

تأثیر نقص‌های ساختاری بر خواص گرمایی نانونوارهای گرافنی

مسعودینیا^۱، فرشته^۱؛ فرقدان^۲، روح‌اله^۲

^{۱,۲} دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان، کیلومتر ۶ بلوار قطب رواندی، کاشان

چکیده

در این مقاله، به بررسی رسانش گرمایی و ظرفیت گرمایی ویژه در نانونوارهای گرافنی با لبه زیگزاگی در حضور نقص‌های استون-ولز و حلقه ۸-۴-۸-۴ و با کمک از مدل ثابت نیرو و فرمولبندی لاندائور پرداخته‌ایم. نقص استون-ولز و حلقه ۸-۴-۸-۴ را در وسط سلول واحد نانونوار قرار داده، طیف فونونی، ضریب عبور و ظرفیت گرمایی ویژه را محاسبه کرده‌ایم. نتایج نشان می‌دهد که خواص گرمایی وابستگی شدیدی به حضور نقص و نوع آنها دارد و تأثیر حلقه ۸-۴-۸-۴ که نقص گسترده‌تری نسبت به نقص استون-ولز است در رسانش گرمایی، ضریب عبور و ظرفیت گرمایی ویژه بیشتر و مشهودتر می‌باشد.

The influence of structural defects on the thermal properties of graphene nanoribbon

Masoudinia, Fereshteh¹; Farghadan, Rouhollah²

^{1,2} Department of Physics, University of kashan, kashan,

Abstract

In this paper, we investigate the thermal conductivity and specific heat capacity in nanoribbon graphene with zigzag edges in the presence of stone-wales and 8-4-8-4 defects and with the help of force constant and t landauer model. Stone-wales defect and 8-4-8-4 ring placed in the middle of the unit cell of nanoribbon and calculated the phonon spectra, transmission coefficient and specific heat capacity. Results show that the thermal properties are highly dependent on the presence and type of defect. and the influence of 8-4-8-4 ring that has a broader defect in thermal conductivity related to the deficit in stone-wales, the transmission coefficient and specific heat capacity is more and more evident.

PACS No. (65.44)

عیوب هندسی حساس است. پس برای کاهش رسانش گرمایی می‌توان، نقص‌هایی را وارد ساختار کرد مانند: جای خالی. این عیوب باعث کاهش قابل توجه رسانش گرمایی می‌شوند [۲، ۳، ۴]. یکی از این عیوب نقص استون-ولز^۲ است. این نقص حاصل چرخش ۹۰ درجه دو اتم کربن نسبت به نقطه میانی پیوند دو به دو آنها می‌باشد. حضور این نقص باعث کاهش ۵۰ درصدی رسانش گرمایی می‌شود. نقص دیگر ایجاد حلقه ۸-۴-۸-۴ می‌باشد که در دمای اتاق در نانونوار زیگزاگی، اسپین اثر سیبک را قوی می‌کند. [۵، ۶]. این دو نقص یک نامزد ایده‌آل برای افزایش بازده ترموالکتریک در حوزه مدیریت گرما می‌باشند و بررسی آنها پژوهشی جدید است که اهمیت این تحقیق را نیز دوچندان می‌کند. در این مقاله قصد داریم با استفاده مدل ثابت نیرو و فرمولبندی همدوس لاندائور به بررسی رسانش گرمایی نانونوارهای زیگزاگ^۳ در حضور این دو نقص بپردازیم و

مقدمه

نخستین اندازه‌گیری خواص حرارتی گرافن، نشان داده که هدایت گرمایی در گرافن از گرافیت سه بعدی بالاتر است. این موضوع باعث علاقه همگان به بررسی خواص حرارتی و انتقال گرما در گرافن شده است [۱]. در مواد گرافنی سهم عمده رسانش گرمایی برعهده شبکه است بطوریکه سهم الکترونی در رسانش گرمایی کمتر از ۱٪ هدایت حرارتی کل را شامل می‌شود [۲]. به همین علت است که توانایی مواد برای رسانش گرمایی درچیدمان اتمی مواد ریشه دارد. زیرا نوع چیدمان اتم‌ها در شبکه باعث تغییر میزان رسانش گرمایی مواد می‌شود [۳، ۱].

