

محاسبه و مقایسه ضریب‌های گرماالکتريک پروسکایتهای CsBX با استفاده از نظریه ترابرد بولتزمن

علی حسین محمدمظاهری*

گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور مرکز همدان، همدان، ایران

(تاریخ دریافت: 1399/11/23 تاریخ پذیرش: 1400/9/26)

افزایش روزافزون دمای کره زمین و همچنین اتمام انرژی‌های تجدیدپذیر در نسل‌های آینده، پژوهشگران را وادار به بررسی جایگزین برای این انرژی‌ها نموده است. نتیجه پژوهش‌ها نشان می‌دهد که مواد گرماالکتريک که نوعی تبدیل‌کننده انرژی حالت جامد همراه با ترکیبی از ویژگی‌های گرمایی، الکتریکی و نیمه رسانایی هستند و انرژی گرمایی اتلافی را به الکتریسیته تبدیل می‌کنند، طبق تعریف می‌توانند جایگزین مناسبی باشند. دسته‌ای از مواد که به تازگی توجه پژوهشگران را به خود جلب نموده است، پروسکایت‌هایی با ترکیب هالوژن-فلز (MHP) می‌باشند. بر اساس نظریه آلتنکیرچ، کیفیت مواد گرماالکتريک با ضریب‌های سیبک و رسانش گرمایی تعیین می‌گردد. در این پژوهش، از نظریه ترابرد نیمه‌کلاسیکی بولتزمن در قالب بسته نرم‌افزاری "بولتز ترپ" برای محاسبه ضریب‌های ترابرد استفاده شده است. این نظریه در موارد بسیاری دارای جواب‌هایی است که با نتایج تجربی همخوانی بسیار خوبی دارد. با استفاده از بسته نرم‌افزاری "کوانتوم اسپرسو"، تغییر اندازه نوار ممنوعه با تغییر هالوژن موجود در ترکیب پروسکایت بررسی شده است. در این کار همچنین، جرم موثر حامل‌های بار محاسبه گردیده است.

کلید واژه: بسته نرم‌افزاری "بولتز ترپ"، بسته نرم‌افزاری "کوانتوم اسپرسو"، پروسکایت‌های هالوژن-فلز، مواد گرماالکتريک

مقدمه

انرژی خورشیدی در میان منابع تجدیدپذیر یک منبع امیدبخش است که به طور رایگان در دسترس می‌باشد و در درازمدت قابل استفاده است. از آنجا که سوخت‌های فسیلی به عنوان منابع عظیم انرژی تمام شدنی هستند و همچنین آلودگی هوا را در پی دارند و با توجه به گران بودن انرژی‌های دیگر، استفاده از انرژی خورشیدی به دلیل رشد مصرف جهانی انرژی در حال گسترش می‌باشد. در سال‌های اخیر، به دلیل ویژگی‌های فتولتائیکی بالا و هزینه ساخت پایین سلول‌های خورشیدی، پژوهش‌های زیادی بر روی آنها انجام شده است. در این میان، سلول‌های خورشیدی بر پایه پروسکایت‌ها، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که مواد گرماالکتريک که نوعی مبدل‌های انرژی حالت جامد همراه با ترکیبی از ویژگی‌های گرماالکتريکی و نیمه رسانایی هستند و منجر به تبدیل انرژی گرمایی اتلافی به الکتریسیته می‌گردند، طبق تعریف‌ها، می‌توانند جایگزین مناسبی باشند. مطالعه بر روی ویژگی‌های گرماالکتريکی مواد نیمه‌رسانا به سال‌های 1821-1823 بر می‌گردد که توسط سیبک انجام شد [1].

تعریف‌های پایه مواد گرماالکتريک در سه دهه از سال 1821 تا سال 1851 به صورت ماکروسکوپی مطرح شد. پس از آن، مفاهیم میکروسکوپی و ترکیب‌های آن تا به امروز در حال بررسی می‌باشند [2 و 3]. در سال‌های اخیر، کارهای جدیدی بر روی اثرهای گرماالکتريک هم در حوزه نظری و هم تجربی به دلیل اهمیت موضوع انجام شده است [2-8]. دسته‌ای از مواد که به تازگی توجه پژوهشگران را به خود جلب نموده است، پروسکایت‌های هالوژن-فلز (MHP) می‌باشند. نکته اصلی در پروسکایت‌های هالوژن-فلز، توانایی جا دادن عناصر سنگین است که آنها را قادر به تشکیل بلورهای بزرگ و با کیفیت بالا و لایه‌های چند-بلوری می‌کند. همچنین، از ویژگی‌های دیگر و جذاب پروسکایت‌های هالوژن-فلز، کاربرد آنها در آشکارسازهای اشعه X است [9 و 10]. از زمان کشف پرتوهای X [11]، فعالیت‌های زیادی برای توسعه آشکارسازهای این اشعه برای طیف وسیعی از کاربردهای مختلف مانند

