مجله مهندسی مکانیک مدرس، فروردین 1395، دوره 16، شماره 1، ص‌ص 345-352

ماهنامه علمی پژوهشی

مهندسی مکانیک مدرس

mme.modares.ac.ir

هدایت حرارتی نانو نوار گرافن متخلخل استفاده‌شده در عملیات آشکارسازی جرم

صادق صادق زاده[1*]، نوید رضاپور[2]

1- استادیار، گروه فناوری نانو، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

2- دانشجوی کارشناسی ارشد، رشته فناوری نانو، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

* تهران، صندوق پستی 163-16765، sadeghzadeh@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 23 مهر 1394

پذیرش: 04 دی 1394

ارائه در سایت: 03 بهمن 1394

کلید واژگان:

گرافن

ضریب هدایت حرارتی

دینامیک مولکولی

جای خالی

نانو افزودنی فلزی

چکیده

در این مقاله، بازدهی هدایت حرارتی نانونوار گرافنی دارای نقص در برابر حضور نانوذرات افزوده در عملیات آشکارسازی جرم های کوچک با استفاده از دینامیک مولکولی غیرتعادلی معکوس مورد مطالعه قرار گرفته است. مدیریت هدایت حرارتی این ساختار به دلیل تلفات القایی در هدایت الکتریکی بسیار موردبحث بوده و هر راهی که بتواند هدایت حرارتی گرافن را تحت مدیریت قرار دهد بسیار کارآمد خواهد بود. در این مقاله دیده شده که حین انجام عملیات آشکارسازی، در اثر ایجاد تخلخلهایی در سطح نانونوار و یا افزوده شدن نانوذرات خارجی، خواص حرارتی گرافن تغییر قابل توجهی می‌نماید که این مساله باید در کالیبراسیون سنسورهای جرمی بر مبنای گرافن مدنظر قرار گیرد. بطور خلاصه، شبیه‌سازی‌ها نشان داده که ضریب هدایت حرارتی گرافن با افزایش حضور نانو ذرات آهن کاهش می‌یابد. در لبه‌های نوار گرافنی مقدار ضریب هدایت حرارتی از بقیه‌ی نقاط بیشتر است که نشان می‌دهد مکان جای خالی و نانوذره بر ضریب هدایت حرارتی اثرگذار است. به‌عنوان نتیجه‌ای جالب‌توجه، مقدار ضریب هدایت حرارتی حالت جای خالی بیشتر از حالت نانوذره همراه با جای خالی بوده و افزایش قطر حفره، اثر مستقیم بر کاهش مقدار ضریب هدایت حرارتی داشته به‌طوری‌که با افزایش قطر حفره از 0.5 نانومتر به 4.4 نانومتر در یک نوار گرافن با عرض 5 نانومتر، مقدار ضریب هدایت حرارتی از 67 W/mK به 1.43 W/mK می‌رسد.

Thermal Conductivity of Porous Graphene Nanoribbon Implemented in Mass Detection Operations

Sadegh Sadeghzadeh*, Navid Rezapour

Mechanical Engineering Department, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran.
*P.O.B. 5517910179 Tehran, Iran, maligoodarz@srttu.edu

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper
Received 15 October 2015
Accepted 25 December 2015
Available Online 23 January 2016

Keywords:
Graphene
Thermal conductivity coefficient
Molecular Dynamics
Defect
metallic nanoparticles additives

ABSTRACT

In this paper, efficiency of defected graphene nano ribbon incorporated with additional nanoparticles on mass detection operations is studied via the Reverse Non Equilibrium Molecular Dynamics (RNEMD) method. Thermal conductivity management of this structure is challenging because of imposed losses in electrical conductivity and any procedure that could manage the thermal conductivity of graphene will be useful. In this paper it is observed that on the mass detection operation, due to the porosity generation in the nano ribbon surface or even creation of external nanoparticles, thermal properties of graphene change considerably. This should be noted in calibration of graphene based mass sensors. In summary, Results show that the graphene's thermal conductivity would reduce by increasing the concentration of nanoparticles and thermal conductivity of graphene is higher when porosities and impurities are at the edges. This indicates that the location of vacancies and nanoparticles influences the thermal conductivity. For a better thermal management with the help of nanoparticles, with respect to the porosities, addition of nanoparticles decreases the thermal conductivity more and more. By increasing the cavity's diameter from 0.5nm to 4.4nm in a specific single layer graphene, thermal conductivity was reduced from 67 W/mK to 1.43 W/mK..

1- مقدمه

نانو حسگرها ازلحاظ بعد هندسی به 8 حالت نانولوله، نانو فیبر، نانوسیم، نانو حفره، نانوکاوشگر، نانوذره، نقاط کوانتومی و نانوفیلم تقسیم می‌شوند. اساس نانو حسگرها به دست آوردن اطلاعات در ابعاد اتمی و انتقال آن به حالت ماکروسکوپیک برای آنالیز داده‌هاست. مکانیسم تشخیص از طریق دقت در شناسایی اتم‌ها یا مولکول‌های خاصی است که به‌وسیله‌ی اندازه‌گیری تغییر حجم و غلظت و جابه‌جایی و فرکانس و سرعت و الکتریسیته و نیروهای مغناطیسی و دما شناسایی می‌شوند. نوع متغیرهایی که با نانو حسگر شناسایی می‌شود به شش گروه تقسیم‌بندی می‌شود: متغیرهای مکانیکی، الکتریکی، نوری، شیمیایی، حرارتی و مغناطیسی. محدودیت نانو حسگر در اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی در نیم‌رساناها یک بحث جدی بوده و بسیاری از کارهای ارائه‌شده تاکنون از تشخیص گازها باانرژی جذب پایین و

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

S. Sadeghzadeh, N. Rezapour, Thermal Conductivity of Porous Graphene Nanoribbon Implemented in Mass Detection Operations, *Modares Mechanical Engineering,* Vol. 16, No. 1, pp. 345-352, 2016 (in Persian)

غلظت‌های متفاوت گاز ناتوان بوده و همچنین وابستگی حساسیت نانو حسگرهای نیم‌رسانا در شرایط محیطی یکسان متفاوت است.

در میان مواد نانو، نانولوله‌های کربنی و صفحات گرافنی کاربردی گسترده در نانو حسگرها دارند زیرا دارای خواص مکانیکی و الکتریکی ویژه‌ای هستند و دامنه‌ی فرکانسی و حسگری بالا داشته و جرم کمی نیز دارند و ازاین‌رو تعداد کمی از اتم‌ها و مولکول‌های خارجی اطراف نانو حسگر، می‌تواند تغییر فراوانی را در فرکانس‌های تشدید و سرعت‌های موجی آن ایجاد کند. عموما تقسیم‌بندی طراحی نانو تشدیدکننده‌ها به دو روش است: ارتعاشی (برای فرکانس تشدید) و انتشار موجی (برای سرعت‌های موجی)؛ که اساس آن‌ها شناسایی تغییر فرکانس تشدید یا سرعت‌های موجی در نانو حسگرهاست که ناشی از اتصال اتم‌های خارجی و مولکول‌ها با سطح حسگر است. چالش اصلی شناسایی تغییر قابل‌توجه در فرکانس‌های تشدید یا سرعت موج در وضوح بالاست. با توجه به کاربرد گسترده گرافن در تشخیص و آشکارسازی جرمهای مختلف، به نظر می رسد که حین انجام عملیات آشکارسازی، خواص حرارتی گرافن تغییر نماید؛ بنابراین این مقاله سعی نموده است نشان دهد که این تغییر قابل توجه بوده و در کالیبراسیون سنسورهای جرمی بر مبنای گرافن باید مدنظر قرار گیرد. شکل 1، یک نمونه صفحه گرافنی را نشان می‌دهد که در آن ذراتی جهت شناسایی بر روی صفحه قرار دارند و این صفحه دارای یک نقص ذاتی برآمده از مشکلات فرآیند ساخت نیز هست. اینکه چنین نقصی چه ایراد جدی‌ای به پاسخ نهایی سیستم وارد می‌نماید و همچنین اثر وجود نانوذره‌ها برای شناسایی چه تغییراتی بر خواص خوب و قابل اشاره نوار گرافنی ایجاد می‌کنند، سؤالاتی است که در این مقاله به آن پاسخ داده می‌شود. در شکل 1، نقاط کناری ثابت شده‌اند تا شرایط مرزی گیردار در مرزها را به نمایش بگذارند.