گرافن با وجود رسانش گرمایی بسیار عالی، برای پدیده ترموالکتریک مناسب نیست. زیرا در این پدیده ضریب سیبک^۱ باید بالا باشد. اما این ضریب با رسانش گرمایی رابطه معکوس دارد. در نتیجه برای افزایش بازده ترموالکتریک باید رسانش گرمایی را کاهش دهیم. از آنجاییکه رسانش گرمایی به شدت به اختلال و

2 - Stone-Wales

3 - Zigzag

1 - Seebeck coefficient

ایده‌آلی که از یک بخش مرکزی و دو کابل هادی بلند کامل تشکیل شده در نظر می‌گیریم. انتهای باز کابل‌ها به مخازنی با دماهای T_{hot} و T_{cold} متصل است. اتصال بین مخازن و کابل‌ها کاملاً بی‌درو است، در نتیجه تابع عبور برای مد S پراکنده شده، یکنواخت است. تابع عبور به صورت زیر می‌باشد. $\omega_S(q)$ در واقع پراکندگی از مدهای گسسته S است.

$$\tau_S(\omega) = \begin{cases} 1 & \text{for } \omega_S^{min} \leq \omega \leq \omega_S^{max} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4)$$

بحث و نتایج

در ابتدا به محاسبه طیف فونونی نانونوار زیگزگی در حالت کامل و همچنین در حضور نقص پرداخته ایم. با توجه به رابطه‌ی ۱ برای نانونوار بدون نقص و با نقص استون-ولز ابعاد ماتریس‌ها 216×216 و برای نانونوار با نقص (LVS) ابعاد ماتریس‌ها از مرتبه 198×198 می‌باشد که در محیط برنامه متلب با کد نویسی مستقیم شبیه‌سازی شده‌اند. که در شکل ۱ و ۲ می‌توان مشاهده کرد. سپس از طریق محاسبه چگالی فرکانسی و با روش لاندائور ضریب عبور را برای نانونوار لبه زیگزگی بدست آورده ایم که در شکل ۳ می‌توان مشاهده کرد. و در شکل ۴ ظرفیت گرمایی ویژه محاسبه شده است. برای انجام این محاسبات به ازای K های مختلف در مدل ثابت نیرو تا همسایگی چهارم را در نظر گرفته ایم و ثوابت نیرو را نیز از رفرنس [۷] استفاده کرده ایم.

همانطور که در شکل ۱ می‌توان مشاهده کرد در قسمت a و b سلول واحد در حالت نانونوار بدون نقص و همراه با نقص استون-ولز دارای ۷۲ اتم و سلول واحد نانونوار با نقص (LVS) دارای ۶۶ اتم می‌باشد. شکل ۲ تغییرات نمودار پاشندگی فونونی نانونوار زیگزگی را در حضور نقص‌های (LVS) و استون-ولز، نشان می‌دهد. همانطور که در نمودارها مشخص است وارد نمودن نقص در نانونوار می‌تواند طیف فونونی در محدوده‌ی آکوستیکی بطور مشهودی تغییر کند. در مورد فونون‌های آکوستیکی که سهم ویژه‌ای در ترابرد گرمایی و ظرفیت حرارتی دارند می‌توان اثرات نقص استون-ولز که باعث از بین رفتن برخی شاخه‌های آکوستیکی و همچنین باعث شکسته شدن تبهگنی در حدود فرکانس ۱۵۰ و ایجاد تبهگنی بیشتر در فرکانس حدود ۱۰۰ شده است مشاهده

کمیت‌هایی همچون ظرفیت گرمایی ویژه درحجم ثابت را محاسبه می‌کنیم.