بلورشناسی [12] و دارو [13] تا اکتشاف‌های فضایی وجود داشته است [14]. پروسکایت‌های معدنی و ترکیب هالوژن-فلز، به تازگی برای کاربردهای امیدوار کننده‌ای مانند فتولتائیک، انتشار نور، گرماالکتريک، بازیافت گرما، تولید انرژی در فضا و دستگاه‌های خنک کننده استفاده می‌شوند [15-17]. علاوه بر کاربردهای فتولتائیک و انتشار نور، این مواد چندین ویژگی گرماالکتريک برتر از جمله رسانایی حرارتی خیلی پایین، ساختار نوار الکترونی مناسب و انتقال خیلی خوب حامل بار را از خود نشان می‌دهند [18-22]. ساختار نوار و تحرک بار پروسکایت‌های هالوژن-فلز را می‌توان با اعمال فشار یا آلیاژ کردن تغییر داد [23-25]. فرمول کلی ترکیب پروسکایت را می‌توان به صورت ABX_3 نشان داد که در آن A یک کاتیون آلی است که با 12 آنیون X همسایه می‌شود و X یک یون هالید یا اکسیژن می‌باشد. B یک فلز دو ظرفیتی است که با 6 آنیون X احاطه شده است.

آلتنکیرچ مبنای مهمی برای بررسی مواد گرماالکتريک به روش نظری ارائه کرد. بر این اساس، کیفیت مواد گرماالکتريک با ضریب‌های سیبک و رسانش گرمایی تعیین می‌گردد. در این پژوهش، برای بررسی ویژگی‌های گرمایی پروسکایت‌های مورد مطالعه، از نظریه ترابرد نیمه‌کلاسیکی بولتزمن در قالب بسته نرم‌افزاری "بولتز ترپ" استفاده شده است. این بسته کدی است که می‌تواند ویژگی‌های انتقال بولتزمن مواد را از ویژگی‌هایی مانند ساختار نوار ماده محاسبه کند. چندی دیگری که تعیین‌کننده کیفیت مواد گرماالکتريک است، مقاومت الکتریکی پایین یا به عبارتی رسانایی الکتریکی بالا می‌باشد که گرمای ژول را کمینه می‌کند. بازده ترکیب‌های گرماالکتريک با ضریب شایستگی، Z، نشان داده می‌شود و توسط آیوفه با رابطه زیر بیان می‌گردد:

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\lambda}$$

در رابطه بالا، S ضریب سیبک، σ رسانش الکتریکی و λ رسانش گرمایی است و Z یکای عکس دما دارد. بنابراین طبق تعریف‌های بالا، چندی Z با دما تغییر می‌کند که می‌توان از چندی بدون بعد ZT استفاده کرد. این چندی، بیانگر بازده توان گرماالکتريکی مواد است و به نام

ضریب شایستگی تعریف می‌شود [26-28] و عبارت است:

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\lambda} T$$

در این رابطه، T دمای عملی یا دمای میانگین T_c و T_h (دماهای ناحیه گرم و سرد) است. و چندی‌های σ و S تنها به ویژگی‌های الکترونی مواد بستگی دارند که چندی ضریب توان با تعریف $PF = \sigma S^2$ را به وجود می‌آورند. برای دستیابی به کارایی گرماالکترونیک بالا یا ضریب شایستگی بالا، بایستی توان گرماالکترونیک بالا داشته باشیم. موادی که دارای مقدار های ZT یک یا بزرگتر از یک باشند، بهترین مواد برای کاربردهای گرماالکترونیک تلقی می‌شوند [29 و 30]. محاسبه ضریب شایستگی در نانوساختار های کم بعد نیز به لحاظ نظری بررسی شده است [31-39].

