خواص گرمایی نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی

فرشته مسعودی‌نیا، روح‌اله فرقدان*

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

دریافت: 1396/09/25 ویرایش نهائی: 1398/03/19 پذیرش: 1398/04/05

چکیده

این مقاله به‌بررسی تئوری خواص گرمایی نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی، با لبه‌های آرمچیری و زیگزاگی در ابعاد و هندسهٔ متفاوت می‌پردازد. به‌منظور محاسبهٔ طیف پاشندگی فونونی، ظرفیت گرمایی و خواص انتقال گرما، از مدل ثابت نیرو با در نظر گرفتن چهار همسایهٔ نزدیک و نظریهٔ لاندائور استفاده شده است. نتایج محاسبات نشان می‌دهد که خواص گرمایی مورد مطالعه در مقایسه با نانونوارهای کامل به‌ویژه در فرکانس‌های پایین، تفاوت چشمگیری دارند، در مدهای آکوستیکی، رسانش گرمایی فونونی و ضریب عبور فونونی به‌علت ساختار متفاوت لبه‌ها در مقایسه با نانونوارهای کامل و در نتیجه پراکندگی فونونی از لبه‌ها کاهش می‌یابند. همچنین ظرفیت گرمایی نیز تغییرات قابل‌توجهی مشاهده شده است، محاسبهٔ مدهای فونونی داخل و خارج از صفحه نیز نشان می‌دهد مدهای داخل صفحه نقش بیشتری در رسانش گرمایی دارند. این نتایج می‌تواند در بهینه‌سازی و طراحی نانوقطعات الکترونیکی و ترموالکتریکی مفید باشد.

کلیدواژگان: نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی، ضریب عبور فونونی، ظرفیت گرمایی فونونی، ضریب رسانش گرمایی فونونی

مقدمه

سهم عمدهٔ رسانش گرمایی در ساختارهای مختلف گرافیت توسط فونون‌ها صورت می‌گیرد [1]. رسانش گرمایی در نانونوارهای گرافنی و گرافن توسط فونون و به‌ویژه فونون‌های آکوستیکی صورت می‌گیرد [2،3]. شکل لبه می‌تواند تأثیر به‌سزایی در رسانش گرمایی داشته باشد، به‌طوری‌که رسانش گرمایی نانونوار لبه زیگزاگی به‌طور محسوسی، از رسانش نانونوار لبه آرمچیری به‌دلیل تفاوت بین محدودهٔ پراکندگی فونونی بیشتر می‌باشد [1،٤،٥]. اخیراً با استفاده از آخرین پیشرفت‌ها در سنتز نانونوارها، ساختارهایی از نانونوارهای گرافنی با نام نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی تولید شده است [6-15]. رسانش گرمایی این ساختارها به‌صورت محدودی مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج نشان می‌دهد که ساختار هندسی لبه‌ها سبب کاهش رسانش گرمایی می‌شود [١٥،١٦]. بررسی‌های صورت گرفته در این ساختارها نشان می‌دهد که، ویژگی‌های مختلف هندسی مانند طول و عرض بازوها و همچنین زوایای بین هر یک از بازوها اثرات مهمی بر روی خواص ترموالکتریکی دارند و می‌توانند بدون کاهش رسانش الکترونی، موجب بهبود چشمگیرخواص گرمایی مانند ضریب سیبک، ZT و ترموالکتریک سیستم شوند [7,13,17,18]. در این میان تهی جای‌های گسترده نیز خواص گرمایی نانونوارهای آرمچیری گرافنی را به‌شدت تحت تأثیر خود قرار می‌دهند [19].

این مقاله به‌مطالعهٔ چگونگی تغییرات رسانش فونونی و ظرفیت گرمایی نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی در چهار ساختار هندسی مختلف می‌پردازد. از آنجایی که رسانش گرمایی به‌شدت به‌ساختار هندسی حساس

* نویسندهٔ مسئول: rfarghadan@kashanu.ac.ir

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.
این مقاله تحت مجوز کریتیو کامنز تخصیص 4,0 بین‌المللی می‌باشد

است برای کاهش رسانش گرمایی به‌منظور افزایش ضرایب سیبک و کارایی قطعات ترموالکتریکی بررسی خواص ترموالکتریکی و گرمایی ساختارهای هندسی مختلف امری ضروری و اجتناب ناپذیر است. رویکرد اصلی در این طراحی‌ها آن است که با طراحی‌های مختلف لبه و ساختار، رسانش گرمایی نسبت به‌رسانش الکتریکی کاهش بیشتری داشته باشد و این امر در نهایت موجب بهبود ضرایب ترموالکتریکی می‌گردد. سهم مدهای مختلف فونونی و اثرات آرایش هندسی لبه‌ها در خواص گرمایی نانونوارهای لبه دندانه‌ای تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است [7,13-15,17]. نتایج ما در این پژوهش نشان می‌دهد، این نوع نانونوارهای لبه دندانه‌ای به‌دلیل کوچک بودن ضرایب رسانش گرمایی نسبت به‌نانونوارهای کامل، با کنترل خواص الکتریکی می‌توانند ضرایب ترموالکتریکی مناسب‌تری را پیش‌بینی کنند. نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی انتخاب شده دارای تعداد اتم‌ها و لبه‌های متفاوت می‌باشند. نشان داده خواهد شد که این جزییات ساختاریِ متفاوت، می‌تواند اثرات متفاوتی در خواص ترابرد گرمایی نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی ایجاد نماید. به‌منظور بررسی دقیق سهم مدهای فونونی متفاوت در رسانش گرمایی، سهم مدهای فونونی درون صفحه‌ای و بیرون صفحه‌ای در دماهای پایین به‌صورت ویژه مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج محاسبات نشان می‌دهد، که مدهای فونونی درون صفحه‌ای در دماهای کوچکتر، سهم بیشتری را در خواص گرمایی از خود نشان می‌دهد و تغییرات این نوع مدها به‌ویژه در مورد ظرفیت گرمایی نانونوارهای لبه دندانه‌ای در حضور لبه‌های دندانه‌ای محسوس‌تر است.

