

The Role of Width Modulation in Increasing the Efficiency of Thermoelectric Generators

Seyed Fakhreddin Hosseini¹, Hossein Karamitaheri^{2*}

¹Department of Electrical and Computer Engineering, University of Kashan, Kashan, Iran
fakhredeen1357@gmail.com

²Department of Electrical and Computer Engineering, University of Kashan, Kashan, Iran
karamitaheri@kashanu.ac.ir

Keywords:

thermoelectric generators
thermoelectric efficiency,
width modulation,
graphene nanoribbons,
tight-binding method
Landauer-Buttiker formula

Abstract: In this paper, the thermoelectric properties of graphene-based structures are assessed by tight-binding method using Landauer-Buttiker formulas. Although a decline in the width of the grapheme nanoribbon can increase the thermoelectric figure of merit, the proper design of the nanostructures is still possible. Based on the results, a periodic alteration in the width of the ribbon, also known as the ribbon width modulation, could enhance the figure of merit twice compared with that of the narrow ribbon. Moreover, for the case with gradual changes in the ribbon width, three-fold enhancement could be achieved in the thermoelectric figure of merit compared to that of narrow ribbons. Such an increment could be assigned to an increase in the bandgap and, thus, the increment in the Seebeck coefficient, the power factor as well as the thermal conductance reduction.

Original Research Article

Paper History:

Received: 30/11/2022

Revise: 2023/05/24

Accepted: 2023/06/03

How to cite this article: Hosseini, S.F., Karamitaheri, H., "The Role of Width Modulation in Increasing the Efficiency of Thermoelectric Generators", Energy Engineering and Management, Vol. 13, No. 3, PP. 92-101, Autumn 2023.
<https://doi.org/10.22052/jeem.2023.252458.0>

© 2023 University of Kashan Press.

This is an open access article under the CC BY license. (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Introduction

The depletion of fossil fuels such as oil, coal, and natural gas is one of the major challenges for the human in the 21st century. The use of fossil fuels can destructively affect the environment through the greenhouse effects. Therefore, technologies and infrastructures should be improved and developed toward the proper use of renewable energy resources. Thermoelectric generators can convert heat into electricity. The efficiency of the thermoelectric generators depends on the thermoelectric figure of merit, ZT . The figure of merit is directly related to the Seebeck coefficient, electrical conductance, and temperature while showing indirect relation with the thermal conductance. Larger ZT values imply higher efficiency of the thermoelectric generator. ZT values around 4

or higher are required for industrial and large-scale applications. For 50 years, the highest value of ZT has been 1. Regarding the design parameters of nanomaterials for thermoelectric and thermal purposes, higher ZT values and thermoelectric efficiencies are expected. In this research, novel design parameters have been applied to enhance the thermoelectric figure of merit in the width-modulated grapheme nanoribbons.

Materials and Methods

The electronic bandstructure is calculated through a tight-binding method with $t_0 = 2.7eV$. The ballistic transmission function can be determined using obtained bandstructure of the studied structure. Ballistic transport regime refers to a regime in which the electrons experience no scattering during transmission.

Therefore, the transmission probability of the electron through the channel will be 100%. As a result, the ballistic transmission function can be simply determined by counting the number of bands in the given energy E . Finally, the thermoelectric parameters such as electrical conductance, Seebeck coefficient, and charge carriers thermal conductance can be determined based on the Landauer-Buttiker formulas. The following structures are investigated in this paper: a ribbon with the width of 5 nm (Wide), a ribbon with the width of 2 nm (Narrow), width modulated graphene nanoribbon (MGNR), where the width is periodically changed between 5 nm and 2 nm, and MGNR-G structures, where the region between the wide and narrow parts changes gradually.

Results

The transmission function of the wide structure showed an energy band gap of 0.05 eV, which increased to about 0.47 eV by declining the ribbon width to narrow ribbons. The energy band gap of MGNR structure exhibited a rise compared with the wide ribbon, and its first valance and conduction bands were limited. Some other energy band gaps could also be observed in the studied energy range. For the MGNR-G structure, the energy band gap further increased even beyond the energy band gap of the narrow ribbon.