فیلپیتی و همکاران گزارشی از مقدار ZT برای پروسکایت‌های مرکب با الکترون تزریق شده بین یک هزارم تا سه هزارم در سامانه متریک با استفاده از روش‌های محاسبه ساختار نوار به روش محاسبات اولیه، نرخ پراکندگی مدل شده به روش نظری بلوخ-بولتزمن و رسانایی‌های حرارتی به روش تجربی ارائه کردند [40]. همچنین، ساختارهای بلوری، نمودارهای فازی و ساختارهای نوار پروسکایت‌های مخلوط هالوژنی (ترکیبی و کاملاً معدنی) توسط بسیاری از گروه‌های پژوهشی گزارش شده است [41-44].

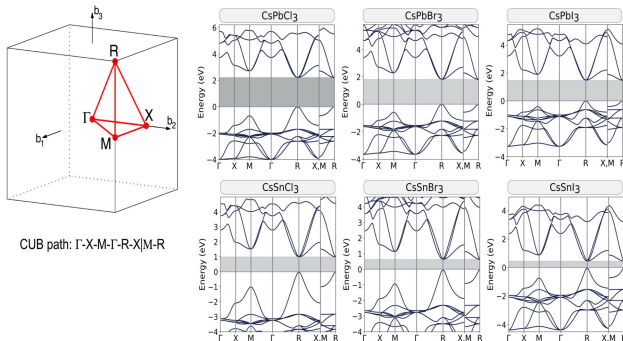
روش محاسبه‌ها

محاسبه‌ها در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسته نرم‌افزاری کوانتوم اسپرسو انجام شد. در این محاسبه‌ها، از بستگی تبدیلی پر دو جوهر که از نزره (PBE) به انضمام تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) [45] و فرمالیسم برهنه‌ی امواج تخت (PAW) [46] برای بهینه‌سازی ساختاری و محاسبه ساختار نوار استفاده شد. به عبارت دیگر، برای محاسبه‌های دقیق‌تر نوارهای ممنوعه، از شبه پتانسیل‌های مبتنی بر PBE استفاده شد [47 و 48]. همچنین، حجم و شکل شبکه و موقعیت‌های اتمی هر یک از ساختارها با استفاده از یک الگوریتم شبه‌نیوتنی [49] بهینه‌سازی شد تا نیروهای اتمی به مقدار کمینه برسند. علاوه بر این، چگالی حالت‌های نوار هدایت (DOS) در نزدیکی سطح فرمی به اوج خود رسیده است و نشان می‌دهد که به طور میانگین، جرم موثر که با رابطه زیر تعریف می‌گردد، برای الکترون‌ها بسیار بیشتر از حفره‌ها است.

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2}$$

نتایج و بحث روی نتایج

در این پژوهش، ساختار نواری ترکیب‌های $CsBX_3$ محاسبه شد. در اینجا B سرب و قلع، و X هالوژن‌های کلر، برم و ید است. نتایج این محاسبه‌ها در شکل 1 نمایش داده شده است. همان‌طور که در نمودار ساختار الکترونی مشاهده می‌گردد، با تغییر کاتیون سرب به قلع، مقدار نوار ممنوعه کاهش پیدا می‌کند. با توجه به این‌که با این تغییر، حجم کاتیون مربوطه کوچکتر شده است، اندازه نوار ممنوعه دارای نسبت مستقیم با حجم اتم‌های تشکیل‌دهنده پروسکایت است. همچنین، با ثابت نگه‌داشتن



شکل 1. ساختار نواری ترکیب‌های پروسکایت و مسیر انجام محاسبه‌های مربوط به ویژه مقدار های انرژی در منطقه اول بریلوین.