روش محاسبات

ابتدا از مدل ثابت نیرو استفاده می‌کنیم. در این مدل نیروهای بین اتمی مانند ثابت‌های فنر نشان داده می‌شوند. برآیند نیروهای وارد شده به اتم i بصورت زیر است:

$$F_i = \sum K^{ij} (u_j(R_j) - u_i(R_i)) \quad (1)$$

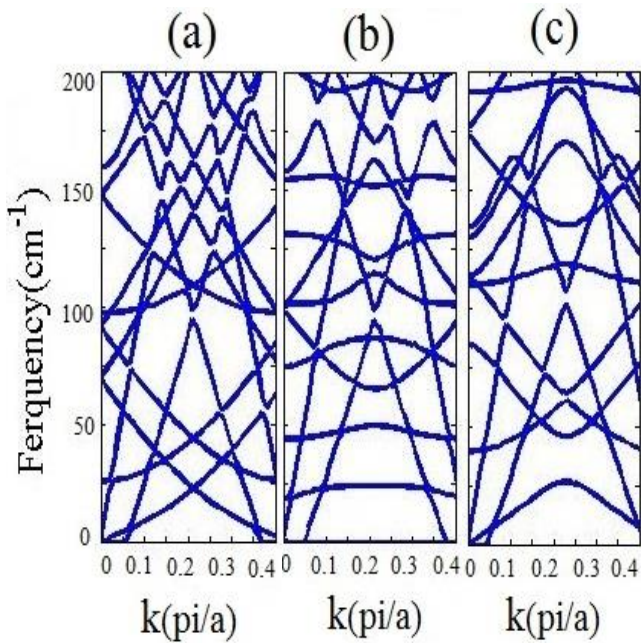
$u_i(R_i)$ جابه‌جایی اتم i ام است و $R = (x_i, y_i, z_i)$ بردار مکان اتم i ام می‌باشد. سپس معادله حرکت اتم i ام را می‌توان مطابق قانون دوم نیوتون نوشت. از آنجاییکه سیستم ما تناوبی است، می‌توان جابه‌جایی را طبق بسط فوریه برای i امین اتم با بردار موج k' بسط داد تا به جابه‌جایی نرمال $u_k^{(i)}$ دست پیدا کنیم. با جایگذاری u_i و عناصر مناسب در رابطه بدست آورده ماتریس دینامیکی به صورت رابطه (۳) تعریف می‌شود. با حل آن، رابطه‌ی پاشندگی را برای گرافن می‌توان به دست آورد.

$$D_{(k)}^{(ij)} = \left(\sum_j k^{(ij')} - \mu_i \omega^2(k) I \right) \delta_{ij} - \sum_j k^{(ij')} e^{ik \Delta R_{ij'}} \quad (2)$$

در رابطه بالا $\Delta R_{ij'} = R_i - R_{j'}$ مختصات نسبی اتم i ام نسبت به اتم j ام است و $k^{(ij')}$ یا $k^{(ij)}$ در واقع ارتعاشات اتم i ام را توسط یک ماتریس ثابت نیرو $k^{(ij)}$ به اتم j ام یا j' ام جفت می‌کند. مقادیر ماتریس‌های ثابت نیرو برای چهار همسایگی نزدیک مورد استفاده قرار گرفته است [۷]. برای محاسبه چگالی حالت نانونوارهای گرافنی از روش لاندائور [۸] استفاده می‌کنیم. با جایگذاری چگالی حالت در رابطه (۴) ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت نیز به دست می‌آید:

$$C_v = 3rk_B \int_0^\infty d\omega \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \frac{g(\omega)}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)} \quad (3)$$