از طرفی دیگر، تلاش‌های تجربی در مقیاس نانو گران بوده و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) و روش‌های مکانیک‌های پیوسته در حسگرهای نانو تشدید استفاده می‌شود که دارای امتیازاتی است. شبیه‌سازی MD در مقایسه با آزمایش‌های تجربی، جزئیات بیشتری را در واکنش بین‌اتمی و مولکول‌های پیچیده ارائه می‌دهد. محاسبات مدل‌های پیوسته، گران نیست و فرمولاسیون آن ساده است و به آن به‌صورت فیزیکی باید نگاه کرد. محدودیت ذاتی مدل‌های پیوسته، حذف ساختارهای گسسته در مقیاس اتمی است و نتایج قابل‌اعتمادی در آنالیزهای خاص نمی‌دهد.

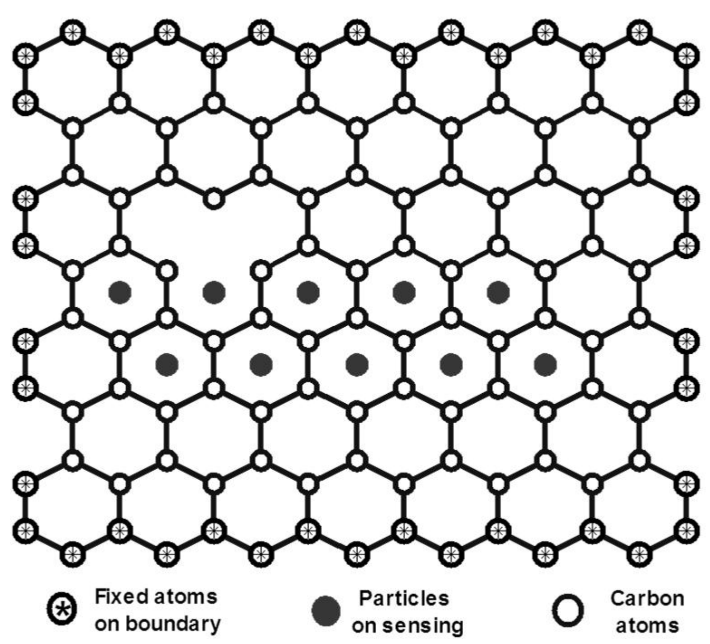

Fig. 1 Single layer graphene that is known as a mass detector.

شکل 1. صفحه‌ی گرافنی تک لایه که به‌عنوان حسگر جرمی شناخته می‌شود.

گرافن تا سال 2004 در شرایط معمول محیطی ناپایدار فرض می‌شد تا اینکه برای اولین بار آندره گایم و کنستانتین نوسلوف از وجود گرافن پرده برداشته و جایزه‌ی نوبل سال 2010 را از آن خود کردند [2,1].

خواص حرارتی، الکترونیکی و مکانیکی فوق‌العاده‌ای در گرافن مشاهده‌شده و بنابراین گرایش به این ماده افزایش یافته تا حرارت که به‌عنوان توان اتلافی، مانع رشد صنعت الکترونیک است رفع شود. علی‌رغم پیشرفت‌های چشمگیر بشر در صنعت الکترونیک، هنوز هم جستجو برای مواد جدید هادی حرارت در جریان بوده و بیشترین تلاش‌ها برای ساخت و به‌کارگیری وسایل گرافنی و خصوصا ترانزیستورهای اثر میدانی گرافنی[1] صورت می‌گیرد [3]. با توجه به خواص الکتریکی و گرمایی گرافن، می‌توان کاربردهای بالقوه‌ای را در وسایل نانوالکترونیکی و به‌طورکلی در مدیریت گرمایی برای آن متصور بود. بر اساس نتایج منتشرشده تاکنون، مقدار هدایت حرارتی گرافن در محدوده بسیار بالایی گزارش‌شده به‌طوری‌که با استفاده از طیف‌سنج رامان مقدار ضریب هدایت حرارتی بین 2500-5300 W/mK اندازه‌گیری شده است [4,2]. برای رسیدن به یک سیستم مطلوب بر پایه گرافن می‌توان تغییراتی را در ساختار اولیه طراحی شده‌ی این سامانه‌ها ایجاد نموده و سیستم گرافنی را برای رسیدن به محدوده دلخواهی از ضریب هدایت حرارتی پیش طراحی نمود. به‌عنوان نمونه، ترکیب توأمان نانو ذرات فلزی با گرافن منجر به خواص انتخاب گری و درنتیجه افزایش حساسیت حسگرهای گازی گرافنی می‌شود [5]. علاوه بر این، حفرات گرافنی نیز آینده‌ی خوبی در کاربردهای نانوالکترونیک و مخصوصا در مواد نیمه‌هادی داشته و به‌کارگیری آن‌ها در مدیریت اتلاف حرارت اهمیت به خصوصی در تلاش‌های تحقیقاتی تئوری و آزمایشگاهی دارد [6]؛ همچنین، عیوب مختلف مانند جای خالی نقطه‌ای و ناخالصی و نابه جایی می‌توانند حین سنتز تغییر کرده و اثرات قابل‌توجهی بر خواص گرافن بگذارند؛ به‌طوری‌که بتوان خواص دلخواهی در حین ساخت ایجاد نموده و در جریان طراحی نانومواد به کار برد [7]. با توجه به کارهای پیشین صورت گرفته می‌توان گفت، عیوب بر خواص فیزیکی و شیمیایی اثر گذاشته و پاسخ الکتریکی گرافن دارای عیب به مولکول‌های گاز No2 بهتر از حالت بدون عیب است [8]. همچنین، افزایش چگالی جای خالی در گرافن می‌تواند ضریب هدایت حرارتی را به‌طور قابل‌توجهی کاهش دهد [9]. با توجه به اهمیت افزودن نانو ذرات بر بسترهای گرافنی و همچنین وجود حفرات در آن‌ها، در این مقاله سعی شده است تا اثرات حضور توأمان هردوی این اثرات بر مقدار ضریب هدایت حرارتی مطالعه شود. همچنین اثرات اندازه‌های مختلف حفرات و نانوذره‌های فلزی بر هدایت حرارتی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. در این روش، از MD برای شبیه‌سازی و طراحی سیستم استفاده‌شده و در مقایسه با کارهای پیشین صحه‌گذاری شده و سپس اثرات مختلف با این روش مطالعه و تحلیل‌شده‌اند. می‌توان این روش را برای بررسی بسیاری از سامانه‌های فیزیکی با موفقیت به کار برد.

2- مدلسازی و شبیه سازی مسأله

شکل 2 یک نمونه کلی از سیستم تک لایه گرافن (به طول 12 nm و عرض 5nm) دارای حفره و یک نانوذره فلزی بر روی یکی از حفرات آن را نشان می‌دهد. طوری که در ابتدا حفراتی به‌صورت رینگ بر روی تک لایه‌ی گرافن قرار داده‌شده و سپس نانو ذرات آهن بر روی این حفرات قرارگرفته است. روش‌های مختلفی برای محاسبه‌ی ضریب هدایت حرارتی معرفی شده‌اند که

1- Graphene Field Effect Transistors (GFET)

[DOR: 20.1001.1.10275940.1395.16.1.24.7]

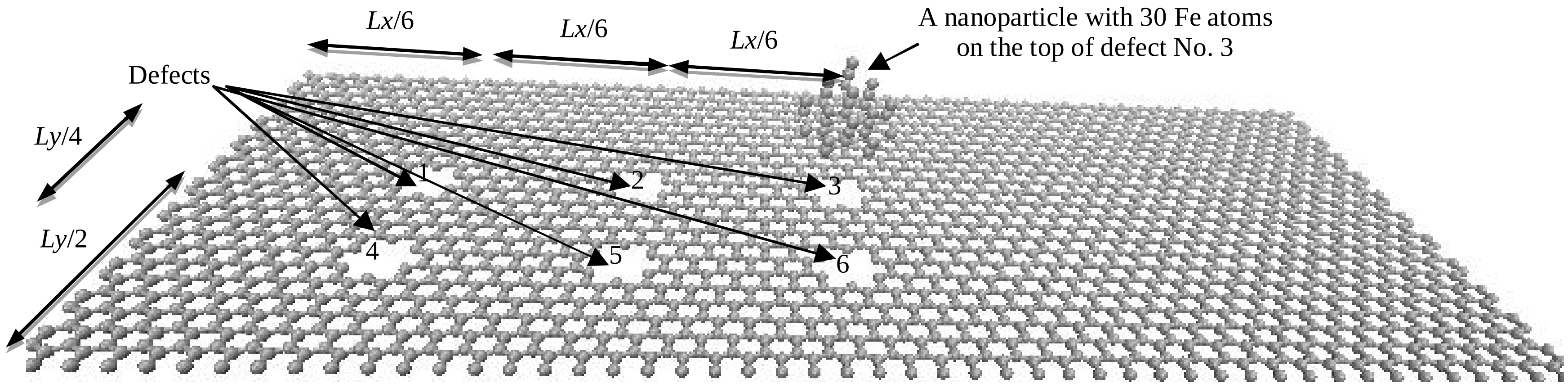

Fig. 2 An iron nano cluster on the top of a defected single layer graphene

شکل 2. نانوخوشه آهن بر روی تک لایه‌ی گرافن عیب دار

از آن جمله می‌توان ترموستاتی مستقیم، گرین کوبو و دینامیک مولکولی غیر تعادلی معکوس را نام برد.