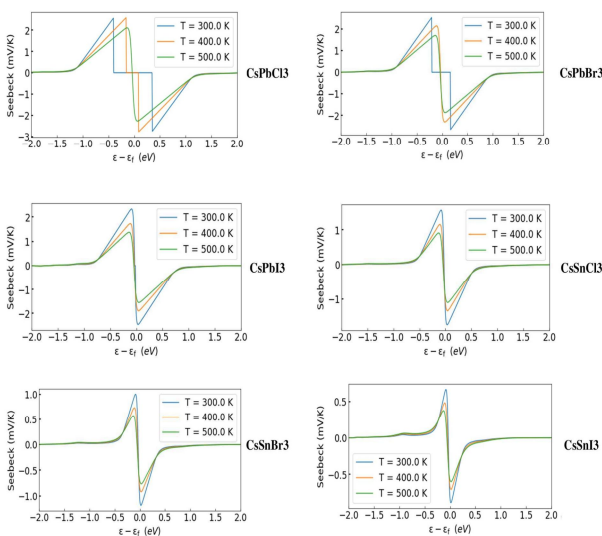
کاتیون‌های کوچک و بزرگ که در این کار سزیم و سرب (قلع) می‌باشند، افزایش حجم هالوژن‌ها از کلر تا ید، منجر به کاهش مقدار نوار ممنوعه می‌شود. در حالت کلی، چون با کوچک شدن کاتیون (سرب و قلع)، نوار ممنوعه کم و با بزرگتر شدن حجم هالوژن‌ها نیز این کاهش ادامه پیدا می‌کند، پس می‌توان گفت که کمترین نوار ممنوعه متعلق به ترکیب $CsSnI_3$ می‌باشد، که این مطلب با نمودار نیز قابل مشاهده و اثبات است. همچنین، دیده شد که نوار ممنوعه برای همه نمودارها از نوع مستقیم بود که کمترین آن در نقطه فضای فازی R (K-point-R) اتفاق می‌افتد و بیشترین آن در نقطه فضای فازی گاما (K-point- Γ) برای همه شش ترکیب رخ می‌دهد. همچنین، در پروسکایت‌های مبتنی بر قلع و سرب، کاهش جرم موثر حامل‌ها با افزایش جرم اتمی هالوژن مشهود است که این مساله را می‌توان به تقید ضعیف‌تر الکترون و حفره در هالوژن‌های سنگین‌تر نسبت داد. از سوی دیگر، این مقدارها، وابستگی شدید به مسیر را نشان می‌دهد. بررسی دقیق ساختار نواری در این نقاط نشان می‌دهد که نوار رسانش دارای تبهگنی سه‌گانه در نقطه کمینه است، در حالی که نوار ظرفیت چنین تبهگنی را نشان نمی‌دهد.

تبهگنی گفته‌شده در نوار رسانش، به شکل افزایش چگالی حالت‌ها در محدوده لبه نوار رسانش دیده می‌شود و می‌تواند در طراحی قطعات نیمه-رسانا مورد توجه قرار گیرد. همچنین، نقطه M با فاصله حدود چند دهم الکترون‌ولت دارای بیشینه و کمینه موضعی است که می‌تواند در بحث بر روی ویژگی‌های تراپردی مورد توجه قرار گیرد. علاوه بر این، چگالی حالت‌های نوار هدایت (DOS) در نزدیکی سطح فرمی به اوج خود رسیده است و نشان می‌دهد که به طور میانگین، جرم موثر برای الکترون‌ها بسیار بیشتر از حفره‌ها است که با جرم‌های محاسبه‌شده از ساختار نوار همخوانی دارد. جرم موثر مربوط به ترکیب‌های بالا در نقطه R و به ازای مسیرهای گوناگون منطقه اول محاسبه و در جدول 1 درج شده است.

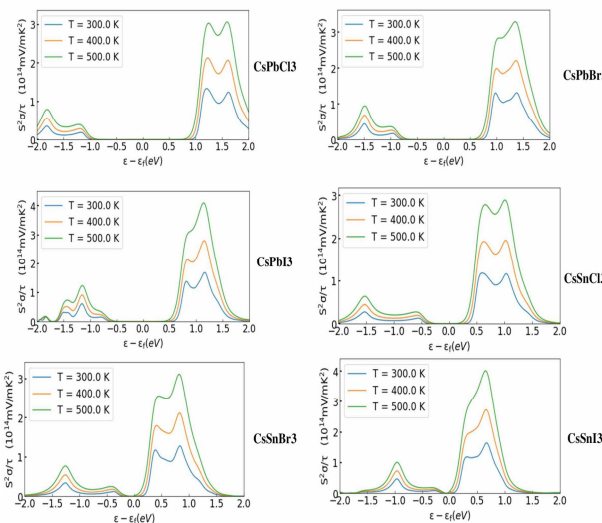
همان‌گونه که در این جدول دیده می‌شود، مسیر R-M و R-G به ترتیب کمترین و بیشترین مقدارها را نشان می‌دهند. با توجه به آن‌که داشتن ضریب سبک بالا یکی از ویژگی‌های خوب مواد گرماالکترونیک محسوب می‌گردد، این چندی نیز بررسی شد. همچنین، از آنجا که این ضریب وابستگی دمایی دارد، برای به‌دست آوردن مقدار بهینه آن و کاربردی