محاسبات تئوری

در این مقاله از روش‌های ثابت نیرو برای محاسبهٔ ماتریس دینامیکی و طیف فونونی و روش لاندائور برای محاسبهٔ رسانش فونونی، ضریب عبور و ظرفیت گرمایی و با استفاده از برنامه‌نویسی در محیط متلب است.

مدل ثابت نیرو

با استفاده از مدل ثابت نیرو، رابطهٔ پاشندگی نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی محاسبه می‌شود، برای تشکیل ماتریس دینامیکی به‌صورت رابطهٔ 1 نیروهای بین اتمی در تقریب هماهنگ ساده مانند ثابت‌های فنر در نظر گرفته می‌شوند [19]:

$$D^{ij}(k)=\Big(\sum_{j''}K^{(ij'')}-M_i\omega^2(k)I\Big)\delta_{ij}-\sum_{j'}K^{(ij')}e^{ik.R_{ij'}} \qquad 1$$

در رابطهٔ بالا $\Delta R_{ij}=R_i-R_j$ مختصات نسبی اتم iام با توجه به‌اتم jام است. ارتعاش اتم iام توسط ماتریس ثابت نیروی K^{ij} به‌اتم jام جفت می‌شود، که یک ماتریس 3×3 را تشکیل می‌دهد، این ماتریس را می‌توانید در مرجع [1] مشاهده کنید. جمع روی j''، جمع روی تمام مکان‌های همسایهٔ اتم iام، با $K^{(ij'')}\neq0$ است، جمع روی j'، جمع روی تمام مکان‌های معادل اتم jام است. k بردار شبکهٔ وارون و M_i جرم اتم کربن است. محاسبات مربوط به ماتریس دینامیکی تا همسایگی چهارم در نظر گرفته شده است. ماتریس ثابت نیرو نیز از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید [19،20]:

$$K^{(A,B_m)}=U_m^{-1}K^{(A,B_1)}U_m \quad (m=2,3) \qquad 2$$

U_m ماتریس دوران حول محور Z است، که اتم B_1 را به‌جایگاه اتم B_m می‌برد. علت استفاده از ماتریس‌های

دوران این است که زوایای اتم‌ها متفاوت است، ماتریس دوران برای چرخش‌های عمود بر صفحه نانوار، به‌صورت زیر می‌باشد:

$$U_m=\begin{pmatrix}\cos\theta_m & \sin\theta_m & 0\\ -\sin\theta_m & \cos\theta_m & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \qquad 3$$

ماتریس دینامیکی با مشخص شدن ماتریس‌های ثابت نیرو برای تمامی همسایه‌ها، تشکیل می‌شود. ابعاد ماتریس دینامیکی 3N×3N است؛ این امر به‌علت آزادی عمل اتم‌ها در سه جهت، هنگامی که درون سلول N اتم وجود دارد می‌باشد. مثلاً برای ساختار الف در شکل 1 که ابرسلولی دارای 250 اتم است، ابعاد ماتریس‌های دینامیکی 750×750 خواهند بود که با قطری‌سازی دقیقِ آن‌ها، می‌توان فرکانس‌های مجاز طیف فونونی نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی را برحسب بردار شبکهٔ وارون k به‌دست آورد.

روش لاندائور

ضریب عبور فونونی برای نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی گرافنی را با استفاده از روش لاندائور می‌توان محاسبه کرد. با داشتن ضریب عبور فونونی و جایگذاری آن در رابطهٔ4 ظرفیت گرمایی در حجم ثابت نیز به‌دست می‌آید [21،22]:

$$C_v=3rk_B\int_0^{\infty}d\omega\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)^2\frac{\tau_S(\omega)}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)} \qquad 4$$

در رابطهٔ4، $\tau_S(\omega)$ ضریب عبور فونونی و $\hbar\omega$ انرژی فونون است. در این روش عبور شبه‌ذرات فونونی از کانال کاملاً الاستیک در نظر گرفته شده است. همچنین فرض می‌شود که تمامی اتصالات بالستیک و کاملاً بی‌درو هستند؛ در نتیجه تابع ضریب عبور برای مد دلخواه s به‌صورت یکنواخت پراکنده شده، و در رابطهٔ 5 نمایش داده شده است. در این رابطه، $\omega_s(q)$ پاشندگی از مدهای گسسته s را در بیشترین و کمترین مقدار خود بیان می‌کند [21]:

$$\tau_S(\omega)=\begin{cases}1 & \text{for } \omega_S^{min}\le\omega\le\omega_S^{max}\\ 0 & \text{otherwise}\end{cases} \qquad 5$$