در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی غیر تعادلی معکوس، از نرم‌افزار شبیه‌ساز بزرگ‌مقیاس اتمی مولکولی لمپس[1] استفاده شده است [10]. با توجه به فیزیک مسئله، دو طرف تک لایه در جهت شار حرارت ثابت شده و سپس به نوار کوچکی از کناره سمت چپ و راست به ترتیب مقدار مشخصی از گرما کاسته و افزوده می‌شود تا به‌وسیله‌ی گرادیان دمایی ایجادشده و قانون فوریه بتوان ضریب هدایت حرارتی را محاسبه نمود. شرایط مرزی در جهت شار حرارت به‌صورت مرزی دوره‌ای بوده به‌طوری‌که ذرات در سراسر مرز در تعامل‌اند و آن‌ها می‌توانند از یک سر جعبه وارد و از سر دیگر خارج شوند.

اکثر بررسی‌های صورت گرفته برای محاسبه‌ی ضریب هدایت حرارتی گرافن براساس پتانسیل ترسف شبیه‌سازی شده، اما در مطالعه‌ی حاضر با استفاده از روش برنر این مقدار برای لبه‌های زیگزاگ به‌دست‌آمده است. به‌عنوان میدان پتانسیل موردقبول، از واکنش تجربی بین‌مولکولی به‌روز شده پیوند ی[2] آیربو استفاده‌شده است [11]. انرژی پتانسیل اتم‌های کربن کووالانسی پیوندی از رابطه (1) به دست می‌آید.

$$E_{\mathrm{GNR}} = \sum_{i}\sum_{j(>i)}[V^{R}(r_{ij}) - b_{ij}V^{A}(r_{ij})] \qquad (1)$$

در رابطه‌ی (1)، r_{ij} فاصله‌ی بین اتم‌های i و j و V^R و V^A واکنش‌های جفتی هستند که به ترتیب نمایانگر دافعه و جاذبه ی بین‌اتمی بوده و b_{ij} پارامتر پیوندی، وابسته به واکنش‌های چند گانه بین اتم‌های i و j است. این پتانسیل، منجر به شکستن پیوند کووالانسی شده و با تغییراتی در هیبریدیزاسیون اوربیتال های اتمی درون پتانسیل کلاسیک همراه می‌شود. رابطه‌ی (2) برای بیان انرژی کلی گرافن به همراه ناخالصی Fe قابل بیان است.

$$E_{\mathrm{total}} = E_{\mathrm{GNR}} + E_{\mathrm{Fe}} + E_{\mathrm{LJ}} \qquad (2)$$

که در آن، E_{total} انرژی پتانسیل کلی گرافن توأم با ناخالصی، و E_{GNR} از رابطه‌ی آیربو به‌دست‌آمده و سامانه‌های آهن با استفاده از تابع پتانسیل روش اتم جاسازی‌شده[3] مدل شده که در رابطه‌ی (3) آمده است [12].

$$E_{\mathrm{EAM}} = F(\sum_{j\neq i}\rho(r_{ij})) + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\phi(r_{ij}) \qquad (3)$$

F انرژی جاسازی‌شده تابعی از ρ چگالی اتمی الکترون [4] و ϕ واکنش پتانسیل جفتی و i و j تعداد اتم‌ها و r_{ij} فاصله‌ی بین آن‌ها است. برای بیان پتانسیل بین لایه‌ای آهن و کربن از پتانسیل لناردجونز[5] توصیف‌شده در رابطه‌ی (4) استفاده می‌شود [13].

$$E_{LJ} = 4\varepsilon[(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^{6}] \qquad (4)$$

که در آن ε، عمق چاه انرژی و σ، فاصله‌ی تعادلی ضرایب مورداستفاده در پتانسیل‌اند. جدول(1) برای محاسبه‌ی پارامترهای واکنشی پتانسیل لناردجونز به کار می‌رود.

پارامترهای لناردجونز واکنش‌های بین آهن و کربن از قوانین اختلاط لورنتس- برتوله[6] محاسبه می‌شوند که از روابط (5) قابل‌محاسبه‌اند [11].

$$\sigma_{\mathrm{C-Fe}} = \frac{\sigma_{\mathrm{C-C}} + \sigma_{\mathrm{Fe-Fe}}}{2}, \quad \varepsilon_{\mathrm{C-Fe}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathrm{C-C}} \times \varepsilon_{\mathrm{Fe-Fe}}} \qquad (5)$$

با استفاده از جدول (1) و روابط (5)، پارامترهای واکنشی مربوطه برابر $\varepsilon_{\mathrm{C-Fe}} = 0.0409$ eV و $\sigma_{\mathrm{C-Fe}} = 2.9635$ nm محاسبه‌شده و مورداستفاده قرارگرفته‌اند.

2-1- روش شبیه‌سازی

مطابق شکل 3، مدل نانونوار گرافنی به 20 ناحیه‌ی مساوی در جهت افقی تقسیم می‌شود. اولین بخش به ناحیه‌ی سرد و آخرین بخش به ناحیه‌ی گرم تعلق دارد. با اعمال حرارت به بخش گرم، انرژی جنبشی به‌طور مصنوعی از ناحیه‌ی گرم به ناحیه‌ی سرد منتقل می‌گردد؛ بنابراین در حالت تعادل، شار حرارتی از طریق تبادل انرژی بین نواحی گرم و سرد به تعادل می‌رسد [9, 15].

برای بررسی اثر نانو ذرات فلزی، یک عیب در فاصله‌ی *Lx/6* از ابتدای نانو نوار گرافنی ایجاد کرده و در بالای آن یک خوشه آهن مستقر شده تا اثر ناخالصی و عیب، بصورت توأمان در ضریب هدایت حرارتی تک لایه‌ی نانو نوار گرافنی بررسی شود. در مرحله‌ی بعد این عیب و ناخالصی در فواصل تعیین‌شده قرار داده شده تا اثر مکان عیب بر آن مشخص گردد.

روش ورله سرعتی[7] به‌منظور حل دینامیک معادلات حرکت به‌کاررفته است[13]. گام زمانی 0.5 fs بوده و 2×10^{7} گام برای زمان استراحت استفاده

جدول 1 پارامترهای واکنشی به‌کاررفته در پتانسیل معادل لنارد-جونز

Table 1 Interfacial parameters of equivalent Lenard-Jones potential

جفت مولکولی	σ (Å)	ε (eV)
Fe-Fe[14]	2. 517	0. 70033
C-C [11]	3. 41	0. 00239

1- Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)
2- Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order (AIREBO)
3- Embedded atom method (EAM)
4- Atomic electron density
5- Lennard-Jones potential (LJ)
6- Lorentz-Berthelot (L-B) mixing rule
7- Velocity-Verlet integrator