Regarding the direct relationship of the thermoelectric figure of merit with the power factor of GS^2 , investigation of this parameter could determine the desired Fermi energy for thermoelectric applications. For the wide structure which suffered from small Seebeck coefficients but showed high electrical conductance in a wide range of Fermi energies, the maximum power factor could be obtained in the Fermi energy related to maximum Seebeck coefficients. Regarding the power of 2 of the Seebeck coefficient in the power factor relation and small value of Seebeck coefficient for wide structures, the power factor of this structure would not be very high. In other structures, the electrical conductance was very small in Fermi levels corresponding to maximum Seebeck coefficients. Therefore, the power factor would not be large in such Fermi energies. Conversely, the maximum power factor of these structures corresponded to Fermi energies with relatively large electrical conductances and Seebeck coefficients.

ZT values of wide structures were obtained to be negligible due to their minimum power factor and largest thermal conductance. By declining the width of the ribbon in narrow structures, the power factor showed a significant rise thanks to the higher energy band gap. In addition, a drastic decline was observed in the thermal conductance by decreasing the width of the ribbon. As a result, maximum ZT values increased from about 0.02 to about 0.1. Upon ribbon width modulation, the phonon thermal conductance experienced a 50% reduction, despite a decrease in the maximum power factor compared with the narrow ribbon. Therefore, maximum ZT value (about 0.2) could be achieved near the Fermi energy of 0.4 eV in the MGNR structure. Finally, the highest ZT value was observed in MGNR-G structure which could increase beyond 0.3 and be assigned to the highest power factor and the lowest thermal conductance in this structure.

Discussion and Conclusion

Interestingly, upon ribbon width modulation (a periodic increase in the width in some parts of a narrow ribbon), the value of ZT has increased compared with the narrow ribbon by declining the phonon thermal conductance despite no significant variations in the maximum power factor. For the case with gradual changes in the ribbon width (MGNR-G), the phonon thermal conductance has become smaller than that of MGNR structure along with an increase in the power factor compared with the narrow ribbon. As a result, higher thermoelectric figure of merit has been achievable in MGNR-G structure.

Although the obtained ZT values are still far from the desirable levels for industrial applications, it should be considered that graphene is not a suitable candidate for thermoelectric applications due to its high thermal conductance. However, its simple structure offers a possibility to investigate the effect of the design parameters at lower computational costs. A proper design of the structure has led to a 15-fold increment in the value of ZT . Upon applying these designs on proper thermoelectric materials, suitable thermoelectric nanomaterials can be engineered for large-scale industrial applications.

نقش مدولاسیون عرض در افزایش راندمان ژنراتورهای ترموالکتریکی

سید فخرالدین حسینی^۱، حسین کرمی طاهری^{۲*}

^۱ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

fakhredeen1357@gmail.com

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

karamitaheri@kashanu.ac.ir

واژه‌های کلیدی:

ژنراتورهای ترموالکتریکی،
راندمان ترموالکتریکی،
مدولاسیون عرض،
نانونوار گرافنی،
روش تنگ-بست،
روابط لاندائور-بوتیکر

مقاله علمی پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۹/۹

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۳/۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۳/۱۳