جدول 1. مقدارهای محاسبه شده برای جرم موثر الکترون و حفره نسبت به جرم الکترون آزاد در مسیرهای منتخب منطقه اول بریلوین

مواد	Me (R-M)	Me (R-X)	Me (R-G)	Mh (R-M)	Mh (R-X)	Mh (R-G)
CsPbCl ₃	0.94	0.95	0.33	0.22	0.22	0.22
CsPbBr ₃	0.86	0.89	0.26	0.18	0.19	0.18
CsPbI ₃	0.73	0.83	0.20	0.15	0.15	0.15
CsSnCl ₃	0.96	0.96	0.33	0.11	0.10	0.11
CsSnBr ₃	0.85	0.82	0.26	0.07	0.07	0.07
CsSnI ₃	0.75	0.78	0.19	0.047	0.048	0.045



شکل 2. نمودارهای ضریب سبیک بر حسب انرژی برای شش ترکیب مورد مطالعه.



شکل 3. نمودارهای ضریب توان بر حسب انرژی برای شش ترکیب مورد مطالعه.

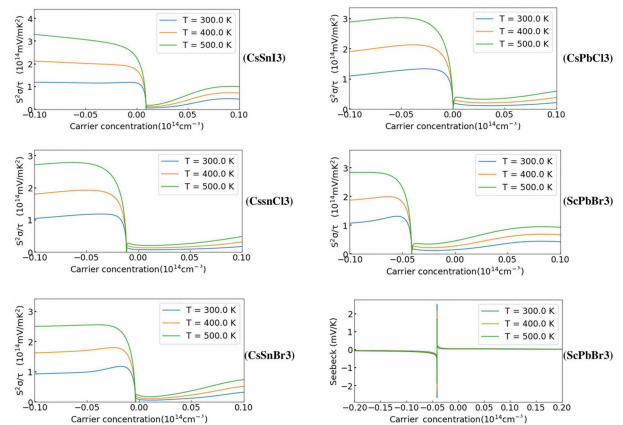
کردن کار، اثر دماهای مختلف نیز بررسی شد (شکل 2). با توجه به نوار ممنوعه بالای پروسکایت CsPbBr₃، ملاحظه می‌گردد در دمای 300 کلوین، این ماده ضریب سبیک مناسبی ندارد. این امر برای پروسکایت CsPbCl₃ نیز صادق است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، پروسکایت CsPbI₃ دارای شرایط مناسبتری نسبت به دو پروسکایت قبلی می‌باشد که همخوانی کاملی با میزان نوار ممنوعه آنها دارد. در واقع می‌توان گفت هر چه عدد اتمی هالوژن‌های موجود در پروسکایت بیشتر می‌شود، ترکیب دارای شرایط بهتری جهت کاربرد در مواد گرماالکترونیک می‌گردد. با توجه به سمی بودن اتم سرب و خطر کار با پروسکایت CsPbX₃، به بررسی پروسکایت CsSnX₃ نیز پرداخته شد. نتایج نشان داد که با تغییر اتم سرب به قلع، نمودار ضریب سبیک از پراکندگی کمتری برخوردار است که بیانگر بهتر بودن شرایط این ترکیب نسبت به ترکیب‌های قبلی جهت استفاده در مواد گرماالکترونیک می‌باشد. با تغییر اتم کلر به اتم برم، نمودار ضریب سبیک بر حسب انرژی از پراکندگی کمتری نسبت به چهار نمودار قبلی برخوردار است و با تغییر اتم برم به اتم ید، این پراکندگی باز هم کمتر شد که همه این نتایج کاملاً مطابق با کاهش نوار ممنوعه می‌باشند. همان‌طور که در بالا گفته شد و در شکل یک نیز مشاهده می‌شود، ترکیب CsSnI₃ دارای کمترین نوار ممنوعه می‌باشد. اما نکته قابل توجه اینجاست که با کاهش پراکندگی‌ها، اندازه ضریب سبیک نیز کاهش پیدا می‌کند که این کاهش در نمودارهای بالا کاملاً پدیداست. بنابراین برای انتخاب بهترین ترکیب برای مواد گرماالکترونیک، چندی‌های دیگر این ترکیب‌ها باید بررسی شوند. به همین دلیل چندی ضریب توان نیز مورد بررسی قرار گرفت که با رابطه $PF = \sigma S^2$ تعریف می‌شود. برای دستیابی به کارایی گرماالکترونیک بالا یا ضریب شایستگی بالا، بایستی توان گرماالکترونیک بالا داشته باشیم. در این پژوهش، همچنین ضریب توان پروسکایت‌های مورد بررسی، به صورت تابعی از انرژی و غلظت حامل‌ها مطالعه شد که نتیجه آن به ترتیب در شکل‌های 3 و 4 آمده‌اند.