به‌منظور افزایش دقت محاسبات فاصلهٔ بین ω_S^{max} و ω_S^{min} را $1cm^{-1}$ انتخاب کرده‌ایم. روش به‌کار گرفته شده در محاسبات فونونی روش ترابرد لاندائور به‌همراه تقریب نوسانگر هارمونیک می‌باشد. در این روش فرض می‌شود شبه‌ذرات فونونی بدون پراکندگی از کانال عبور می‌کنند که با توجه به‌طول همدوسی بالای فونونی در گرافن این تقریب می‌تواند تقریب مناسبی باشد. رابطهٔ5 مقاله بیانگر این موضوع می‌باشد که در هر فرکانسی که یک شاخه مجاز فونونی وجود داشته باشد، ضریب عبور نیز متناسب با آن شاخه در آن فرکانس خاص برابر با یک می‌باشد. اگر تعداد شاخه‌ها افزایش یابد به‌همان میزان ضریب عبور نیز افزایش می‌یابد. لذا ضریب عبور می‌تواند مقادیری بیشتر از یک هم داشته باشد و این موضوع تنها به‌تعداد شاخه‌های فونونی و یا کمیت آشنای چگالی حالت‌های فونونی در آن فرکانس خاص مربوط می‌شود. دقت شود در این روش چگالی حالت‌های فونونی با ضریب عبور دقیقاً برابر می‌باشد، که بدین معناست که هر شاخه فونونی مجاز می‌تواند یک فونون را عبور دهد. ما به‌منظور افزایش دقت محاسبات اختلاف فرکانس بیشینه و کمینه را بسیار کوچک (از مرتبهٔ1) انتخاب نموده‌ایم، و همین موضوع سبب تغییرات سریع و پلکانی در نمودار ضریب عبور فونونی در شکل2 می‌گردد.

در نهایت ضریب رسانش گرمایی را می‌توان به‌صورت $k_{ph}=\frac{J_{ph}}{\Delta T}$ تعریف کرد. در این رابطه ΔT به‌صورت $\Delta T = T_{hot} - T_{cold}$ می‌باشد. از معادلهٔ شار انرژی

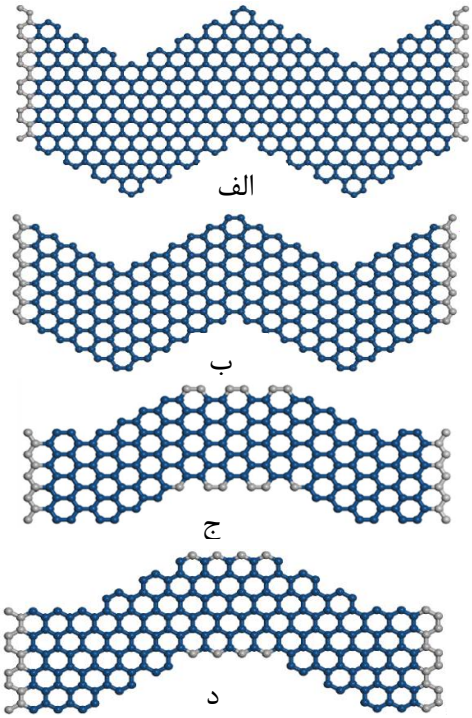
گرمایی (J_{ph}) و با جای‌گذاری $x=\frac{\hbar\omega}{k_BT}$ می‌توان معادلهٔ رسانش فونونی را به‌صورت زیر به‌دست آورد [21,22]:

$$\kappa_{ph}=\frac{k_B^2T}{h}\int_0^{\infty}dx\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}\,\tau\left(x\frac{k_BT}{\hbar}\right) \qquad 6$$

معادلهٔ 6، با در نظر گرفتن سهم تمام مدهای فونونی مجاز، ضریب رسانش فونونی را مشخص می‌کند. در این عبارت یک نتیجهٔ مهم این است که منحنی پراکندگی از تمام جزئیات به‌جزء تابع عبور مستقل است. این نتیجه از آنجا ناشی می‌شود که چگالی حالت‌ها در انتگرال فرکانس به‌وسیلهٔ سرعت گروه حذف می‌شود. برای رسم نمودار رسانش فونونی از $\frac{\kappa_{ph}}{\kappa_0}$ استفاده می‌شود که κ_0 به‌صورت $\kappa_0=\frac{\pi^2k_B^2T}{3h}$ می‌باشد [21].

نتایج و بحث

در این محاسبات نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی با چهار آرایش که شامل لبه‌های متفاوتی هستند نمایش داده شده است (شکل1). قسمت الف و ب به‌ترتیب دارای 250 و 144 اتم در هر ابرسلول است که با اتصال دو بخش نانونواری با لبه‌های یکسان آرمچیری و یا زیگزاگی با زاویهٔ 120 درجه تشکیل شده‌اند و به‌صورت AA و ZZ نام‌گذاری می‌شوند، شکل‌های ج و د به‌ترتیب دارای 192 و 216 اتم کربن در هر ابرسلول که با اتصال دو بخش نانونواری با لبه‌های مختلف آرمچیری و زیگزاگی با زاویهٔ 150 درجه تشکیل شده‌اند که به‌ترتیب به‌صورت AZAZ و ZAZA نام‌گذاری شده‌اند. همان‌طور که در شکل1 مشهود است ساختارهای لبه دندانه‌ای همان شکل ساختاری نانونوار زیگزاگ و آرمچیر را دارا هستند که شکل لبه‌های آن‌ها تغییر کرده یا برش داده شده است.