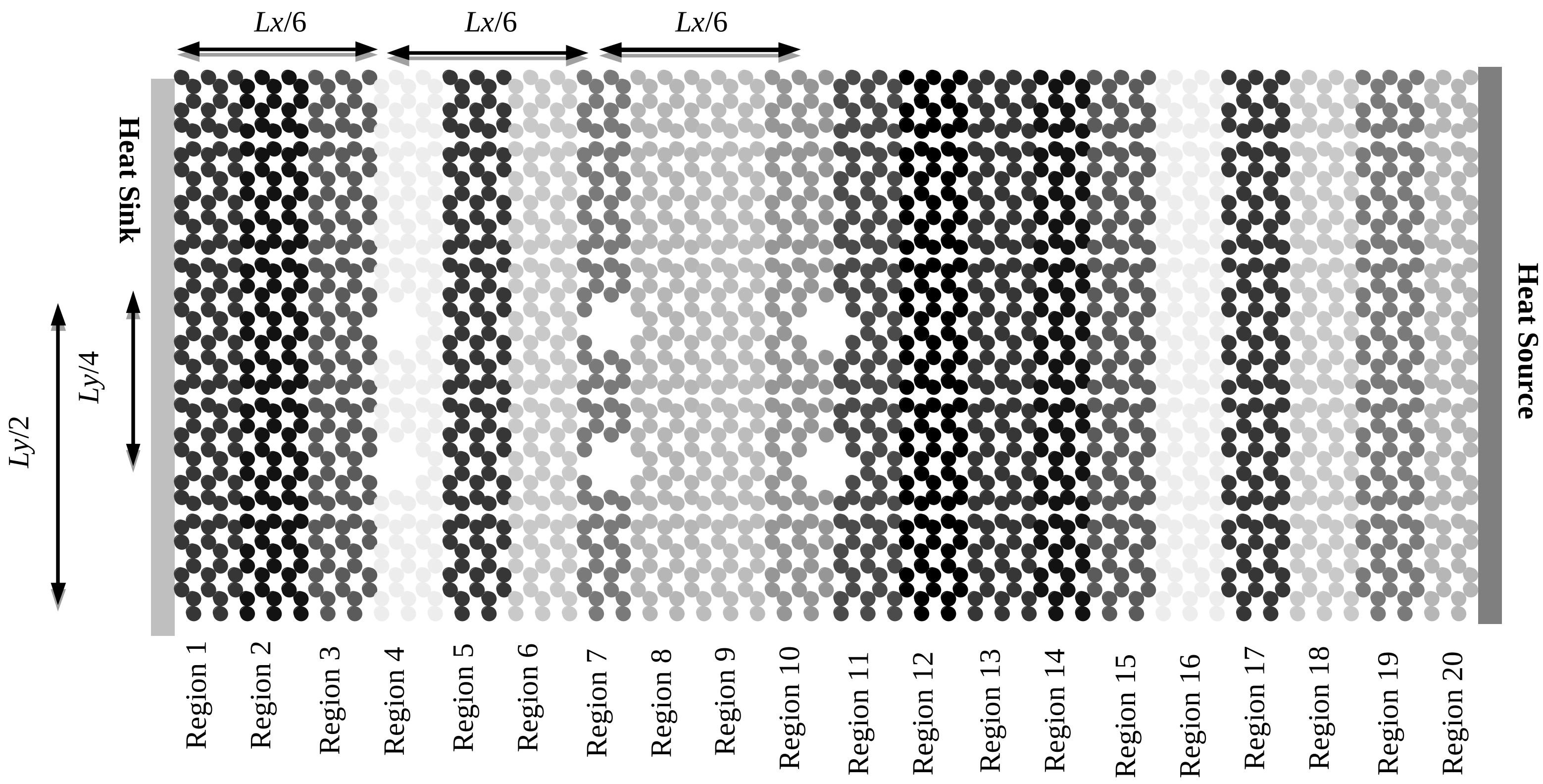

Fig. 3 The first and the last slabs are considered as cold and hot regions, respectively. After applying heat flux onto the hot region and subtracting that heat exactly from cold region, temperature profile of middle regions (slabs 2 to 19) are calculated

شکل 3، بخش 1 ناحیه‌ی سرد و بخش 20 ناحیه‌ی گرم در نظر گرفته‌شده است. پس از اعمال شار حرارتی لازم به ناحیه‌ی گرم و گرفتن همان شار از ناحیه‌ی سرد، پروفیل دمایی در نواحی میانی (2تا 19) محاسبه می‌شود.

شده تا سیستم تحت هنگرد کانونی متعادل شود. پس‌ازآن ترموستات نوز-هوور[1] با هنگرد میکرو کانونی به‌کاررفته تا انرژی ثابت شود. زمان شبیه‌سازی 20ns و اجرای شبیه‌سازی 4×10^7 گام است.

2-2- محاسبات ضریب هدایت حرارتی

در حالت ماکروسکوپی، ضریب هدایت حرارتی (k) طبق قانون فوریه، از رابطه‌ی (6) محاسبه می‌شود.

$$k = \frac{J}{2A \cdot \Delta T} \tag{6}$$

که A، ناحیه‌ی سطح مقطع گرافن بوده و ضخامت لایه‌ی گرافن را به‌طور پیش‌فرض 3.35 Å در نظر می‌گیریم. ΔT گرادیان دمایی در جهت طولی است. شار حرارت، جریان حرارت بر واحد سطح بوده که واحد آن (W/m^2) است. به‌منظور تحمیل شار گرمایی و محاسبه‌ی پروفیل گرمایی، جعبه‌ی شبیه‌سازی به N بخش در جهت x تقسیم می‌شود. بخش‌ها طوری انتخاب می‌شوند که ضخامت و حجم یکسانی داشته باشند. دمای جنبش محلی لحظه‌ای T_k در بخش k ام از رابطه‌ی(7) قابل‌محاسبه است.

$$\frac{3}{2} n_k k_B T_k(slab) = \sum_{i \in k}^{nk} m_i {v_i}^2 \tag{7}$$

که در آن، n_k برابر با تعداد اتم‌ها، k_B ثابت بولتزمن، m جرمی از اتم کربن و v_i سرعت i امین اتم است [16,15,9].

3- بحث و نتیجه‌گیری

3-1- صحت سنجی

برای اطمینان از صحت کار ارائه‌شده، ضریب هدایت حرارتی برای نانونوار گرافن زیگزاگ بدون عیب با نتایج ارائه‌شده در [9] و [16] مقایسه شده است؛ همچنین در مرحله‌ی بعد عیوبی روی نانونوار گرافن معلق در مناطق مختلف (1.2 nm, 2 nm, 2.7 nm, 3.5 nm, 4.2 nm) گذاشته‌شده و نتایج به‌دست‌آمده با [15] مقایسه شده است. در [17] مقدار ضریب هدایت حرارتی برای نوار گرافنی با طول 10 نانومتر و عرض 2.1 نانومتر 102.07 W/mK گزارش شده است. ضریب هدایت حرارتی وابسته به طول بوده که علت آن پراکندگی فونون آکوستیک است. برای مثال این مقدار برای طول دو برابر در مرجع ذکرشده برابر با 140 W/mK است. مقادیر بزرگ‌تری نیز برای آن گزارش‌شده که اساسا به طول گرافن وابسته است. البته پتانسیل مورداستفاده بین اتم‌های کربن، شرایط مرزی مختلف در جهت انتقال حرارت و روش‌های ترموستاتی مختلف در محاسبه‌ی ضریب هدایت حرارتی، منجر به اختلاف نتایج شده و بر مقادیر محاسبه‌شده مؤثرند. مقادیر بسیار بزرگی بین 3000 تا 5000 W/mK (سایز میکرومتر) در [18] گزارش‌شده اما طول گرافن (12nm) موردمطالعه در این کار بسیار کوتاه‌تر از پویش آزاد میانگین فونونی فوق‌العاده بلند در مواد کربن تک اتمی (در حدود 1µm) است. فونون با طول‌موجی بزرگ‌تر از دو برابر اندازه‌ی شعاع قطع شبیه‌سازی، منجر به کاهش ضریب هدایت حرارتی می‌شود. شکل 4 مقایسه‌ی تغییرات دما در نواحی میانی هر نانونوار و اثر طول‌های مختلف بر آن را نشان می‌دهد.

مقدار ضریب هدایت حرارتی برای طول 20 نانومتر در [19] برای گرافن با آرایش زیگزاگ 92.3W/mK گزارش‌شده است. همچنین برای طول 12 نانومتر در [15] برابر با 121 W/mK اندازه‌گیری شده است. در [20] منحنی برای طول‌های مختلف نانونوار گرافن ارائه‌شده است. شکل 5، مقایسه بین نتایج کار حاضر و مراجع مورداشاره برای تغییرات ضریب هدایت حرارتی برحسب طول‌های مختلف نانونوار را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، تطابق بسیار خوبی بین نتایج دیده می‌شود. شکل 6 مقایسه‌ی تغییرات دما در نواحی میانی و اثر موقعیت‌های مختلف حفره را نشان می‌دهد. شکل 7 مقایسه تغییرات ضریب هدایت حرارتی برحسب موقعیت‌های مختلف حفره در جهت x را نشان می‌دهد.