چکیده: در این مقاله، خصوصیات ترموالکتریکی ساختارهای مبتنی بر گرافن با استفاده از روش تنگ-بست و به کارگیری روابط لاندائور-بوتیکر مورد بررسی قرار گرفته‌اند. هرچند کاهش عرض نوار گرافنی می‌تواند منجر به افزایش ضریب شایستگی ترموالکتریکی شود، طراحی مناسب نانو ساختار همچنان امکان‌پذیر است. برطبق نتایج به دست آمده مشخص شد که با تغییر متناوب عرض نوار که به عنوان مدولاسیون عرض نوار نیز شناخته می‌شود، می‌توان ضرایب شایستگی ترموالکتریکی را تا دو برابر مقدار مربوط به نوار با عرض باریک افزایش داد. همچنین نتایج نشان می‌دهند در صورتی که تغییر عرض نوار به صورت تدریجی ایجاد شده باشد، ضرایب شایستگی ترموالکتریکی تا سه برابر مقدار مربوط به نوار با عرض باریک قابل دستیابی است. علت این افزایش را می‌توان بیشتر شدن شکاف انرژی و در نتیجه، افزایش ضریب سبیک و فاکتور توان و همچنین کاهش هم‌زمان هدایت حرارتی بیان نمود.

۱. مقدمه

یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های بشر در قرن ۲۱، کاهش سوخت‌های فسیلی مانند نفت، زغال‌سنگ و گاز طبیعی به‌عنوان منابع اولیه انرژی است. سوخت‌های فسیلی منابع تجدیدنپذیری هستند که میلیون‌ها سال طول کشیده تا به وجود بیایند و ذخایر آن‌ها بسیار سریع‌تر از تشکیل مجدد آن‌ها کاهش می‌یابد. همچنین استفاده از سوخت‌های فسیلی منجر به تخریب محیط‌زیست و اثرات گلخانه‌ای می‌شود. بنابراین، فناوری‌ها و زیرساخت‌ها بایستی در جهت آماده‌سازی برای انتقال به سمت استفاده صحیح از منابع تجدیدنپذیر انرژی، توسعه و بهبود پیدا کنند. امروزه یکی از انواع تکنولوژی‌های تبدیل انرژی که توجه چشمگیری را به خود جلب کرده، تبدیل انرژی از طریق افزارهای ترموالکتریکی است [۱].

ژنراتورهای ترموالکتریکی می‌توانند انرژی گرمایی را به انرژی الکتریکی تبدیل کنند. این ادوات براساس اثر سبیک که در سال ۱۸۲۱ توسط توماس سبیک کشف شد، عمل می‌کنند. یک ژنراتور ترموالکتریکی که شامل اتصالاتی از نیمه‌هادی‌های نوع n و نوع p است، انرژی الکتریکی را از یک گرادیان دمایی تولید می‌کند. همان‌طور که گرما از قسمت گرم به قسمت سرد منتقل می‌شود، حامل‌های بار الکترونی در مواد نیز به قسمت سرد منتقل می‌شوند و در نتیجه ایجاد بارهای الکتریکی با علامت مختلف در دو سمت، ولتاژی متناسب با اختلاف دما به دست می‌آید. ضریب تناسب همان ضریب سبیک نامیده می‌شود.

راندمان ژنراتورهای ترموالکتریکی بسته به اختلاف دمای بین دو سمت سرد (T_c) و گرم (T_h) از رابطه

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT_M} - 1}{\sqrt{1 + ZT_M} + T_c/T_h} \quad (1)$$

به دست می‌آید که در آن T_h دمای سمت گرم، T_c دمای سمت سرد و

$$ZT_M = \frac{1}{T_h - T_c} \int \frac{\sigma S^2}{\kappa} T dT \quad (2)$$

مقدار میانگین ضریب شایستگی ترموالکتریکی $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ است و به ضریب سبیک S هدایت الکتریکی ویژه σ ، هدایت حرارتی ویژه κ و دما برحسب کلونین T بستگی دارد [۲]. با در نظر گرفتن هندسه مواد، می‌توان ضریب شایستگی ترموالکتریکی را برحسب هدایت الکتریکی G و هدایت حرارتی K نیز به صورت