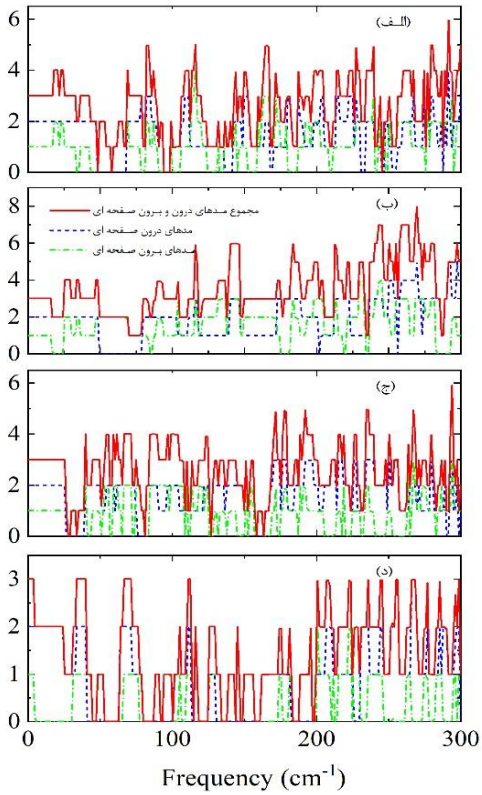
شکل1 الف) نانوویگلی با لبه‌های آرمچیری AA، ب) نانوویگلی با لبه‌های زیگزاگی ZZ، ج) نانوویگلی با لبه‌های آرمچیری و زیگزاگی AZAZ و د) نانوویگلی با لبه‌های زیگزاگی و آرمچیری ZAZA. اتم‌های لبه‌های آرمچیری و زیگزاگی موردنظر که نام‌گذاری ساختارها براساس آن‌ها صورت گرفته است با رنگ طوسی روشن در شکل مشخص شده‌اند.

برای تولید این ساختارها ما نانونوارهای گرافنی را رسم می‌کنیم و شکل لبه را با توجه به‌ساختار مورد نظر با حذف اتم‌های لبه‌ای ایجاد می‌کنیم. سپس برحسب فاصله همهٔ همسایگی‌ها تا مرتبهٔ چهارم شناسایی شده و طبق توضیحات رابطهٔ1 ماتریس دینامیکی ساخته می‌شود.

در شکل1 ساختار ابرسلول هر چهار ساختار نانونوارهای دندانه‌ای گرافنی مشخص شده است. به‌منظور بهبود کارایی قطعات ترموالکتریکی تلاش بر آن است که بدون کاهش خواص رسانایی الکترونی، ضرایب رسانش گرمایی این قطعات کاهش یابد. از آنجا

که ضرایب عبور الکترونی و فونونی در ساختارهای مختلف می‌توانند رفتار متفاوتی از خود نشان دهند، در ادامهٔ مقاله ما به‌بررسی اثرات ساختار هندسی در رسانش گرمایی می‌پردازیم. مهمترین دلیل رفتار دوگانهٔ ساختار هندسی در ترابرد الکترونی و گرمایی به‌این مسئله معطوف می‌شود که، بر خلاف رسانش الکترونی، عمدهٔ سهم رسانش گرمایی توسط فونون‌هایی با انرژی پایین صورت می‌گیرد. همچنین از آنجا که مدهای فونونی خارج صفحه‌ای در فرکانس‌های پایین جمعیت متفاوتی از مدهای درون صفحه‌ای دارند، سهم هر دو نوع مد فونونی را به‌تفکیک مورد بررسی قرار می‌دهیم. در شکل2، ضرایب عبور رسانش فونون‌ها در محدودهٔ فرکانسی $300cm^{-1}$ نمایش داده شده است. مقایسهٔ ساختارهای هندسی متفاوت (لبه‌های AA، ZZ، AZAZ و ZAZA.) نشان می‌دهد، که ساختار داخلی ابرسلول‌ها می‌تواند ضرایب عبور فونونی را در تمام محدوده‌های فرکانسی تغییر دهد.

نکتهٔ قابل توجه آن‌که مدهای درون صفحه‌ای حتی در حضور شکستگی در ساختار نانونوارهای کامل نیز سهم بیشتری در ضرایب عبور فونونی نسبت به مدهای درون صفحه‌ای دارند، به‌ویژه در فرکانس‌های ($\omega<20cm^{-1}$) این موضوع دیده می‌شود. در شکل‌الف در فرکانس‌های آکوستیکی سهم مدهای درون از صفحه بسیار بیشتر از سهم مدهای خارج صفحه‌ای می‌باشد، سپس ضریب عبور فونونی با افزایش فرکانس یک روند کاملاً نوسانی پیدا می‌کند. که البته در چندین فرکانس در محدودهٔ فرکانسی ($0<\omega<200\ cm^{-1}$) ضریب عبور صفر می‌شود. ضریب عبور ساختارهای لبه



شکل2. ضریب عبور فونونی نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی با ساختار هندسی متفاوت (در محدودهٔ فرکانس پایین تا متوسط). خط ممتد مربوط به مجموع مدهای درون و برون صفحه‌ای، خط‌چین مربوط به مدهای خارج از صفحه و خط-نقطه مربوط به مدهای داخل صفحه است. نانونوارهای لبه دندانه‌ای الف) با لبه‌های AA، ب) با لبه‌های ZZ، ج) با لبه‌های AZAZ و د) با لبه‌های ZAZA.