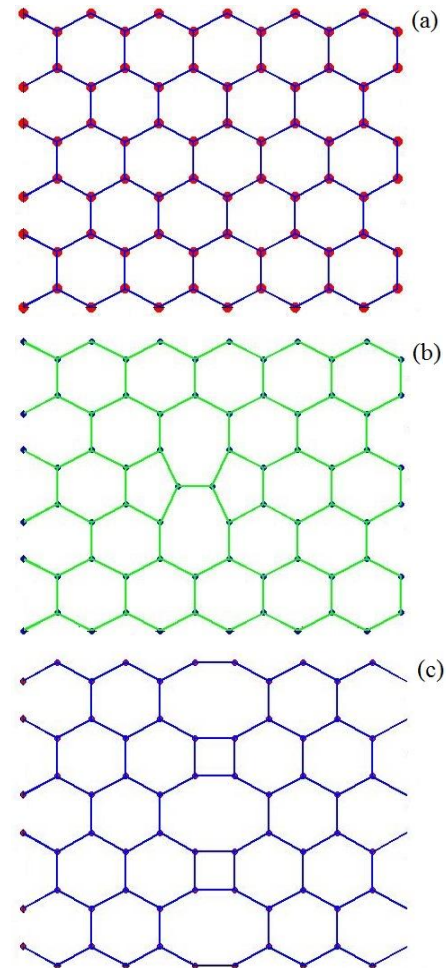
در رابطه (۴) $g(\omega)$ چگالی حالت^۴ و $\omega_S(q)$ بردار موج فونون است. در این روش تنها پراکندگی‌های الاستیک در نظر گرفته می‌شود. برای محاسبه ضریب عبور فونونی، سیستم تک بعدی



شکل ۲: این مجموعه شکل‌ها مربوط به طیف فونونی نانونوار زیگزاگی در سه حالت است. قسمت **a** مربوط به ساختار کامل، قسمت **b** مربوط به ساختار با نقص (LVs) و قسمت **c** نیز مربوط به ساختاری با نقص (LVs) می‌باشد.

کمتری است که مقدار آن تنها 1.1 km/s می‌باشد. سرعت گروه شاخه‌ی **TA** در مرکز **BZ** به صفر کاهش پیدا می‌کند، سپس در نزدیک مرز **BZ** افزایش می‌یابد. همچنین بطور کلی شاخه‌ی **ZA** پایینترین سرعت گروه را در بسیاری از موارد دارا است، و همه‌ی شاخه‌های آکوستیک می‌توانند در لبه‌ی **BZ** به صفر کاهش یابند. در نتیجه به کمک شیب مدهای آکوستیک نمودارهای شکل ۲ می‌توان رسانش گرمایی را بررسی کرد.

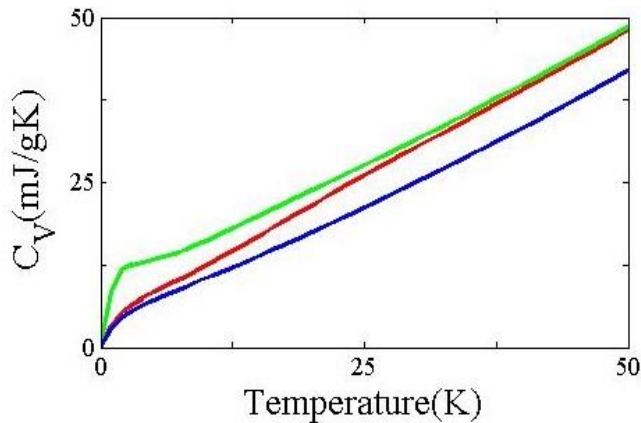
رسانش گرمایی به عوامل مختلفی بستگی دارد از جمله مهمترین آنها چیدمان اتم‌ها در ساختار شبکه است که به همین علت ایجاد نقص در ساختار از آنجاییکه چیدمان اتمی را تغییر می‌دهد بروی رسانش گرمایی نیز اثرگذار بوده و موجب کاهش رسانش گرمایی می‌شود. در شکل ۳ ضریب عبور مربوط به نانونوار زیگزاگی است که همانطور که مشاهده می‌شود در انرژی‌های پایین مربوط به فونون‌های آکوستیک می‌توان تغییرات زیادی را در حالت نقص بویژه در حالت نقص (LVs) مشاهده کرد که مقدار ضریب عبور با حالت نانونوار بدون نقص متفاوت است در حالیکه در مورد نقص استون-ولز همپوشانی خوبی با نمودار نانونوار مشاهده می‌شود. در فرکانس‌های میانی نیز همین روند ادامه دارد. و در