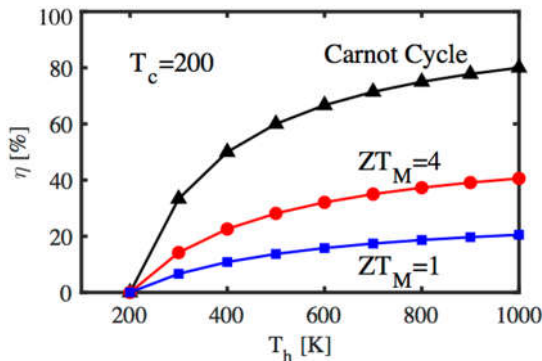
$$ZT = \frac{GS^2T}{K} \quad (3)$$

بیان کرد. این راندمان در $T_c = 200 \text{ K}$ برحسب T_h و برای چندین مقدار ZT_M در شکل (۱) رسم شده است. برای مقایسه

بهرتر، منحنی مربوط به راندمان چرخه کارنو

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \quad (4)$$

نیز نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، مقدار راندمان با افزایش ضریب شایستگی ترموالکتریکی که کمیته بدون بعد است، افزایش می‌یابد و برای توسعه کاربردهای صنعتی مقادیر ZT بزرگ‌تر از حدود چهار، مورد نیاز است. بهترین مواد ترموالکتریکی در فرم حجیم که داری ZT_M محدود به یک هستند، دارای راندمان خیلی بالایی نبوده و برای کاربردهای در مقیاس صنعتی چندان مناسب نیستند. در صورتی که با کمک طراحی‌های نانو مواد بتوان ZT_M را به مقادیر نزدیک به ۴ و یا بالاتر افزایش داد، راندمان‌های حدود ۴۰ درصد در تبدیل انرژی حرارتی تلفاتی به انرژی مفید الکتریکی در دسترس قرار می‌گیرد که استفاده از افزارها و وسایل ترموالکتریکی در مقیاس وسیع را توجیه‌پذیر می‌کند [۳].



شکل (۱): راندمان ترموالکتریکی برحسب دمای سمت گرم برای ضرایب شایستگی ترموالکتریکی برابر با ۱ و ۴. دمای سمت سرد برابر ۲۰۰ درجه کلونین در نظر گرفته شده و راندمان چرخه کارنو نیز برای مقایسه آورده شده است.

درواقع مقادیر ZT بزرگ‌تر، بیانگر راندمان بالاتر ژنراتور ترموالکتریکی است. بیشترین مقدار ZT تا ۵۰ سال حدود یک بود. اخیراً با کشف مواد پیچیده و با کارایی بالا، زمینه تحقیقاتی مواد ترموالکتریکی نانویی به سرعت در حال پیشرفت است. مجموعه‌ای متنوع از رویکردهای جدید از ایجاد ویژگی‌های نانویی در مواد حجیم گرفته تا نانوسیم‌ها و مواد فیلم نازک همگی می‌توانند منجر به مواد با کارایی ترموالکتریکی بالا شوند [۴ و ۵]. اگرچه با به کارگیری نانو ساختارهایی از جمله سوپرنشکه‌ها، نقاط کوانتومی و نانوسیم‌ها مقدار ZT بالا گزارش شده، هنوز تلاش برای تجاری شدن نسل اول این مواد و امید به استفاده از آن‌ها در کاربردهای تجاری وجود دارد. در واقع، با توجه به پارامترهای طراحی نانومواد برای مهندسی خصوصیات ترموالکتریکی و حرارتی، انتظار می‌رود بتوان هم‌زمان هدایت الکتریکی و ضریب سبیک این مواد را افزایش

و هدایت حرارتی آن‌ها را کاهش داد. در نتیجه، با استفاده از این مواد، ضریب شایستگی ZT و راندمان ترموالکتریکی بالا قابل دستیابی خواهد بود.