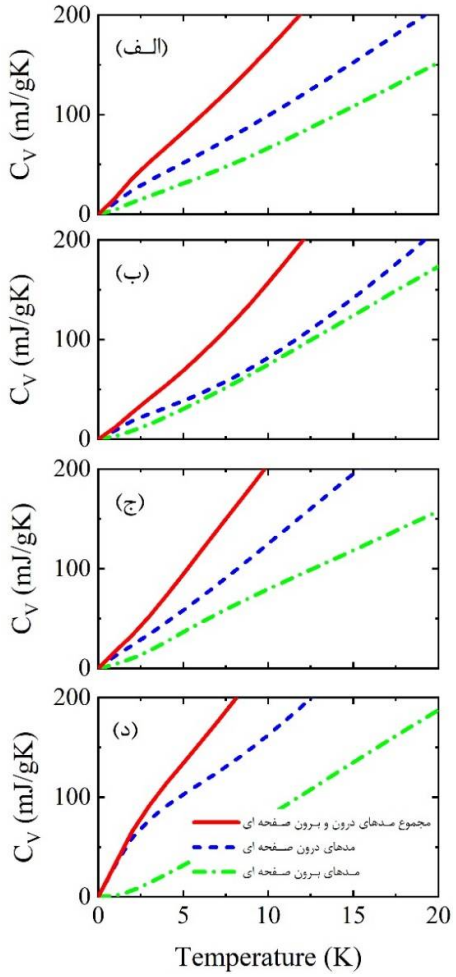
دندانه‌ای در مقایسه با نانونوارهای گرافنی نوسانات بسیار بیشتری دارد. این موضوع با توجه به‌اندازهٔ بزرگتر سلول‌های این ساختار و موقعیت‌های متفاوت هندسی اتم‌های کربن که منجر به‌افزایش چشمگیر تعداد شاخه‌های فونونی می‌گردد، قابل توجیه می‌باشد. جالب توجه آنکه در همهٔ ساختارها در محدودهٔ فرکانس‌های ($\omega>800cm^{-1}$) سهم مدهای خارج از صفحه‌ای صفر می‌شود و تنها ضریب عبور برای شاخه فونونی درون صفحه‌ای مقدار خواهد داشت.

در شکل2ب همانند دیگر ساختارها در محدودهٔ فرکانس‌های بسیار پایین سهم مدهای درون صفحه‌ای اکوستیکی دو برابر سهم مدهای برون صفحه‌ای می‌باشد که با توجه به دو درجهٔ آزادی اتم‌های کربن در صفحه گرافن و یک درجه آزادی در راستای عمود آن قابل توصیف می‌باشد. همچنین از انجا که جزئیات ضریب عبور برحسب فرکانس فونونی به‌شدت تغییر می‌کند. می‌توان انتظار داشت که ظرفیت حرارتی و ضریب رسانندگی گرمایی فونون‌ها نیز با توجه به‌تغییرات شکل لبهٔ ساختارهای لبه دندانه‌ای متفاوت خواهد بود. در محدودهٔ فرکانسی ($80<\omega<100\ cm^{-1}$) شاهد کاهش چشم‌گیر ضریب عبور و بیشتر شدن سهم مدهای خارج صفحه‌ای در مقایسه با سهم مدهای درون صفحه‌ای هستیم. که نشان‌دهندهٔ رفتار غیر قابل پیش‌بینی مدهای فونونی در محدوده‌های نوسانی مختلف می‌باشد. رفتارهای مشابهی در شکل‌های ج و د دیده می‌شود، که هرچند از نظر جزئیات اندازه و رفتار ضریب عبور برای دو نوع مد درون و بیرون صفحه‌ای متفاوت هستند اما وجود نوسان‌های شدید در ضریب عبور را پیش‌بینی می‌کنند.

از طرف دیگر مقایسهٔ ضرایب عبور فونونی در ساختارهایی با لبه‌های آرمچیری و زیگزاگی نشان می‌دهد، نه تنها بازوهای متصل شده با زاویه به نانونوارها می‌تواند در تغییرات ضرایب عبور فونونی مؤثر باشد، بلکه هندسهٔ لبه‌ها نیز نقش به‌سزایی در تغییر خواص گرمایی می‌تواند داشته باشد. این تغییرات در بازه‌های فرکانسی مختلف، متفاوت بوده و رفتاری منظم و قابل پیش‌بینی ارائه نمی‌کند، و در محدوده‌های فرکانسی مختلف دارای تفاوت‌های محسوسی با یکدیگر هستند. همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است در فرکانس‌های آکوستیکی نمودار ضریب عبور فونونی هر چهار ساختار بسیار متفاوت هستند. در فرکانس‌های ($\omega<300cm^{-1}$) به‌صورت کلی ضریب عبور فونونی یک روند نوسانی با تغییرات سریع دارد و سهم مدهای درون از صفحه در ضریب عبور فونونی بیشتر از سهم مدهای بیرون صفحه‌ای است دقت شود برخلاف شکل2-الف و ب که لبه‌ها یکپارچه آرمچیری و یا زیگزاگی هستند در شکل2-ج و د ترکیبی از لبه‌های آرمچیری و زیگزاگی را مشاهده می‌کنیم.