1- Nose-hoover thermostat

[DOR: 20.1001.1.10275940.1395.16.1.24.7]

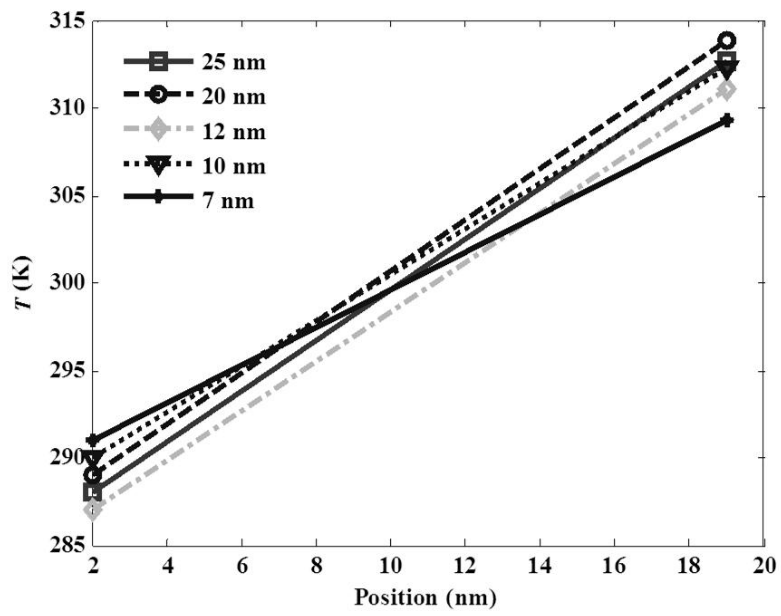

Fig. 4 Effect of length of nano ribbon on the temperature gradient of suspended graphene

شکل 4. نمودار اثر طول بر گرادیان دمایی نانونوار گرافن معلق

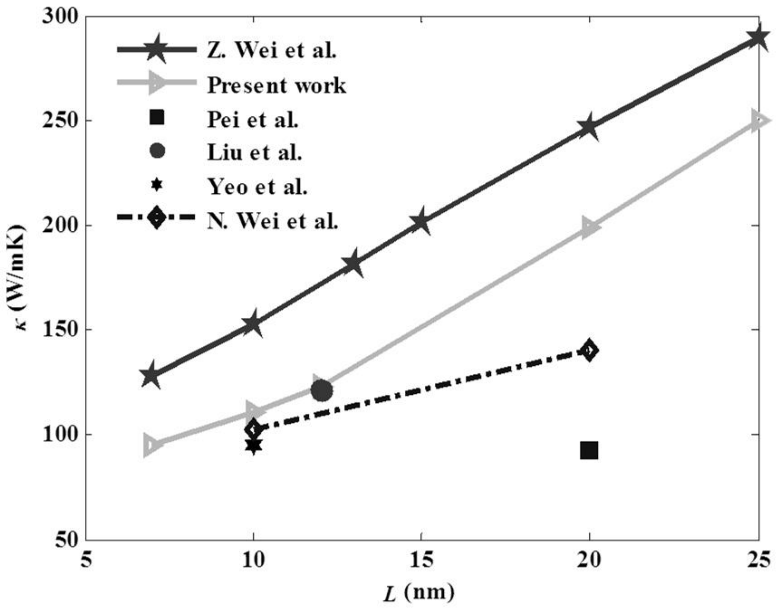

Fig. 5 Comparison of thermal conductivity of non-defected zigzag graphene nano ribbon

شکل 5. مقایسه ضریب هدایت حرارتی در نانونوار گرافن زیگزاگ بدون عیب

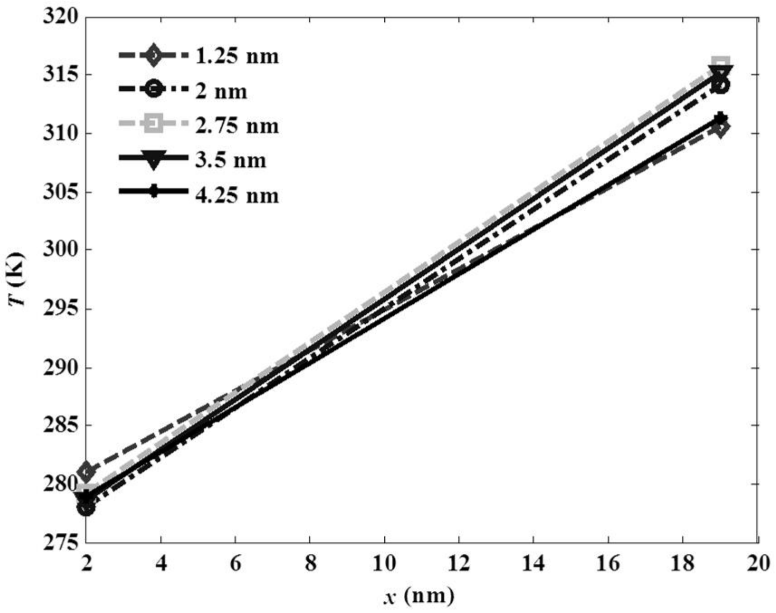

Fig. 6 Effect of defect location on the temperature gradient of suspended graphene nano ribbon

شکل 6. نمودار اثر مکان عیب بر گرادیان دمایی نانونوار گرافن معلق

مشاهده می‌شود که مقایسه‌های صورت گرفته به‌خوبی صحت کار حاضر را نشان داده و بنابراین با توجه به اینکه هم گرافن تک لایه بدون حفره و هم حالت حفره‌دار مدل و صحه‌گذاری شده و هردو در توافق خوبی با کارهای اشاره‌شده بوده است، روش و مدل استفاده‌شده صحیح بوده و قابلیت توسعه جهت شبیه‌سازی سامانه‌های مبتنی بر گرافن را داشته و می‌تواند در طراحی

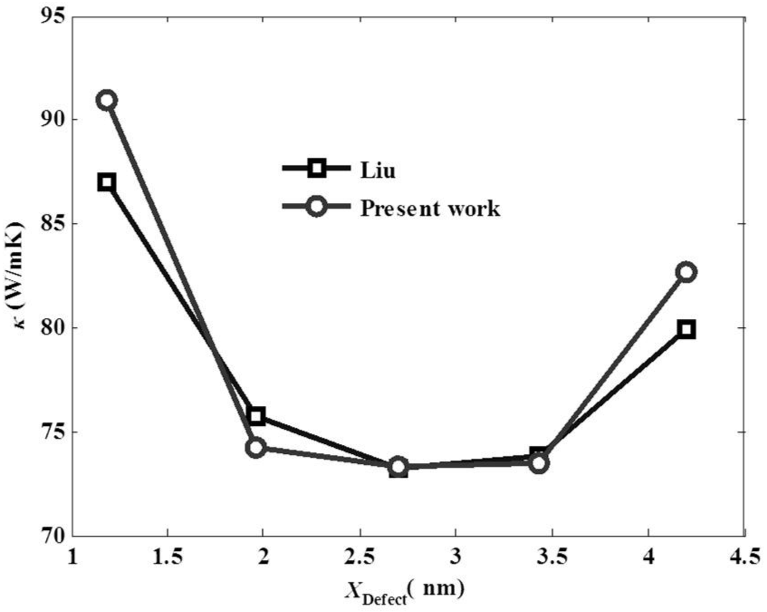

Fig. 7 Effect of defect location on the thermal conductivity of suspended graphene nano ribbon

شکل 7. نمودار اثر مکان عیب بر ضریب هدایت حرارتی نانونوار گرافن معلق

سامانه‌های گرافنی به‌طور گسترده استفاده شود.