همان‌طور که مشاهده می‌گردد، در نمودارهای CsPbBr₃ به ترتیب با افزایش جرم اتمی هالوژن‌ها از کلر تا ید، مقدار پیک ضریب توان رو به افزایش است ولی این پیک‌ها از سطح فرمی دور می‌باشند. در نمودارهای CsSnBr₃ به خوبی پدیداست که با تغییر هالوژن از کلر به ید، هم پیک‌ها به آرامی رو به افزایش هستند و هم به سطح فرمی نزدیکتر می‌گردند. بدین معنی که از بین این شش ترکیب پروسکایت، CsSnI₃ دارای شرایط بهتری برای استفاده به عنوان ماده

سازمان‌هایی که شما را در انجام پژوهش خود یاری کرده‌اند در این قسمت سپاسگزاری کنید.

مراجع

- 1) A. Treatise, *Semiconductors and Semimetals, Recent Trends in Thermoelectric Materials Research*, Academic Press, 2001.
- 2) D.M. Rowe, "Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano", CRC Press, 2009.
- 3) G.S. Nolas, J. Sharp, J. Goldsmid, "Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments", Vol. 45, Springer Science & Business Media, 2013.
- 4) G. Carotenuto *et al.* J. Nanopart. Res. 11 (2009) 1729.
- 5) J. Heremans, C.M. Thrush, Phys. Rev. B 59 (1999) 12579.
- 6) A. Glatz, I.S. Beloborodov, Phys. Rev. B 80 (2009) 245440.
- 7) J.-C. Zheng, Front. Phys. Chin. 3 (2008) 269.
- 8) A.F. Ioffe, "Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling", Infosearch Ltd., 1965.
- 9) J.A. Steele *et al.*, Adv. Mater. 30 (2018) 1804450.
- 10) B. Liu, *et al.*, Adv. Mater. 31 (2019) 1901644.
- 11) W.C. Röntgen, Science 3 (1896) 227.
- 12) M. Tegze, G. Faigel, Nature 380 (1996) 49.
- 13) H.S. Gill, *et al.*, Phys. Med. 5 (2018) 20.
- 14) T. Rieder, *et al.* Science 278 (1997) 1771.
- 15) I. Sarbu, A. Dorca, Int. J. Energy Res. 42 (2018) 395.
- 16) S. Twaha, *et al.* Renewable Sustain. Ener. Rev. 65 (2016) 698.
- 17) J. Qianet *et al.* Org. Electron. 37 (2016) 61.
- 18) T. Wu, P. Gao, Mater. 11 (2018) 999.
- 19) W. Yin, *et al.* J. Mater. Chem. A 3 (2015) 8926.
- 20) Z. Tian, S. Lee, G. Chen, J. Heat Transfer 135 (2013) 061605.
- 21) M. Konstantakou, T. Stergiopoulos, J. Mater. Chem. A 5 (2017) 11518.
- 22) Y. Zhao, K. Zhu, Chem. Soc. Rev. 45 (2016) 655.
- 23) C. Grote, R.F. Berger, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 22832.
- 24) M. Han, *et al.* Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 206805.
- 25) X. Li, *et al.* Chem. Mater. 31 (2019) 2778.
- 26) H.J. Goldsmid: Thermoelectric Refrigeration, Plenum Press, New York, 1964.



شکل 4. نمودار ضریب توان بر حسب غلظت حامل‌ها برای شش ترکیب مورد مطالعه.

