حرارتی در واحد زمان واهلش در بازه دمایی ۳۰۰-۸۰۰ کلوین.

برحسب انرژی پتانسیل شیمیایی در دماهای ۸۰۰-۳۰۰ کلوین آورده شد، همانطور که از شکل (۵) مشخص میشود تغییرات رسانندگی الکتریکی نسبت به دما کمتر می باشد که می توان این تغییرات اندک را از رابطه کلاسیکی $\sigma = ne\mu$ نشان داد که مشخص کننده این است که رسانندگی الکتریکی به طور مستقیم با چگالی حامل ها و تحرک پذیری μ رابطه مستقیمی دارد، با افزایش دما چگالی حامل ها افزایش و تحرک پذیری کاهش می یابد که اثر یکدیگر را تحت تأثیر دما از بین می برند. از شکل (۵) مشخص شد هر جا که میزان حامل های بار بیشتر باشد رسانندگی الکتریکی نیز بیشتر و رسانندگی الکتریکی مربوط به الکترون ها از حفره ها بیشتر است که نشان دهنده غلظت حامل بار بیشتر در نوار رسانش نسبت به نوار ظرفیت می باشد. بیشینه رسانندگی الکتریکی برای LDA+U و تابع هیبریدی HSE می باشد. آستانه رسانندگی الکتریکی برای حفره در انرژی ۰٫۱۵- الکترون ولت، ۰٫۳۸- الکترون ولت و ۰٫۲۰۳- الکترون ولت به ترتیب در تقریب LDA+U، LDA و تابع هیبریدی HSE می باشد و برای حامل بار الکترون در انرژی ۰٫۹۱۸۵ الکترون ولت، ۰٫۹۵۳۳ الکترون ولت و ۱٫۲۱ الکترون ولت به ترتیب مربوط به تقریب LDA+U، LDA و تابع هیبریدی HSE می باشد.

بیشترین مقدار رسانندگی حرارتی برحسب زمان واهلش در دمای ۸۰۰ کلوین برای حامل های بار حفره ($W/Kms \cdot 10^{14}$) ۷۵٫۹، ($W/Kms \cdot 10^{14}$) ۴۲۵۶٫۹ و ($W/Kms \cdot 10^{14}$) ۶۵۵۶٫۵ به ترتیب در تقریب LDA+U، LDA و تابع هیبریدی HSE و در حامل های بار الکترون ($W/Kms \cdot 10^{14}$) ۲۴٫۱۳۰، ($W/Kms \cdot 10^{14}$) ۳۳۴۸٫۱۳ و ($W/Kms \cdot 10^{14}$) ۵۴۱۵٫۸ به ترتیب برای تقریب LDA+U، LDA و تابع هیبریدی HSE می باشد، که در نمودار مشخص می گردد که با افزایش دما هم رسانندگی گرمایی مربوط به حامل های حفره و هم حامل های الکترون همزمان افزایش می یابد. همچنین مشاهده می شود که هر چه مقدار گاف نواری بزرگتر باشد مقدار رسانندگی حرارتی کمتر می باشد که در شکل (۴) مقایسه بین تقریب LDA+U، LDA و تابع هیبریدی HSE در دمای اتاق آورده شد و نشان می دهد که هر چه گاف نواری بزرگتر باشد میزان رسانندگی کمتر می شود زیرا برای انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش نیاز به انرژی بیشتری می باشد که گاف نواری بزرگتر باعث کاهش میزان این انتقال می شود.