در شکل3 تغییرات دمایی ظرفیت گرمایی برای مدهای فونونی درون و بیرون صفحه‌ای در چهار ساختار لبه دندانه‌ای (نمایش یافته در شکل1) رسم شده است. به‌منظور مقایسهٔ ظرفیت گرمایی از آنجا که ابرسلول‌های مختلف تعداد اتم‌های متفاوتی دارند؛ ظرفیت گرمایی محاسبه شده، به‌تعداد اتم‌های ابرسلول تقسیم شده است. اما به‌دلیل وابستگی ویژگی‌های ترابردی به‌جزئیات اتمی و بلوری ساختارها، رفتار ویژگی‌های ترابردی در دماهای متفاوت یکسان نخواهد بود. به‌عنوان مثال، ضرایب عبور فونونی در برخی فرکانس‌ها کاهش و در برخی دیگر افزایش می‌یابد (شکل2)، این موضوع می‌تواند تأثیرات مختلفی به‌ویژه در دماهای پایین، که مدهای فونونی کوچک و با تعداد کمتر حضور دارند ایجاد نماید.

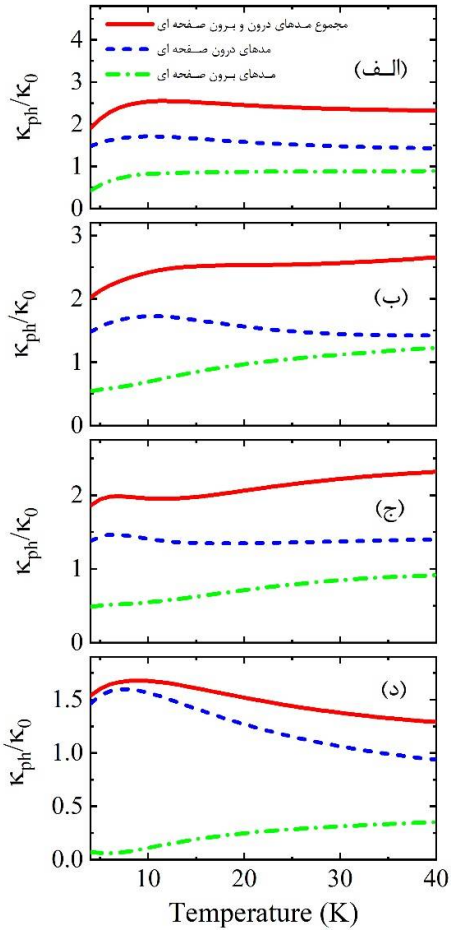
نتایج محاسبات ما نشان می‌دهد حتی در حضور بازوهایی با زوایای مختلف نیز، منحنی ظرفیت گرمایی رفتاری سهمی‌گون برحسب دما نشان می‌دهد. در نتیجه رفتار کیفی ظرفیت گرمایی نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی در حضور بازو تغییر نمی‌کند. مقایسهٔ سهم مدهای درون صفحه‌ای و بیرون صفحه‌ای نیز نشان می‌دهد، سهم عمدهٔ ظرفیت گرمایی در حضور بازوها متعلق به مدهای فونونی درون صفحه‌ای می‌باشد.



شکل3. ظرفیت گرماییی نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی با ساختار هندسی متفاوت (در محدودهٔ فرکانس پایین). خط ممتد مربوط به‌مجموع مدهای درون و برون صفحه‌ای، خط‌چین مربوط به مدهای خارج از صفحه و خط-نقطه مربوط به مدهای داخل صفحه است. نانونوارهای لبه دندانه‌ای الف) با لبه‌های AA، ب) با لبه‌های ZZ، ج) با لبه‌های AZAZ و د) با لبه‌های ZAZA.

نکتهٔ جالب توجه آنکه مدهای فونونی تغییرات شدیدی نسبت به‌حضور بازوها و لبه‌های مختلف در مقایسه با مدهای برون صفحه‌ای در دماهای پایین از خود نشان می‌دهند. همچنین مقایسهٔ ظرفیت گرمایی نانونوارهای کامل با ظرفیت گرمایی نانونوارهای لبه دندانه‌ای نشان می‌دهد که مدهای بیرون صفحهٔ مربوط به‌نانونوارهای کامل در دماهای کمتر از 5 کلوین دارای مقدار غیرصفر هستند در حالی‌که مدهای بیرون صفحهٔ مربوط به نانونوارهای لبه دندانه‌ای در این دماها میتواند حتی مقدار صفر نیز داشته باشد. اگر ظرفیت گرمایی نانونوارهای لبه دندانه‌ای را با ظرفیت گرمایی نانونوارهایی با تهی‌جای‌های گسترده در نظر بگیریم متوجه تفاوت فاحش این نمودارها می‌شویم [19]. در نانونوارهایی با تهی‌جای‌های گسترده مدهای داخل صفحه و خارج از صفحه همپوشانی دارند در حالی‌که در نمودارهای شکل3 می‌توان مشاهده کرد سهم مدهای داخل صفحه و خارج از صفحه بسیار با یکدیگر متفاوت است و در همهٔ ساختارهای مورد بررسی سهم مدهای درون صفحه‌ای از بیرون صفحه‌ای به‌صورت محسوسی بیشتر می‌باشد (این موضوع در دماهای بالاتر نیز صادق می‌باشد، که در دماهای بالاتر در این مقاله نشان داده نشده است). لازم به‌ذکر است که با افزایش دما ظرفیت حرارتی به‌مقدار ثابت 2078 (mJ/gK) می‌رسد که تأیید کنندهٔ رفتار کلاسیکی ظرفیت حرارتی نانونوارها در دماهای بالا می‌باشد.