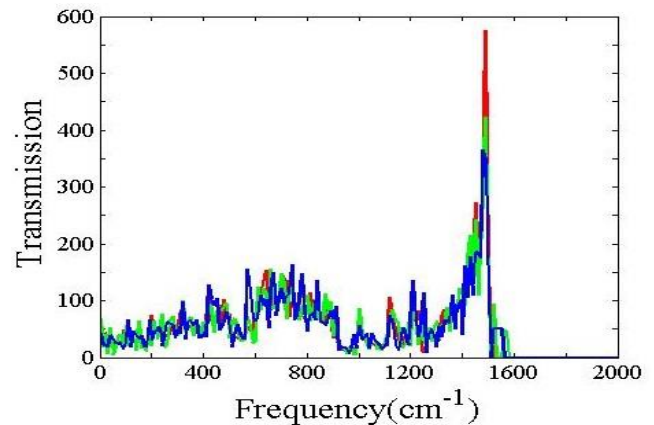
شکل ۱: قسمت **a** مربوط به نانونوار زیگزاگی بدون نقص، قسمت **b** مربوط به نانونوار زیگزاگی با نقص استون-ولز و قسمت **c** مربوط به نانونوار زیگزاگی با نقص حلقه‌های 4-8-8-4 می‌باشد.

کرد (شکل 2b). نمودار (2c) اثرات نقص (LVs) در طیف فونونی را نمایش داده است. بیشترین تغییر مربوط به حدود فرکانس 100 تا 150 می‌باشد که شاهد شکسته شدن تبهگنی‌ها و همچنین ایجاد تبهگنی‌های جدید هستیم (شکل 2c).

سرعت گروه فونون، یکی از مهمترین پارامترها برای تعیین هدایت گرمایی است. هدایت گرمایی را می‌توان از روابط پراکندگی بوسیله‌ی تفکیک آنها استخراج کرد. از آنجاییکه شاخه‌های آکوستیک نقش اصلی را در رسانش گرمایی بازی می‌کنند، بنابراین ما تنها سرعت گروه سه مد آکوستیکی را بررسی می‌کنیم. همانطور که در شکل ۲ می‌توان مشاهده کرد سه مدی که به صفر رسیده‌اند، مدهای آکوستیک هستند. این سه مد به نام‌های **TA**، **LA** و **ZA** شناخته می‌شوند. در نانونوار زیگزاگی شاخه‌های **LA** و **TA** دارای سرعت‌های بالا و مد **ZA** دارای سرعت



شکل ۴: ظرفیت گرمایی ویژه را در هر سه حالت نمایش می‌دهد. نمودار قرمز مربوط به ضریب عبور نانونوار بدون نقص، نمودار سبز مربوط به نانونواری با نقص (SW) و نمودار آبی رنگ مربوط به نانونوار دارای نقص (LVs) است.



شکل ۳: نمودار قرمز مربوط به ضریب عبور نانونوار بدون نقص، نمودار سبز مربوط به نانونواری با نقص (SW) و نمودار آبی رنگ مربوط به نانونوار دارای نقص (LVs) است.