در شکل (۵) نمودار رسانندگی الکتریکی در واحد زمان واهلش

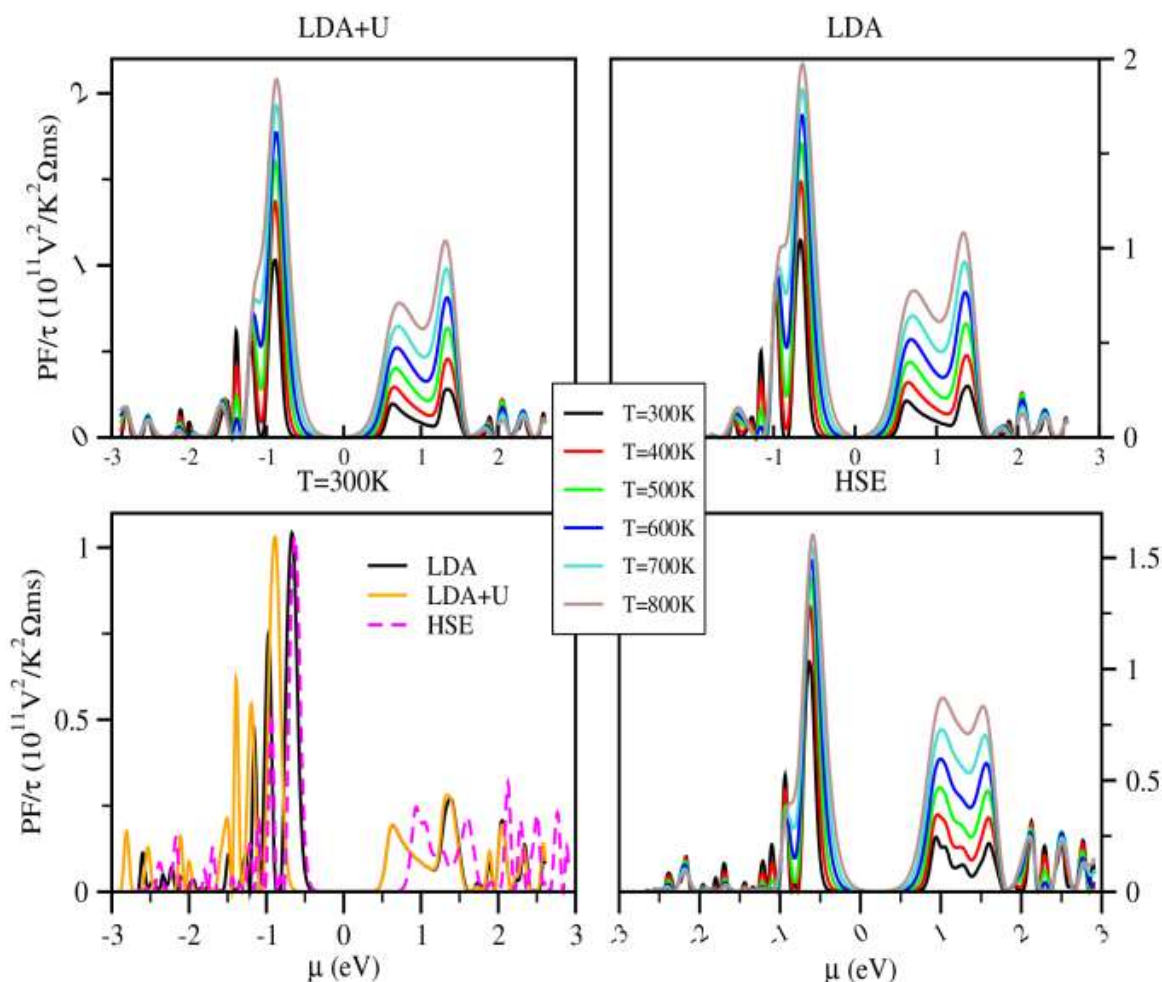


شکل ۵: نمودار رسانندگی الکتریکی در واحد زمان واهلش در بازه دمای ۸۰۰-۳۰۰ کلوین.