به‌عنوان‌مثال می‌توان برای مدیریت بیشتر بر مقدار هدایت حرارتی سیستم بر پایه گرافن، از نانو ذرات فلزی بر روی نانونوار گرافن استفاده نمود. در ادامه این اثرات و حتی اثر حضور نانو ذرات بر روی یک نانونوار گرافن تک لایه حفره‌دار نیز مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

4- مدیریت ضریب هدایت حرارتی با استفاده از افزودنی‌های فلزی

4-1- شبیه‌سازی اثرات نانو ذرات فلزی بر بستر گرافنی

در اینجا، مدل گرافن بدون عیب محتوی 2279 اتم بوده و 12 اتم آهن به‌صورت خوشه بر روی نانونوار قرارگرفته و شماتیکی از نانونوار به همراه عیوب و خوشه آهن در شکل 2 نشان داده‌شده است. در مدل اول، عیبی وجود ندارد و ناخالصی آهن با غلظت‌های مختلف بر روی نانونوار گرافنی قرارگرفته است؛ بنابراین با استفاده از تغییر در ضریب هدایت حرارتی می‌توان جرم‌های مختلفی از آهن را شناسایی کرد و عملیات آشکارسازی جرمی را بر روی آن انجام داد. درصد غلظت جرمی آهن از رابطه $C_{\rm Fe}(\%) = \frac{N_{\rm Fe}M_{\rm Fe}}{N_{\rm Fe}M_{\rm Fe}+N_{\rm C}M_{\rm C}} \times 100$ محاسبه می‌شود؛ که در آن، $N_{\rm Fe}$، $M_{\rm Fe}$، $N_{\rm C}$ و $M_{\rm C}$ تعداد اتم‌های آهن، جرم اتمی آهن، تعداد ذره‌های کربن در نانونوار گرافنی و جرم اتمی کربن می‌باشند. این محاسبات در دمای 300 درجه کلوین محاسبه‌شده و در سایر دماها هم تغییرات مشابهی قابل‌ارائه است. نانوذره های مختلف برای رسیدن به غلظت موردنظر با مکاندهی در موقعیتهای منظمی بر روی صفحه گرافنی و به صورت پراکنده خوشه ای فرض شده اند. شکل 8 نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آهن مقدار ضریب هدایت حرارتی کاهش‌یافته که می‌تواند به کایرالیتی زیگزاگ ارتباط داشته باشد.

وجود نانو ذرات فلزی، اثرهای غیر هماهنگ و درنتیجه عدم تطابق را در حالت‌های فونونی در طی فرایندهای انتقال ایجاد می‌کند و بنابراین طول پویش آزاد میانگین[1] را کاهش می‌دهند. مشابه آنچه پیش‌ازاین نیز اشاره‌شده است [22,21] این یافته‌ها نشان می‌دهد که کنترل انتقال حرارت در مقیاس نانو هنگام طراحی دستگاه‌های حرارتی بر پایه‌ی نانونوار گرافنی به‌طور بالقوه امکان‌پذیر است.

1- Mean Free Pass (MFP)

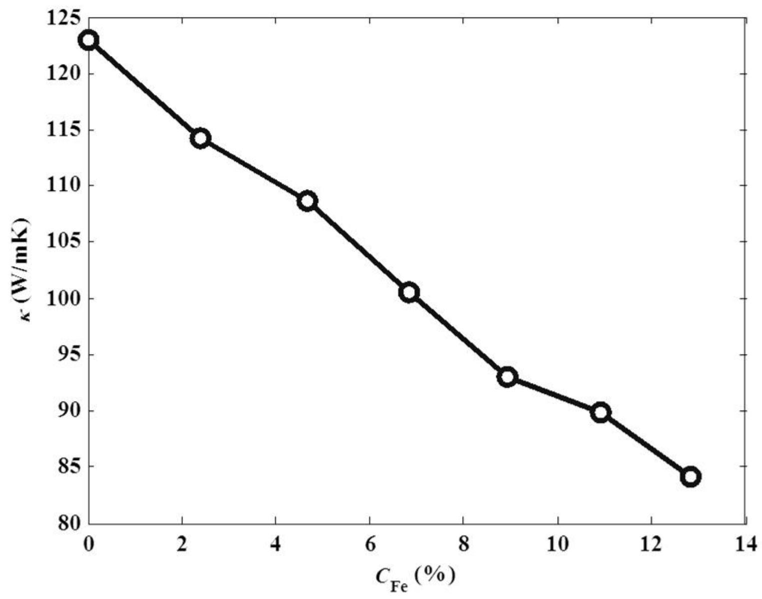

Fig. 8 Effect of metallic nano particle concentration on the thermal conductivity of suspended graphene nano ribbon

شکل 8. نمودار اثر غلظت نانو ذرات فلزی بر ضریب هدایت حرارتی نوار گرافن معلق

4-2- شبیه‌سازی اثر نانو ذرات فلزی و عیب به‌صورت توأمان در مکان‌های مختلف بستر گرافنی

مانند شکل 2، گرافن دارای عیب، محتوی 2273 اتم است که عیوب به‌صورت سه حفره در وسط و سه حفره در پایین مدنظر قرارگرفته‌اند. باید به این نکته توجه شود که هر مدل ساختاری از نانونوار محتوی فقط یک عیب است؛ که به همراه خوشه آهن در مکان‌های مختلف قرار دارد. شکل 9 نمودار ضریب هدایت حرارتی برحسب موقعیت نانوذره و همچنین عیب به همراه نانوذره برای دو حالت که در آن‌ها فاصله عمودی از مبدأ برابر نصف عرض صفحه گرافنی و یک‌چهارم آن است را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که در نزدیکی لبه اگر عیبی موجود باشد به علت اینکه پدیده‌ی تونل زنی رخ می‌دهد و پراکندگی مرزی را داریم، فرکانس فونونی در نزدیکی لبه‌ها بیشتر بوده و فونون‌ها دارای انرژی بالاتر هستند [15]؛ بنابراین در منطقه‌ی 2 نانومتری ضریب هدایت حرارتی از مناطق دیگر بیشتر است. نزدیک شدن هرچه بیشتر نانوذره و عیب توأمان به سمت مرز پایینی صفحه گرافنی باعث کاهش بسیار شدیدتر ضریب هدایت حرارتی در محلی با x بیشتر می‌گردد. این نتیجه می‌تواند به دلیل اثرات تغییر مدهای فونونی تحت تأثیر لبه پایینی صفحه گرافنی باشد.

4-3- شبیه‌سازی اثر اندازه‌ی عیب بر ضریب هدایت حرارتی گرافن معلق

نقش اندازه‌ی عیب جای خالی به‌تنهایی و به همراه ناخالصی آهن، در ضریب حرارتی گرافن معلق از طریق شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، در این بخش بررسی شده است. حضور عیوب در مواد گرافنی به دلیل روش‌های مختلف سنتز اجتناب‌ناپذیر بوده و اثرهایشان بر ضریب هدایت حرارتی تاکنون روشن شده است.

نتایج حاصل از افزایش قطر حفره و حضور ناخالصی از 0.5 تا 4.4 نانومتر در شکل 10 به نمایش درآمده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، وجود مسیرهای ناهمسانگردی برای انتقال گرما اثر زیادی بر میزان هدایت حرارتی خواهد گذاشت.

در یک سیستم همسانگرد، جهت انتقال گرما اهمیت نداشته و نحوه جابجایی گرما از طریق انتقال فونون‌ها به‌صورت خطوط موازی و کاملا همگن است؛ بنابراین ضریب هدایت حرارتی به مساحت مقطع و ایجاد حفره بستگی چندانی ندارد. بااین‌وجود با افزایش اندازه‌ی عیب، مقدار ضریب هدایت حرارتی به دلیل ناهمسانگردی ساختار زنبوری گرافن و وابستگی جهت و مقدار گرمای انتقالی به شکل و جهت شبکه‌بندی کاهش می‌یابد.

شکل 11 این جهات عبور و نحوه عبور گرما و حرکت فونون‌ها از طرف چپ و راست حفره، برای قطرهای 0.5nm و 3.6 nm را نشان می‌دهد.

البته در کارهای دیگر نشان داده‌شده که زمان استراحت[1] ناشی از پراکندگی عیب نقطه‌ای با غلظت جای خالی نسبت عکس دارد؛ بنابراین میانگین افزایشی از چگالی حالت فونون‌ها[2] باعث کاهش بیشتری در زمان استراحت و پویش آزاد میانگین شده و درنتیجه ضریب هدایت حرارتی کاهش می‌یابد[24,23] که این یافته‌ها با نتایج این مقاله که به‌صورت ساده‌تر به ضریب هدایت حرارتی پایین‌تر برای حفرات با اندازه‌ها و چگالی بزرگ‌تر رسیده است، همخوانی و تطابق خوبی دارد.

5- نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، تغییر هدایت حرارتی تک لایه‌ی گرافن در حضور عیب و نانو ذرات فلزی در مکان‌های مختلف با استفاده از دینامیک مولکولی غیرتعادلی

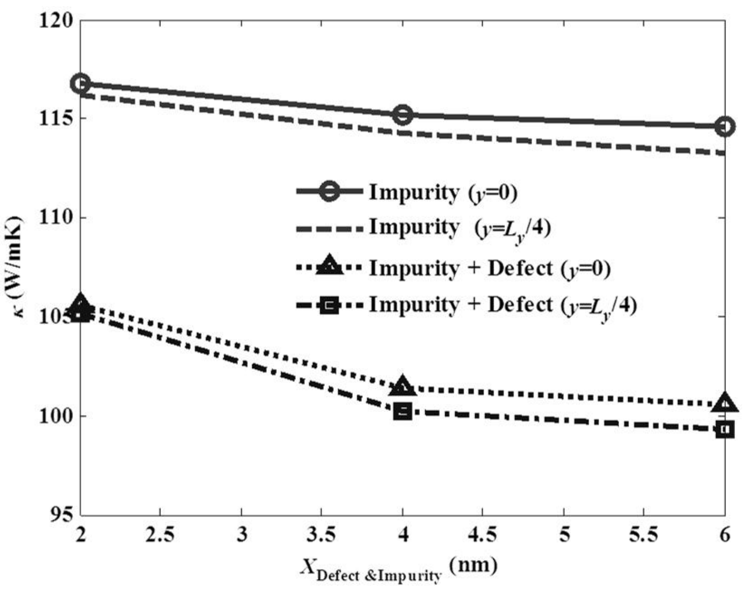

Fig. 9 Thermal conductivity of suspended graphene nano ribbon when there are metallic nanoparticle and also when defects are placed with them

شکل 9. نمودار ضریب هدایت حرارتی تک لایه گرافن در حضور نانو ذرات فلزی و همچنین حضور توأم نانوذرات فلزی و عیب در مکان‌های مختلف گرافن معلق

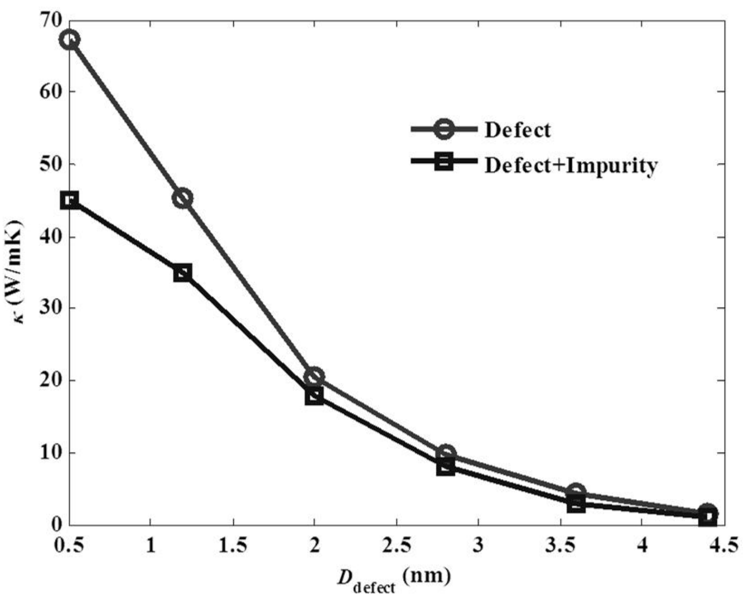

Fig. 10 Thermal conductivity with respect to the various diameters of defects on the middle of suspended graphene nano ribbon (alone defect and simultaneous nanoparticles and defects)

شکل 10. نمودار ضریب هدایت حرارتی برحسب قطرهای مختلف عیب در وسط سطح تک لایه گرافن (عیب به‌تنهایی و عیب توأمان با ناخالصی)

1- Relaxation time
2- Phonon Density of States (DOS)

[DOR: 20.1001.1.10275940.1395.16.1.24.7]

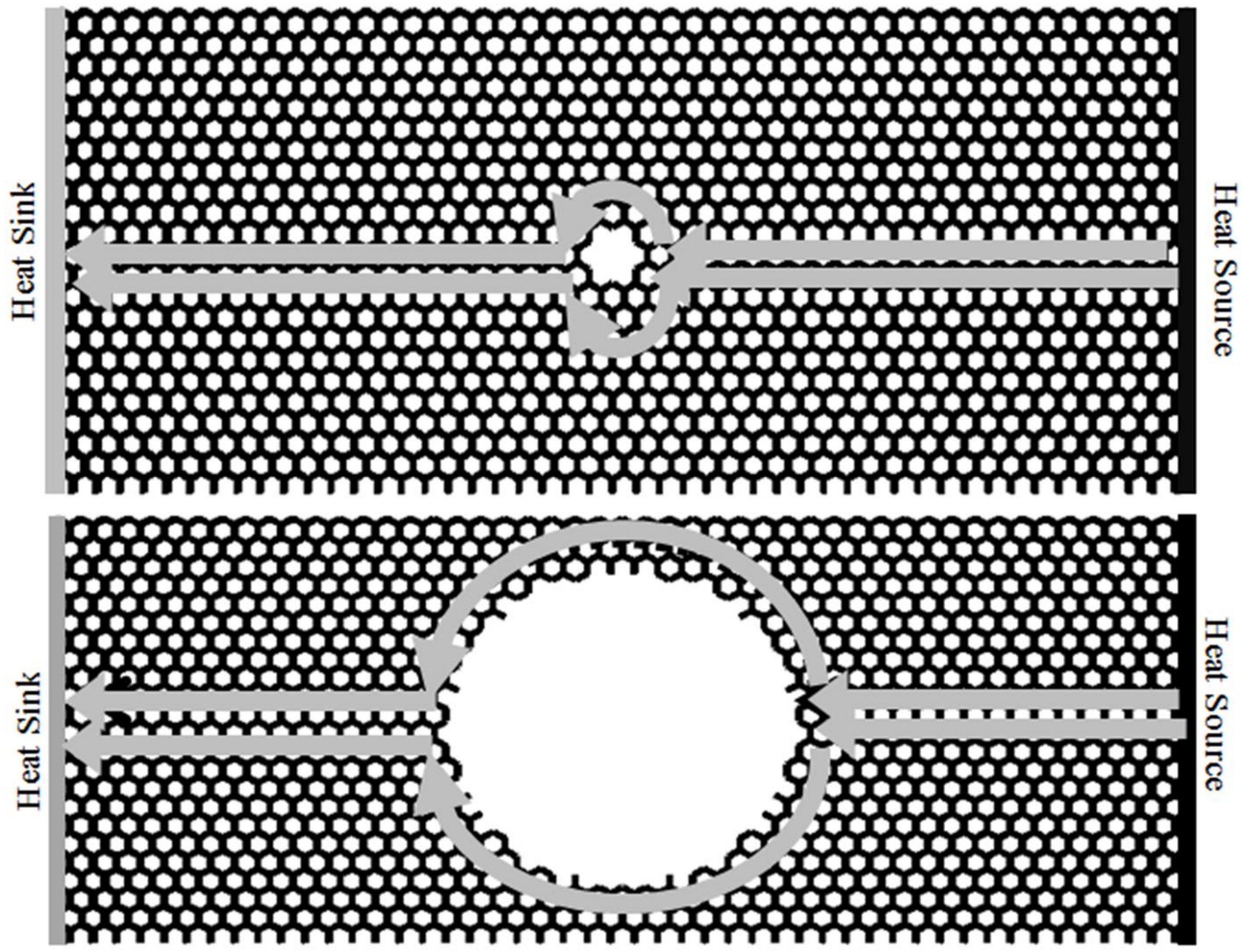

Fig. 11 Comparison of heat path directions (passage channel) of two thermal lines on the top and bottom of middle line of graphene sheet for defects with diameters as size as 2.1 and 3.6 nm and 5 nm wide

شکل 11. مقایسه جهت‌های عبور گرما (کانال عبور) دو خط حرارتی در بالا و پایین خط وسط صفحه گرافنی برای حفرات با قطرهای 2.1 و 3.6 نانومتر بر روی یک ورق با عرض 5 نانومتر

معکوس بررسی‌شده است. با استفاده از مقایسه نتایج با چند کار قبلی در این زمینه، صحت این کار به تائید رسیده و سپس برای شبیه‌سازی اثرات حفره و نانو ذرات بر ضریب هدایت حرارتی گرافن مورداستفاده قرارگرفته است. با توجه به شبیه‌سازی‌های صورت گرفته، نتایج زیر را می‌توان به‌عنوان یافته‌های ارزشمند این مقاله بیان نمود:

1- با فاصله گرفتن حفره از لبه تک لایه گرافن، مقدار ضریب هدایت حرارتی کاهش‌یافته و در نقاط نزدیک به وسط ورق به سمت مقدار ثابتی میل می‌کند.