انرژی‌های بالا که مربوط به فونون‌های اپتیکی است می‌توان مشاهده کرد که ضریب عبور مربوط به نانونوار بدون نقص در محدوده فرکانس ۱۶۰۰ از حالت دارای نقص بیشتر است و البته می‌توان مشاهده کرد در محدوده این فرکانس مقدار ضریب عبور نانونوار دارای نقص استون-ولز از دو نمودار دیگر بیشتر است.

در شکل ۴ ظرفیت گرمایی ویژه اندازه‌گیری شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در دماهای پایین و هم در دماهای بالا تغییرات محسوسی وجود دارد. در دمای پایین نمودار نقص (LVs) با حالت ایده آل دارای همپوشانی هستند در حالیکه نمودار نقص استون-ولز با حالت ایده آل کاملاً متفاوت می‌باشد. در دماهای میانی هر دو نمودار دارای نقص با نمودار حالت ایده‌آل متفاوت می‌باشد که این تفاوت در مورد نمودار نقص (LVs) بیشتر مشاهده می‌شود. در دماهای بالا که مربوط به مدهای اپتیکی است روند معکوسی با دماهای پایین داراست و نمودار دارای نقص استون-ولز با نمودار بدون نقص همپوشانی دارد در حالیکه نمودار (LVs) کاملاً با حالت ایده‌آل متفاوت می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دما ظرفیت گرمایی ویژه نیز در هر سه نمودار افزایش می‌یابد. در دماهای بالاتر حدود ۳۰۰ کلین، ظرفیت گرمایی ویژه در هر سه حالت افزایش می‌یابد در حالیکه برهمپوشانی صورت نمی‌گیرد و نمودارها متفاوت هستند. همچنین در حالت اشباع ظرفیت گرمایی ویژه به مقدار ۲۰۷۸ (mJ/gK) می‌رسد.

نتیجه گیری

در این تحقیق مشاهده می‌کنیم که با اعمال نقص‌های ساختاری مدهای آکوستیکی که سهم ویژه‌ای در ترابرد گرمایی و ظرفیت حرارتی دارند بسیار تحت تاثیر قرار می‌گیرند و موجب کاهش رسانش گرمایی و افزایش ضریب سیبک می‌شود. در نتیجه با افزایش ضریب سیبک بازده ترموالکتریک نیز بالا می‌رود. همچنین نتایج نشان می‌دهد که خواص گرمایی وابستگی شدیدی به حضور نقص و نوع آنها دارد.

مراجع

- [1] B.Alexander A; "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials"; *Nature materials* **10**, No. 8 (2011) 569-581.
- [2] J.Stevo K, et al; "Phonon thermal conductivity of graphene"; *Superlattices and Microstructures* **88** (2015) 330-337.
- [3] K. Hossein, et al; "Atomistic study of the lattice thermal conductivity of rough graphene nanoribbons"; *Electron Devices, IEEE Transactions on* **60**, No.7 (2013) 2142-2147.
- [4] K.Hossein, et al; "Engineering enhanced thermoelectric properties in zigzag graphene nanoribbons"; *Applied Physics* **111**, No.5 (2012) 054501.
- [5] Ng, T. Y, J. J. Yeo, and Z. S. Liu; "A molecular dynamics study of the thermal conductivity of graphene nanoribbons containing dispersed Stone-Thrower-Wales defects"; *Carbon* **50**, No.13 (2012) 4887-4893.
- [6] An.Rui-Li, et al; "Vacancy Effects on Electric and Thermoelectric Properties of Zigzag Silicene Nanoribbons"; *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, No.37 (2014) 21339-21346.
- [7] K.Zberekiet al; "Thermoelectric effects in silicene nanoribbons"; *Physical Review B* **88**, No. 11 (2013) 115404.
- [8] Z.Janina, Pasquale Pavone, and G.Cuniberti; "Vibrational modes and low-temperature thermal properties of graphene and carbon nanotubes: Minimal force-constant model"; *Physical Review B* **78**, No. 4 (2008) 045410.