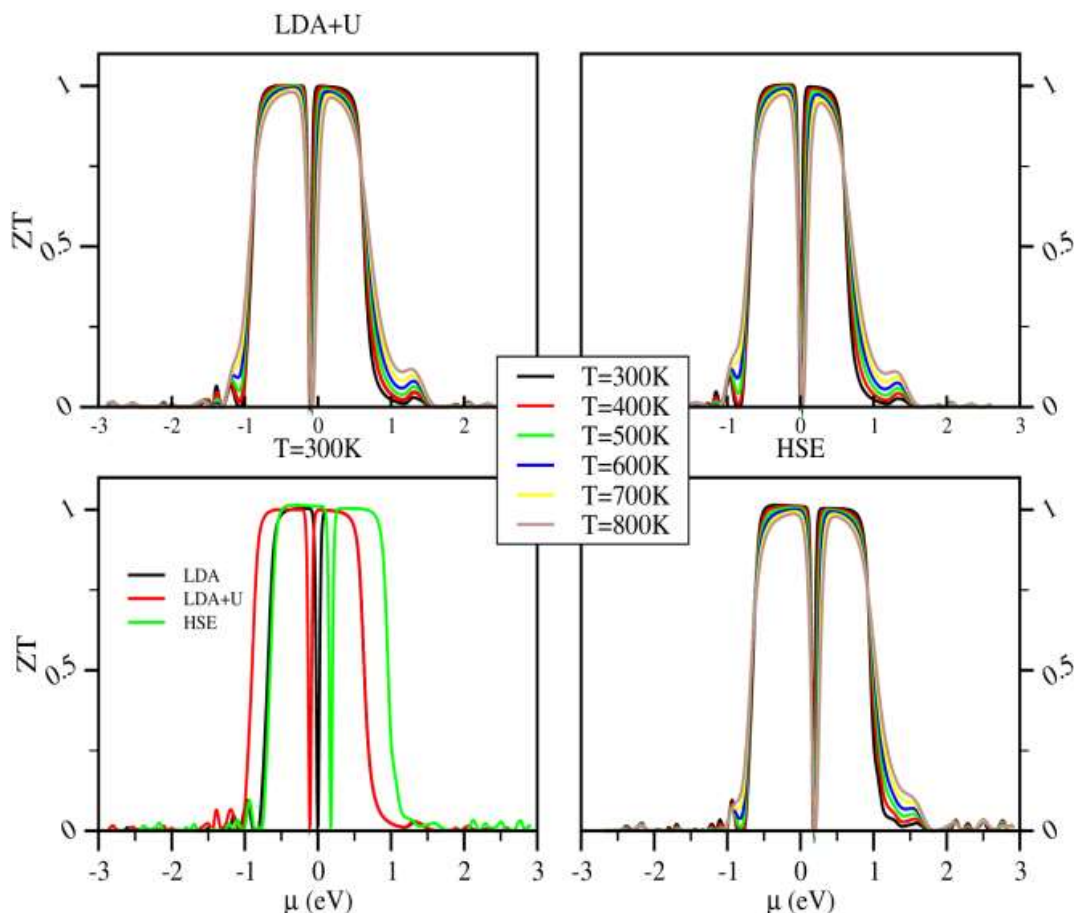
کمیت بدون بعد می‌باشد که با رسانندگی گرمایی رابطه عکس و با عامل توان رابطه مستقیم دارد. در شکل (۷) در دماهای مختلف نشان داده می‌شود و شکل (۷-د) مقایسه این سه روش در دمای اتاق می‌باشد. همانگونه که از شکل (۷-د) مشخص است ZT در هر ۳ روش مقدار یکسانی را می‌دهد که از اندازه‌گیری‌های قبلی مشخص گردید که نسبت تغییرات رسانندگی حرارتی، رسانندگی الکتریکی و مقدار ضریب سیبیک به یک میزان تغییر کرده که این باعث شده مقدار ZT ثابت بماند که بیشترین مقدار ZT را در دمای ۳۰۰ کلوین دارد و مقدار آن در دمای اتاق به ترتیب برای تقریب LDA، LDA+U و تابع هیبریدی HSE برابر با ۱،۰۳۸، ۱،۰۳۶ و ۱،۱۱۵ که مربوط به حامل بار حفره می‌باشند. مواد دارای ZT واحد، ویژگی‌های ترموالکتریکی خوبی از خود نشان می‌دهند و می‌توان گفت که ترکیب Ag_2SiS_3 دارای ویژگی ترموالکتریکی خوبی می‌باشد و مقدار ZT در دمای اتاق برای الکترون نیز ۰،۹۹۷۸، ۰،۹۹۵ و ۱،۰۴۲ به ترتیب برای تقریب LDA، LDA+U و تابع هیبریدی HSE می‌باشد که بزرگتر بودن ZT در حامل بار حفره به معنی نوع p (p-type) بودن این ترکیب است.