مواد ترموالکتریکی به کاررفته در ژنراتورهای ترموالکتریکی برای رقابت با ژنراتورهای حرارتی مرسوم، بایستی دارای ضریب شایستگی بزرگ‌تر از سه باشند. در تحقیقات اخیر، دو استراتژی برای بهینه کردن مقدار ZT به کار گرفته شده است. استراتژی اول افزایش فاکتور توان (GS^2) و استراتژی دیگر کاهش هدایت حرارتی است. هرچند به نظر می‌رسد افزایش فاکتور توان از طریق بهینه‌سازی چگالی حامل‌ها و کاهش هدایت حرارتی از طریق متمرکزسازی برخوردهای در مسیر انتقال فونون‌ها امکان‌پذیر است، اما در مواد بالک به دلیل تقابل پارامترهای درگیر، مقدار ZT محدود به یک است. در این مواد، هرگونه تلاش برای کاهش هدایت حرارتی فونون‌ها، منجر به کاهش همزمان هدایت الکتریکی شده و تلاش برای افزایش فاکتور توان از طریق افزایش هدایت الکتریکی نیز به دلیل کاهش همزمان ضریب سیبک چندان ثمربخش نبوده است [۶]. در مقابل، در نانومواد با در دسترس قرار گرفتن پارامترهای جدید برای طراحی خصوصیات الکتریکی و حرارتی، افزایش مقادیر ZT چندان دور از دسترس نیست. در این مواد روش‌هایی برای افزایش نسبی فاکتور توان و کاهش هدایت حرارتی مورد استفاده قرار گرفته است. در یک مطالعه از ترکیبات نانوی تحت تأثیر اثرات کوانتومی برای افزایش فاکتور توان استفاده شده است [۷] و [۸]. در نانو ساختارها افزایش چگالی حالات در نزدیکی انرژی فرمی منجر به افزایش ضریب سیبک می‌شود [۹-۱۱]. در روش دیگر به دلیل وجود سطوح مرزی زیاد در نانو ساختارها و در نتیجه برخورد مؤثر فونون‌ها در این سطوح، هدایت حرارتی به شدت از مقادیر متناظر با ماده حجیم کاهش یافت [۱۲-۱۴]. پیش‌بینی‌های نظری در مورد افزایش مقدار ZT براساس تغییر در هدایت حرارتی و فاکتور توان به دلیل تحدید مکانی حامل‌ها و تغییر متناظر در چگالی حالات حامل‌ها و همچنین برخوردهای با سطوح زیر نانومواد صورت گرفته است [۱۵ و ۱۶].

در کنار دیگر نانومواد، امروزه گرافن توجهات بسیاری را به خود جلب کرده است. گرافن یک آلوتروپ دوبعدی از کربن است که اتم‌های کربن در آن، در ساختار لانه‌زنبوری ساخته شده از شش ضلعی‌های منتظم قرار گرفته‌اند. هیبریداسیون sp^2 میان یک اربیتال s و دو اربیتال p منجر به ساختار هندسی مثلثی می‌شود که در آن طول پیوند میان اتم‌های کربن برابر $1/42$ آنگستروم است

[۱۷]. این ساختار منحصر به فرد منجر به ظهور خصوصیات بسیار جذاب الکتریکی، حرارتی، مکانیکی و شیمیایی در گرافن شده است [۱۸-۲۰].

اویانگ و همکارانش دریافتند که ضریب سیبک یک نانو نوار گرافنی بسیار بالاتر از مقدار آن در گرافن دوبعدی است که نشان‌دهنده نقش مهم هندسه یک‌بعدی در تعیین خواص ترموالکتریک است [۲۱]. نی و همکارانش پیشنهاد دادند که ضریب شایستگی ترموالکتریکی می‌تواند به‌طور چشمگیری توسط اضافه نمودن تصادفی هیدروژن در جاهای خالی در نانو نوارهای گرافنی تا ۵ برابر افزایش یابد [۲۲]. همچنین در مطالعه‌ای دیگر مشاهده شده که در نانو نوارهای گرافنی زیگزاگ می‌توان ضریب شایستگی ترموالکتریکی را تا مقدار $1/7$ افزایش داد. در این مطالعه با ایجاد لبه زیر نوار، هدایت حرارتی کاهش یافته و با تغییر کم تابع انتقال الکترونی در نزدیکی انرژی فرمی، امکان دستیابی به فاکتور توان بالا محقق شده است. در نوارهای بلندتر که اثر زبری لبه بیشتر خود را آشکار می‌کند، مقادیر ZT بالاتر مشاهده شده است [۲۳]. اخیراً مطالعه بر روی نانوسیم‌ها و نانونوارهای دارای مدولاسیون عرض نیز بسیار جلب توجه کرده است. در این ساختارها نیز به دو اصل توجه شده است: اول، به‌نحوی طراحی شوند تا انتقال فونونی را کاهش دهد و دوم اینکه بایستی ضریب سیبک را بدون کاهش مؤثر هدایت الکتریکی افزایش دهد [۲۴ و ۲۵]. در این مقاله با اعمال پارامترهای طراحی جدید و پیروی از همین دو اصل، پارامتر ضریب شایستگی ترموالکتریکی نوارهای دارای مدولاسیون عرض بهبود داده می‌شود.