در شکل4، ضرایب رسانش فونونی برحسب دما در محدودهٔ دمای پایین، برای نانونوارهای لبه دندانه‌ای با لبه‌های مختلف به‌تفکیک، برای مدهای درون و بیرون صفحه‌ای رسم شده است. به‌دلیل پهن‌شدگی با لبه‌های مختلف به‌تفکیک، برای مدهای درون و بیرون صفحه‌ای رسم شده است. به‌دلیل پهن‌شدگی ناشی از تابع توزیع بوز-انیشتن، تابع رسانش برحسب دما از خود رفتاری پله‌ای نشان نمی‌دهد. به‌صورت کلی، ضریب رسانش فونونی برای مدهای درون صفحه‌ای و مدهای بیرون صفحه‌ای رفتاری سهمی‌گون برحسب دما مشاهده می‌شود.



شکل4. رسانش گرمایی فونونی نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی با ساختار هندسی متفاوت (در محدودهٔ فرکانس پایین). خط ممتد مربوط به‌مجموع مدهای درون و برون صفحه‌ای، خط‌چین مربوط به مدهای خارج از صفحه و خط-نقطه مربوط به‌مدهای داخل صفحه است. نانونوارهای لبه دندانه‌ای الف) با لبه‌های AA، ب) با لبه‌های ZZ، ج) با لبه‌های AZAZ و د) با لبه‌های ZAZA.

ضریب رسانش فونونی نسبت به‌ظرفیت گرمایی تغییرات شدیدتری را نسبت به ساختار هندسی نشان می‌دهد. همچنین برخلاف ظرفیت گرمایی، ضرایب رسانش فونونی نسبت به‌نوع لبه‌ها حساس‌تر بوده و تغییرات بیشتری را نشان می‌دهد (مقایسهٔ شکل3 و 4). علاوه‌براین به‌دلیل جمعیت فونونی بیشترِ مدهایِ درون صفحه‌ای در فرکانس‌های پایین ضرایب رسانش فونونی مدهای درون صفحه‌ای بزرگ‌تر است.

به‌طور کلی رفتار مدهای فونونی درون صفحه‌ای و بیرون صفحه‌ای برحسب دما، برای ساختارهای هندسی مختلف متفاوت می‌باشد. به‌عنوان مثال نوع بازوها و زاویهٔ اتصال آنها نیز نقش به‌سزایی در رسانش گرمایی بازی می‌کنند، برای نانونوارهای لبه دندانه‌ای با لبه‌های یکپارچه آرمچیری و یا زیگزاگی نسبت به نانونوارهایی با لبهٔ هم‌زمان زیگزاگ و آرمچیر (مقایسهٔ شکل4الف و ب با ج و د)، مقادیر بالاتری را دارا می‌باشند. از آنجا که ضرایب رسانش الکترونی نسبت به‌تقارن و هندسهٔ تقارن‌ها به‌شدت تغییر می‌کند [23]. همچنین می‌توان با توجه به‌رفتار مختلف ساختارهای دندان اره‌ای و اثرات مختلف مدهای فونونی بیرون و درون صفحه‌ای، این نتایج می‌تواند در بهینه‌سازی خواص ترموالکتریکی نانوساختارهای پایه کربنی مفید واقع شود. نکتهٔ قابل توجه آنکه محاسبهٔ سهم رسانندگی گرمایی توسط اتم‌ها و الکترون‌ها در شبکهٔ گرافن نشان می‌دهد که تنها حدود یک درصد از انتقال انرژی توسط الکترون‌ها منتقل می‌شود [1] لذا در این مقاله از سهم الکترونی در محاسبات صرف نظر شده است.

نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه با استفاده از روش ثابت نیرو و روش لاندائور به‌محاسبهٔ ضرایب عبور، ظرفیت گرمایی و ضرایب رسانش فونونی نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی با لبه‌های مختلف پرداخته‌ایم. در این بررسی که در محدودهٔ دماهای پایین در حدود (T<20K) صورت گرفته است، نقش مدهای فونونی درون صفحه‌ای و بیرون صفحه‌ای به‌تفکیک مورد بررسی قرار گرفته است. در حضور بازوهایی متصل به‌یکدیگر با زاویه‌های 120 و 150 درجه، نمودار پاشندگی فونونی و در نتیجهٔ آن ضرایب عبور فونونی در تمام محدودهٔ