در بررسی خواص ترموالکتریکی، عامل توان و ضریب عملکرد، پارامترهای مهم‌تری برای بررسی هستند. عامل توان با رابطه $PF = \sigma S^2$ بیان می‌شود، که با ضریب سیبیک و رسانندگی الکتریکی رابطه مستقیم دارد. ماده‌ای دارای ارزش برای کاربردهای ترموالکتریک است که با افزایش دما PF نیز افزایش یابد که از شکل (۶). برای دماهای مختلف دیده می‌شود که در ترکیب Ag_2SiS_3 با افزایش دما مقدار PF افزایش می‌یابد و مشاهده می‌شود که مقدار PF در حامل بار حفره بیشتر از حامل بار الکترون‌هاست که این روند برای تقریب LDA+U، LDA و تابع هیبریدی HSE یکی بوده که به دلیل بیشتر بودن مقدار ضریب سیبیک در حفره‌ها می‌باشد. در محدوده گاف نواری مقدار PF صفر بوده که به دلیل صفر بودن رسانندگی الکتریکی در این محدوده انرژی است و با افزایش دما این مقدار کمتر می‌شود که به دلیل افزایش مقدار رسانندگی الکتریکی و کاهش مقدار ضریب سیبیک با دما می‌باشد که نقش بیشتر را ضریب سیبیک دارد.

پارامتر مهم دیگری که در عملکرد ترموالکتریکی تأثیر دارد ضریب عملکرد (ZT) است که دارای رابطه $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ و یک



شکل ۶: نمودار عامل توان در واحد زمان واهلش PF در دمای ۸۰۰-۳۰۰ کلوین.



شکل ۷: نمودار ضریب عملکرد ZT در دمای ۸۰۰-۳۰۰ کلوین.

References

- Heremans JP, Jovovic V, Toberer ES, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, et al., "Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states." *Science*, 321(5888), pp. 554-7, 2008.
- Zheng Z-H, Shi X-L, Ao D-W, Liu W-D, Li M, Kou L-Z, et al., "Harvesting waste heat with flexible Bi2Te3 thermoelectric thin film." *Nature Sustainability*, 6(2), pp. 180-91, 2023.
- Ohta M, Biswas K, Lo SH, He J, Chung DY, Dravid VP, Kanatzidis MG, "Enhancement of thermoelectric figure of merit by the insertion of MgTe nanostructures in p-type PbTe doped with Na2Te." *Advanced Energy Materials*, 2(9), pp. 1117-23, 2012.
- Zhang Y, Li Z, Singh S, Nozariasbmarz A, Li W, Genç A, et al., "Defect-Engineering-Stabilized AgSbTe2 with High Thermoelectric Performance." *Advanced Materials*, 35(11), pp. 2208994, 2023.
- Eggleton BJ, Luther-Davies B, Richardson K, "Chalcogenide photonics." *Nature photonics*, 5(3), pp. 141-8, 2011.
- Oh SJ, Berry NE, Choi J-H, Gaubling EA, Paik T, Hong S-H, et al., "Stoichiometric control of lead chalcogenide nanocrystal solids to enhance their electronic and optoelectronic device performance." *ACS nano*, 7(3), pp. 2413-21, 2013.
- Ahluwalia GK. *Applications of chalcogenides: S, Se, and Te*: Springer; 2016.
- Han J, Wu S, Huang C, Kan E, "Manipulate Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Manganese Chalcogenides via Hydrogenation." *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(37), pp. 18662-8, 2023.
- Mishra P, Singh D, Sonvane Y, Ahuja R, "Two-dimensional boron monochalcogenide monolayer for thermoelectric material." *Sustainable Energy & Fuels*, 4(5), pp. 2363-9, 2020.
- Devika R, Vengatesh P, Shyju T, "Review on ternary chalcogenides: Potential photoabsorbers." *Materials Today: Proceedings*, pp. 20-23.