2- ضریب هدایت حرارتی گرافن با افزایش حضور نانو ذرات فلزی کاهش می‌یابد.

3- مکان جای خالی و نانوذره بر ضریب هدایت حرارتی اثرگذار است به‌طوری‌که در لبه‌های گرافن مقدار ضریب هدایت حرارتی از بقیه‌ی نقاط بیشتر بوده و این اثر هم در مرکز و هم در y=1.3 nm وجود دارد.

4- حضور نانوذره به‌صورت توأمان با جای خالی مقدار ضریب هدایت حرارتی را از حالت ناخالصی بیشتر کاهش می‌دهد.

5- با افزایش قطر حفره، مقدار ضریب هدایت حرارتی کاهش‌یافته تا در قطر حفره‌ی 4.4 نانومتری به کمترین مقدار خود 1.43 W/mK می‌رسد.

6- با افزایش اندازه‌ی عیب، مقدار ضریب هدایت حرارتی به دلیل ناهمسانگردی ساختار زنبوری گرافن و وابستگی جهت و مقدار گرمای انتقالی به شکل و جهت شبکه‌بندی کاهش می‌یابد و وجود مسیرهای ناهمسانگردی برای انتقال گرما اثر زیادی بر میزان هدایت حرارتی گذاشته است.

6- فهرست علائم

A	ناحیه‌ی سطح مقطع گرافن
C_{Fe}	غلظت آهن
D_{deffect}	قطر حفره (nm)
E_{total}	انرژی پتانسیل کلی گرافن توأم با ناخالصی
E_{GNR}	انرژی پتانسیل کلی گرافن بدون ناخالصی
κ	ضریب هدایت حرارتی ($\mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$)
k_B	ثابت بولتزمن
M	جرم اتم کربن
M_{C}	جرم اتمی کربن
M_{Fe}	جرم اتمی آهن
n_k	تعداد اتم‌ها
N_{Fe}	تعداد اتم‌های آهن
N_{C}	تعداد ذره‌های کربن در نانونوار گرافنی
T_k	دمای جنبش محلی لحظه‌ای
T	دما (K)
ΔT	گرادیان دمایی در جهت طولی
v_i	سرعت i امین اتم

علائم یونانی

ε	عمق چاه انرژی (J)
σ	فاصله‌ی تعادلی (nm)

7- مراجع

[1] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature materials*, Vol. 6, No. 3, pp. 183-191, 2007 .

[2] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. Pokatilov, D. Nika, A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. Lau, Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, *Applied Physics Letters*, Vol. 92, No. 15, pp. 151911, 2008 .

[3] F. Schwierz, Graphene transistors, *Nature nanotechnology*, Vol. 5, No. 7, pp. 487-496, 2010 .

[DOR: 20.1001.1.10275940.1395.16.1.24.7]

[4] T. Y. Ng, J. J .Yeo, Z. Liu, A molecular dynamics study of the thermal conductivity of graphene nanoribbons containing dispersed Stone–Thrower–Wales defects, *Carbon*, Vol. 50, No. 13, pp. 4887-4893, 2012 .

[5] E. Nagelli, R. Naik, Y. Xue, Y. Gao, M. Zhang, L. Dai, Sensor arrays from multicomponent micropatterned nanoparticles and graphene, *Nanotechnology*, Vol. 24, No. 44 (444010), pp. 1299–1309, 2013 .

[6] Y. Xuan, Y. Q. Wu, T. Shen, M. Qi, M. A. Capano, J. A. Cooper, P. Ye, Atomic-layer-deposited nanostructures for graphene-based nanoelectronics, *Applied Physics Letters* Vol. 92(1), No. 1 (013101), pp. 1-3, 2008 .

[7] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima, Direct evidence for atomic defects in graphene layers, *Nature*, Vol. 430, No. 7002, pp. 870-873, .2004

[8] Y. Hajati, T. Blom, S. Jafri, S. Haldar, S. Bhandary, M. Shoushtari, O. Eriksson, B. Sanyal, K. Leifer, Improved gas sensing activity in structurally defected bilayer graphene, *Nanotechnology*, Vol. 23, No. 50 (505501), pp. 1-5, 2012 .

[9] J. J .Yeo, Z. Liu, T. Y. Ng, Comparing the effects of dispersed Stone–Thrower–Wales defects and double vacancies on the thermal conductivity of graphene nanoribbons, *Nanotechnology*, Vol. 23, No. 38 (385702), pp. 1-7, 2012 .

[10] S. Plimpton, P. Crozier, A. Thompson, LAMMPS-large-scale atomic/molecular massively parallel simulator, *A Software from Sandia National Laboratories*, 2007 .

[11] S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison, A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions, *The Journal of chemical physics*, Vol. 112, No. 14, pp. 6472-6486, 2000 .

[12] M. S. Daw, M. I. Baskes, Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, *Physical Review B*, Vol. 29, No. 12, pp. 6443, 1984 .

[13] M. P. Allen, Introduction to molecular dynamics simulation, *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*, Vol. 23 of NIC Series, pp. 1-28, 2004 .

[14] M. Böyükata, E. Borges, J. Braga, J. Belchior, Size evolution of structures and energetics of iron clusters (Fe n, n≤ 36): Molecular dynamics studies using a Lennard–Jones type potential, *Journal of alloys and compounds*, Vol. 403, No. 1, pp. 349-356, 2005 .

[15] D. Liu, P. Yang, X. Yuan, J. Guo, N. Liao, The defect location effect on thermal conductivity of graphene nanoribbons based on molecular dynamics, *Physics Letters A*, Vol. 379, No. 9, pp. 810-814, 2015 .

[16] Z. Guo, D. Zhang, X.-G. Gong, Thermal conductivity of graphene nanoribbons, *Applied physics letters*, Vol. 95 (163103), No ,16 .pp. 1-10, 2009 .

[17] N. Wei, L. Xu, H.-Q. Wang, J.-C. Zheng, Strain engineering of thermal conductivity in graphene sheets and nanoribbons: a demonstration of magic flexibility, *Nanotechnology*, Vol. 22, No. 10 (105705), pp. 1-11, 2011 .

[18] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano letters*, Vol. 8, No. 3, pp. 902-907, 2008 .

[19] Q.-X. Pei, Z.-D. Sha, Y.-W. Zhang, A theoretical analysis of the thermal conductivity of hydrogenated graphene, *Carbon*, Vol. 49, No. 14, pp. 4752-4759, 2011 .

[20] Z. Wei, Z. Ni, K. Bi, M. Chen, Y. Chen, In-plane lattice thermal conductivities of multilayer graphene films, *Carbon*, Vol. 49, No. 8, pp. 2653-2658, 2011 .

[21] V .Adamyan, V. Zavalniuk, Lattice thermal conductivity of graphene with conventionally isotopic defects, *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol. 24, No. (41): 415401, pp. 1-6, 2012 .

[22] H. Yang, Y. Tang, J. Gong, Y. Liu, X. Wang, Y. Zhao, P. Yang, S. Wang, Influence of doped nitrogen and vacancy defects on the thermal conductivity of graphene nanoribbons, *Journal of molecular modeling*, Vol. 19, No. 11, pp. 4781-4788, 2013 .

[23] H. Zhang, G. Lee, K. Cho, Thermal transport in graphene and effects of vacancy defects, *Physical Review B*, Vol. 84, No. 11 (115460), pp. 1-5, 2011 .

[24] P. Klemens, D. Pedraza, Thermal conductivity of graphite in the basal plane, *Carbon*, Vol. 32, No. 4, pp. 735-741, 1994 .

[DOR: 20.1001.1.10275940.1395.16.1.24.7]