در ادامه این مقاله و در بخش ۲، روش محاسباتی به کار گرفته شده در این مقاله معرفی می‌شوند. ضمن معرفی ساختارهای مطالعه شده، نتایج شبیه‌سازی و بررسی آن‌ها در بخش ۳ آورده شده است. در نهایت، نتیجه‌گیری در بخش ۴ ارائه می‌گردد.

۲. روش محاسباتی

در این مطالعه، برای محاسبه ساختار باندهای الکترونی از روش تنگ‌بست با پارامتر $t_0 = 2.7eV$ استفاده شده است. برای این منظور، همیلتونی با استفاده از تئوری بلاخ به صورت:

$$H(k) = H_L e^{-3ikR} + H_C + H_R e^{+ikR} \quad (4)$$

در نظر گرفته می‌شود که در آن، R ثابت شبکه ساختار (برای نانونوار گرافنی آرمچیر دستکاری نشده $R = 3a_{cc}$)، $a_{cc} = 1.42\text{\AA}$ ، H_C ، H_L و H_R ماتریس‌هایی با ابعاد $n_a \times n_a$ (برای n_a) برابر است با تعداد اتم‌های در یک سلول واحد) هستند که به ترتیب

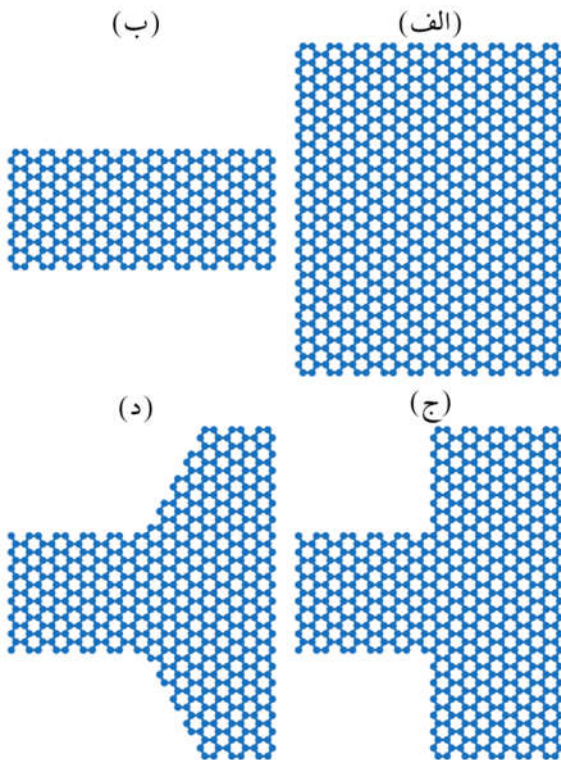
$$\kappa_{el} = -\frac{I_Q}{\Delta T} \Big|_{T=0} = \frac{1}{T} \left(L_2 - \frac{L_1^2}{L_0} \right) \quad (12)$$

۳. بررسی نتایج شبیه‌سازی

در این بخش، ابتدا ساختارهای مورد بررسی در این مطالعه معرفی شده و سپس پارامترهای ترموالکتریکی هریک از آن‌ها با استفاده از روش معرفی شده در بخش ۲ به دست آمده و بررسی شده‌اند.