فرکانسی به‌طور محسوسی تغییر می‌کند. نتایج محاسبات نشان می‌دهند مجموع مدهای درون صفحه‌ای و خارج از صفحه‌ای نانونوارهای لبه دندانه‌ای با لبه‌های یکپارچه از آرمچیر یا زیگزاگ بیشتر از مجموع مدهای درون صفحه‌ای و خارج از صفحه‌ای نانونوارهای لبه دندانه‌ای با لبه‌های ترکیبی از آرمچیر و زیگزاگ می‌باشد. همچنین تأثیر ساختار و هندسهٔ لبه، طول بازوها و زاویهٔ اتصال بازوها در ضریب عبور فونونی بسیار چشمگیر است. نتایج ما، نقش متفاوتی را برای دو نوع مد فونونی درون صفحه‌ای و بیرون صفحه‌ای در ظرفیت گرمایی و ضریب رسانش فونونی در مقایسه با نانونوارهای کامل نشان می‌دهد. تأثیر ساختار لبه و زاویهٔ اتصال بازوها در رسانش گرمایی بر روی رسانش گرمایی فونونی بیشتر از ظرفیت گرمایی می‌باشد، به‌صورتی که تفاوت زیادی بین سهم مدهای درون و بیرون صفحه‌ای در رسانش گرمایی هر چهار ساختار مشاهده می‌شود، البته در هر دو کمیت ظرفیت گرمایی و رسانش گرمایی، مدهای درون صفحه‌ای سهم بیشتری را دارا هستند. همچنین تغییرات مدهای درون و بیرون صفحه‌ای ظرفیت گرمایی و رسانش گرمایی فونونی نانونوارهای لبه دندانه‌ای گرافنی در مقایسه با این کمیت‌ها در نانونوارهای کامل و نانونوارهایی که دارای نقص تهی‌جای‌های گسترده هستند بیشتر است(به‌ویژه در دماهای پایین). این نتایج می‌تواند در بهینه‌سازی و طراحی نانو قطعات الکترونیکی و ترموالکتریکی مفید باشد.

مرجع‌ها

[1] A.A .Balandin, Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nature materials* ***10*** (2011) 569-581.

[2] H. Zhang, L. Geunsik, C. Kyeongjae, Thermal transport in graphene and effects of vacancy defects, *Physical Review B* ***84*** (2011) 115460.

[3] P. Xiao-Fang, et al, Tunable ballistic thermal conductance of electrons in strained graphene nanoribbons, *Carbon* ***100*** (2016) 36-41.

[4] H. Karamitaheri, et al, Engineering enhanced thermoelectric properties in zigzag graphene nanoribbons, *Journal of Applied Physics* ***111*** (2012) 054501.

[5] B. Liu, et al, Thermal conductivity of silicene nanosheets and the effect of isotopic doping, *Journal of Physics D: Applied Physics* ***47*** (2014) 165301.

[6] E.C. Girão, et al, Structural and electronic properties of graphitic nanowiggles, *Physical Review B* ***85*** (2012) 235431.

[7] W. Huang, J.S. Wang, G. Liang, Theoretical study on thermoelectric properties of kinked graphene nanoribbons, *Physical Review* ***B 84*** (2011) 045410.

[8] V.A. Saroka, et al, Band gaps in jagged and straight graphene nanoribbons tunable by an external electric field, *Journal of Physics: Condensed Matter* ***27*** (2015) 145305.

[9] E.C. Girão, et al, Emergence of atypical properties in assembled graphene nanoribbons, *Physical Review Letters* ***107*** (2011) 135501.

[10] X. Wu, X.C. Zeng, Sawtooth-like graphene nanoribbon, *Nano Research* ***1*** (2008) 40-45.

[11] L. Liang, E.C. Girão, Vincent Meunier, Quasiparticle band gaps of graphene nanowiggles and their magnetism on Au (111), *Physical Review B* ***88*** (2013) 035420.

[12] R.A. Bizao, et al, Mechanical properties and fracture patterns of graphene (graphitic) nanowiggles, *Carbon* ***119*** (2017) 431-437.

[13] L. Liang, et al, Enhanced thermoelectric figure of merit in assembled graphene nanoribbons, *Physical Review B* ***86*** (2012) 115438.

[14] E.C. Girão, E. Cruz-Silva, V. Meunier, Electronic transport properties of assembled carbon nanoribbons, *ACS nano* ***6*** (2012) 6483-6491.

[15] L. Liang, V. Meunier, Electronic and thermoelectric properties of assembled graphene nanoribbons with elastic strain and structural

dislocation. *Applied Physics Letters* ***102*** (2013) 143101.

[16] H. Sevinçli, et al, A bottom-up route to enhance thermoelectric figures of merit in graphene nanoribbons, *Scientific reports* ***3*** (2013) 1228.

[17] W. Huang, J.S. Wang, G. Liang, Theoretical study on thermoelectric properties of kinked graphene nanoribbons, *Physical Review B* ***84*** (2011) 045410.

[18] P. Yang, et al, Thermal management performance of bent graphene nanoribbons, *Rsc Advances* ***3*** (2013) 17349-17354.

[19] ر. فرقدان، ف. مسعودی‌نیا، اثر تهی‌جای‌های گسترده بر خواص گرمایی نانونوارهای آرمچیری گرافن، *مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران* **18** (1397) 322-329.

[20] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes London*, Imperial college press, (1998).

[21] J. Zimmermann, P. Pasquale C. Gianaurelio, Vibrational modes and low-temperature thermal properties of graphene and carbon nanotubes: Minimal force-constant model, *Physical Review B* ***78*** (2008) 045410.

[22] Z. Ferdows, R. Lake, Thermoelectric properties of Bi 2 Te 3 atomic quintuple thin films, *Applied Physics Letters* ***97*** (2010) 212102.

[23] C. Pan, J. He, D. Yang, K. Chen, Thermal Transport of Flexural and In-Plane Phonons Modulated by Bended Graphene Nanoribbons, *Journal of Nanomaterials* ***2016*** (2016) 6093673.