۴. نتیجه گیری

در این مقاله به بررسی ساختار نواری و خواص ترموالکتریکی ترکیب Ag_2SiS_3 را با استفاده از نظریه تابعی چگالی و تقریب LDA، LDA+U و HSE پرداخته شد. مقدار گاف نواری در تقریب LDA، LDA+U و HSE به ترتیب برابر با ۱٫۲ الکترون ولت، ۱٫۴۲ الکترون ولت و ۲٫۳۷ الکترون ولت به دست آمد که یک نیم‌رسانا با گاف انرژی غیرمستقیم در نقطه $E-\Gamma$ می‌باشد. همچنین به بررسی خواص ترموالکتریکی این ترکیب مانند ضریب سیبک، عامل توان PF، ضریب عملکرد ZT، رسانندگی حرارتی و رسانندگی الکتریکی پرداخته شد و تأثیر دما در بازه دمایی بین ۸۰۰-۳۰۰ کلوین بررسی شد که مشخص شد با افزایش دما عامل توان، رسانندگی الکتریکی و رسانندگی نیز افزایش می‌یابد اما ضریب سیبک و ضریب عملکرد کاهش می‌یابد. مقدار ZT که مهمترین پارامتر برای نشان دادن خاصیت ترموالکتریکی یک ماده است در دمای اتاق (۳۰۰ کلوین) به ترتیب برای تقریب LDA، LDA+U و تابع هیبریدی HSE برابر با ۱٫۰۳۸، ۱٫۰۳۶ و ۱٫۱۱۵ به دست آمد که نشان دهنده این است که ترکیب Ag_2SiS_3 دارای کاربرد خوب ترموالکتریکی است.