گرماالکترونیک می‌باشد. بر اساس نظر آلتنکیچ که در مقدمه آورده شده است، اگر یک ماده دارای ضریب سیبک مثبت باشد، از دسته مواد p -type است و بیشتر حامل‌های بار آن حفره‌ها هستند. منفی بودن ضریب سیبک نشان می‌دهد که بیشتر حامل‌های بار ماده الکترون‌ها هستند و به صورت نمادین n -type است. از آنجا که ضریب سیبک نسبت مستقیم با ضریب توان دارد، بررسی تغییرهای ضریب توان نسبت به غلظت حامل‌ها می‌تواند شاخص خوبی برای شناخت ویژگی‌های گرماالکترونیک مواد باشد. بنابراین، این تغییرها نیز بررسی شد (شکل 4). همان‌طور که از نمودارها پیداست، ضریب‌های توان نسبت به غلظت حامل‌ها به طور غیرخطی بستگی دارند و از آنجا که مواد مورد بررسی، ترکیب سه عنصر هستند، پس هم حفره‌ها و هم الکترون‌ها در ضریب‌های سیبک و توان نقش دارند که داده‌های شکل 4، کاملاً با مبانی نظری این بحث همخوانی دارد.

با مقایسه شش ترکیب بررسی‌شده در این پژوهش، ملاحظه شد که ترکیب CsSnI_3 تنها ترکیبی است که نمودار آن در قسمت مثبت حامل‌ها صفر شده و برای غلظت‌های مشابه، دارای ضریب توان بالاتری است که این نتیجه با نتایج حاصل از دیگر نمودارهای شکل-های 1-3 همخوانی کامل دارند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، به روش شبیه‌سازی، پروسکایت‌های CsBX_3 مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند. ساختار الکترونی این مواد نشان می‌دهد که افزایش جرم هالوژن‌ها و جایگزینی سرب با قلع منجر به کاهش گاف نواری می‌گردد. همچنین در نقاط پرتقارن، جرم موثر حامل‌های بار محاسبه شده است.

بررسی ضریب‌های گرماالکترونیک نشان می‌دهد که CsSnI_3 دارای قابلیت بالاتری برای به‌کارگیری و استفاده به عنوان ماده گرماالکترونیک و فتوولتاییک دارد.

سپاسگزاری

(فونت B Nazanin 12) در صورت لزوم می‌توانید از افراد یا



- 38) S. Cho, *et al.*, Solid State Commun. 102 (1997) 673.
- 39) Y. Lin., X. Sun, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 62 (2000) 4610.
- 40) A. Filippetti, *et al.* J. Phys. Chem. C 120 (2016) 28472.
- 41) X. Wang, *et al.* Nat. Commun. 10 (2019) 695.
- 42) D. Wang, *et al.* J. Chem. Phys. 131 (2009) 224704.
- 43) J. Feng, APL Mater. 2 (2014).
- 44) G. Wang, D. Wang, X. Shi, AIP Adv. 5 (2015) 127224.
- 45) J. Perdew, *et al.* Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- 46) M. Torrent, *et al.* Comput. Mater. Sci. 42 (2008) 337.
- 47) Y. Yuan, *et al.* Chin. Phys. B 24 (2015) 116302.
- 48) L. Lang, *et al.* Phys. Lett. A 378 (2014) 290.
- 49) P. Pulay, Chem. Phys. Lett. 73 (1980) 393.
- 27) L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47 (1993) 12727.
- 28) M.S. Dresselhaus, *et al.* Fiz. Tverd. Tela, St. Petersburg 41 (1999) 755.
- 29) F. Wooten, Optical Properties of Solids, NewYork: Academic Press, 1972.
- 30) T. Takeuchi, Mater. Trans. 50 (2009) 2359.
- 31) T.C. Harman, *et al.* J. Electron. Mater. 34 (2005) 5.
- 32) K.F. Hsu, *et al.*, Science 303 (2004) 818.
- 33) D.J. Bergman, L.G. Fel, J. Appl. Phys. 85 (1999) 8205.
- 34) O. Yamashita, H. Odahara, S. Tomiyoshi, J. Mater. Sci. 39 (2004) 5653.
- 35) M. Telkes, Int. J. Appl. Phys. 18 (1947) 1116.
- 36) D. Vashaee, A. Shakouri, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 106103.
- 37) L. Balan, *et al.* J. Nanotechnol. 15 (2004) 940.