11. Cheng K, Hu W, Guo X, Wu L, Guo S, Su Y, "Electronic structures and photovoltaic applications of vdW heterostructures based on Janus group-IV monochalcogenides: insights from first-principles calculations." *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25 (7), pp. 5663-72, 2023.
12. Yang R, Fan Y, Zhang Y, Mei L, Zhu R, Qin J, et al., "2D transition metal dichalcogenides for photocatalysis." *Angewandte Chemie International Edition*, 62(13), pp. e202218016, 2023.
13. Ojo OP, Ma L, Gunatilleke WD, May AF, Woods LM, Nolas GS, "Electronic and Thermal Properties of the Cation Substitution-Derived Quaternary Chalcogenide CuInSnSe_4 ." *Inorganic Chemistry*, 2023.
14. Rudysh MY, Shchepanskyi P, Fedorchuk A, Brik M, Ma C-G, Myronchuk G, Piasecki M, "First-principles analysis of physical properties anisotropy for the Ag_2SiS_3 chalcogenide semiconductor." *Journal of Alloys and Compounds*, 826, pp. 154232, 2020.
15. Dávila R, Fernández B. *Electrical and optical properties of Ag_2SnSe_3 and Ag_2SnTe_3 . Ternary and Multinary Compounds*: CRC Press; 2020. p. 531-4.
16. Ávila-Godoy R, Acoŝta-Najarro D, Camargo-E G, Magaña-Zavala C, Nieves L, Paredes-Dugarte S, Hidalgo-Prada B, "Structural Characterization of the Layered Compound Ag_2SnSe_3 from Scanning and Transmission Electron Microscopy and Synchrotron Powder Diffraction." *Acta Microscopica*, 27(2), pp. 76-82, 2018.
17. Nagaoka A, Yoshino K, Kakimoto K, Nishioka K, "Phase diagram of the Ag_2SnS_3 -ZnS pseudobinary system for $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ crystal growth." *Journal of Crystal Growth*, 55 (5), pp. 125967, 2021.
18. Mammadov SH, Ismailova R, Maharramova L, editors. *phase diagram of the Ag_3SbS_3 - Ag_2SnS_3 SYSTEM*. European journal of science archives conferences series/Konferenzreihe der europäischen Zeitschrift für Wissenschafts-archiv; 2022.
19. Xiong Q, Xie D, Wang H, Wei Y, Wang G, Wang G, et al., "Colloidal synthesis of diamond-like compound Cu_2SnTe_3 and thermoelectric properties of $(\text{Cu}_{0.96}\text{InTe}_2)_{1-x}(\text{Cu}_2\text{SnTe}_3)_x$ solid solutions." *Chemical Engineering Journal*, 422, pp. 129985, 2021.
20. Lohani K, Nautiyal H, Ataollahi N, Maji K, Guilmeau E, Scardi P, "Effects of grain size on the thermoelectric properties of Cu_2SnS_3 : an experimental and first-principles study." *ACS Applied Energy Materials*, 4(11), pp. 12604-12, 2021.
21. Koskela KM, Mora Perez C, Eremin DB, Evans JM, Strumolo MJ, Lewis NS, et al., "Polymorphic Control of Solution-Processed Cu_2SnS_3 Films with Thiol-Amine Ink Formulation." *Chemistry of Materials*, 34(19), pp. 8654-63, 2022.
22. Marcano G, Fernández B, Bracho D, Mora A. *Transport Properties in Cu_2SnSe_3 and Cu_2SnTe_3 . Ternary and Multinary Compounds*: CRC Press; 2020. p. 579-82.
23. Ming H, Zhu G, Zhu C, Qin X, Chen T, Zhang J, et al., "Boosting thermoelectric performance of Cu_2SnSe_3 via comprehensive band structure regulation and intensified phonon scattering by multidimensional defects." *ACS nano*, 15(6), pp. 10532-41, 2021.
24. Reddy VRM, Pallavolu MR, Guddeti PR, Gedi S, Reddy KKYB, Pejjai B, et al., "Review on Cu_2SnS_3 , Cu_3SnS_4 , and Cu_4SnS_4 thin films and their photovoltaic performance." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, pp. 39-74, 2019.
25. Kim Y, Choi I-H, "Pressure-dependent Raman spectra of Cu_2GeS_3 and Cu_2SnS_3 ." *Journal of Alloys and Compounds*, 770, pp. 959-63, 2019.
26. Shigemi A, Maeda T, Wada T, "First-principles calculation of Cu_2SnS_3 and related compounds." *physica status solidi (b)*, 252(6), pp. 1230-4, 2015.
27. Ranjan P, Balasubramanian K, Chakraborty T, "DFT Investigation of Structural and Optoelectronic Properties of Glassy Chalcogenide CuXY_2 (X= Sb, Bi; Y= S, Se, Te) Molecules." *Journal of Physics D: Applied Physics*, pp., 2023.
28. Li C, Lin Z, Kang L, Lin Z, Huang H, Yao J, Wu Y, "Sn₂SiS₄, synthesis, structure, optical and electronic properties." *Optical Materials*, 47, pp. 379-85, 2015.
29. Aruga A, Okamoto Y, "Structure and photoacoustic spectra of Ag-doped Cu_2SiS_3 particles." *Japanese journal of applied physics*, 45(5S), pp. 4616, 2006.
30. Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, et al., "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials." *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), pp. 395502, 2009.
31. Блещан Д, Вакульчак В, Лукач А, Студеняк И, "Електронна структура Ag_2SiS_3 ." *Науковий вісник Ужгородського університету Серія: Фізика*, (39), pp. 12-22, 2016.
32. Scheidemantel T, Ambrosch-Draxl C, Thonhauser T, Badding J, Sofo JO, "Transport coefficients from first-principles calculations." *Physical Review B*, 68(12), pp. 125210, 2003.
33. Bilal M, Shafiq M, Khan B, Aliabad HR, Asadabadi SJ, Ahmad R, Ahmad I, "Antiperovskite compounds SbNSr_3 and BiNSr_3 : Potential candidates for thermoelectric renewable energy generators." *Physics Letters A*, 379(3), pp. 206-10, 2015.
34. Madsen GK, Singh DJ, "BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities." *Computer Physics Communications*, 175(1), pp. 67-71, 2006.
35. Srivastava A, Sarkar P, Tripathy S, Lenka T, Menon P, Lin F, Aberle A, "Structural, electronic and optical properties of Ag_2MgSn (S/Se) 4 quaternary chalcogenides as solar cell absorber layer: an Ab-initio study." *Solar Energy*, 209, pp. 206-13, 2020.
36. Zhibankov O, Fedorchuk A, Kityk I, Oleksyuk I, Parasyuk O, "Crystal structure of the Ag_2SiS_3 compound." *Journal of alloys and compounds*, 509(12), pp. 4372-4, 2011.
37. Wolf M, Hinterding R, Feldhoff A, "High power factor vs. high zT—A review of thermoelectric materials for high-temperature application." *Entropy*, 21(11), pp. 1058, 2019.
38. Su X, Hao S, Bailey TP, Wang S, Hadar I, Tan G, et al., "Weak electron phonon coupling and deep level impurity for high thermoelectric performance $\text{Pb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}$." *Advanced Energy Materials*, 8(21), pp. 1800659, 2018.