۱.۳ معرفی ساختارها

طرح‌واره ساختارهایی که در این مطالعه بررسی شده‌اند، در شکل (۲) نشان داده شده است. موقعیت اتم‌های کربن در نوار عریض با عرض حدود ۵ نانومتر (Wide) و نوار باریک با عرض حدود ۲ نانومتر (Narrow) به ترتیب در شکل‌های (۲-الف و ب) مشخص شده است.



شکل (۲): ساختارهای الف) عریض (Wide)، ب) باریک (Narrow)، ج) دارای مدولاسیون عرض (MGNR)، د) دارای مدولاسیون عرض (MGNR-G) تدریج

ساختار دیگری که در این مطالعه بررسی شده، نوار دارای مدولاسیون عرض نوار (MGNR) است. این ساختار که در شکل (۲-ج) نشان داده شده است، از تناوب قسمت‌های عریض (عرض ۵ نانومتر) و باریک (عرض ۲ نانومتر) به وجود می‌آید. دوره تناوب این ساختار ۴/۲ نانومتر در نظر گرفته شده و طول قسمت‌های عریض و باریک برابر انتخاب شده‌اند. برخلاف تغییرات تیز در مرز بین

هم‌پوشانی اتم‌های یک سلول واحد با اتم‌های همان سلول واحد، اتم‌های سلول واحد سمت چپ و اتم‌های سلول واحد سمت راست را بیان می‌کنند [۲۶]. مقادیر ویژه $H(k)$ به‌ازای بردارهای موج، ساختار باند $\mathcal{E}_n(k)$ را به دست می‌دهد.

پس از به دست آوردن ساختار باند نانونوار مورد نظر، تابع انتقال بالستیک قابل محاسبه است. رژیم انتقال بالستیک، رژیمی است که در آن الکترون‌ها در حین عبور در ماده هیچ‌گونه برخوردی را تجربه نمی‌کنند. از این رو احتمال عبور الکترون از کانال برابر ۱۰۰٪ است. بنابراین، تابع انتقال بالستیک به‌سادگی با شمارش تعداد باندها در انرژی E محاسبه می‌گردد [۲۶].

برای محاسبه جریان الکتریکی و جریان حرارتی الکترون‌ها می‌توان دو فرمول لاندائور-بوتیکر را به کار برد [۲۷]:

$$I = \frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) [f(E, \mu_L) - f(E, \mu_R)] dE \quad (5)$$

$$I_Q = \frac{2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) (E - \mu) [f(E, \mu_L) - f(E, \mu_R)] dE \quad (6)$$

که در آن، q اندازه بار یک الکترون، h ثابت پلانک، μ انرژی فرمی و f تابع توزیع فرمی دیراک وابسته به دماست. تحت تقریب پاسخ خطی، می‌توان فرمول‌بندی خطی انتقال بار و حرارت را به کار برد. در این صورت، دو فرمول (۵) و (۶) می‌توانند در ترم‌های متغیرهای کوچک $\Delta\mu$ و ΔT بیان شوند:

$$I = \Delta\mu \frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) \frac{\partial f}{\partial \mu} dE \quad (7)$$

$$+ \Delta T \frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE$$

$$I_Q = \Delta\mu \frac{2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) \frac{\partial f}{\partial \mu} (E - \mu) dE \quad (8)$$

$$+ \Delta T \frac{2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) \frac{\partial f}{\partial T} (E - \mu) dE$$

با تعریف تابع:

$$L_n(\mu, T) = -\frac{2}{h} \int T_e(E) (E - \mu)^n \left[\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right] dE \quad (9)$$

می‌توان هدایت الکتریکی را برابر با:

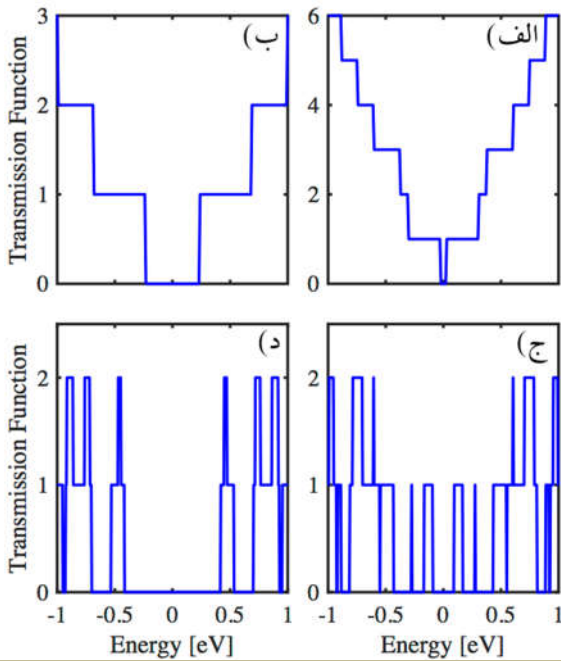
$$G = -\frac{I}{V} \Big|_{\Delta T=0} = -\frac{\Delta\mu \frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) \frac{\partial f}{\partial \mu} dE}{V} = q^2 L_0 \quad (10)$$

به دست آورد. ضریب سبیک نیز از رابطه

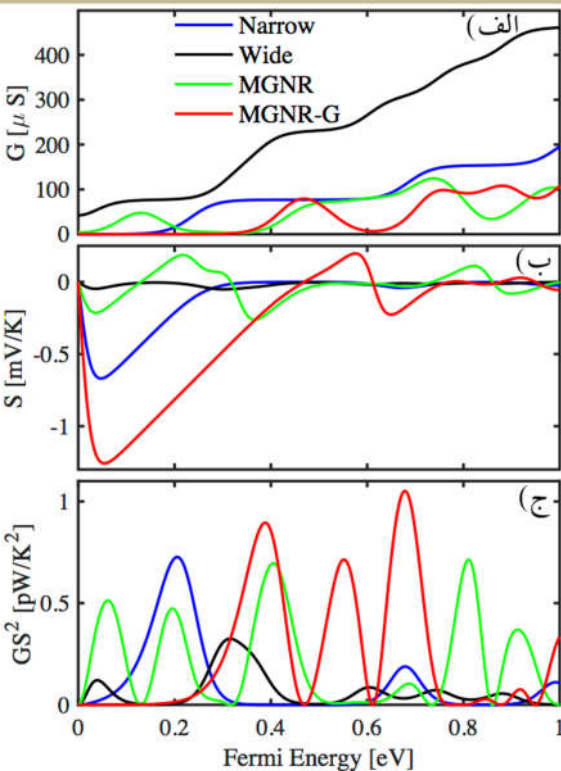
$$S = \frac{V}{\Delta T} \Big|_{T=0} = -\frac{1}{qT} \frac{\frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) (E - \mu) \frac{\partial f}{\partial E} dE}{\frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) \frac{\partial f}{\partial \mu} dE} \quad (11)$$

$$= \frac{I L_1}{qT L_0}$$

به دست می‌آید. همچنین هدایت حرارتی توسط الکترون‌ها برابر می‌شود با:



شکل (۳): تابع انتقال بالستیک ساختارهای الف) عریض (Wide)، ب) باریک (Narrow)، ج) دارای مدولاسیون عرض (MGNR)، د) دارای مدولاسیون عرض تدریجی (MGNR-G)



شکل (۴): الف) هدایت الکتریکی، ب) ضریب سبیک، ج) فاکتور توان ساختارهای مختلف برحسب انرژی فرمی

در شکل (۴-ب) ضریب سبیک ساختارهای مختلف مقایسه شده‌اند. به ترتیب ساختارهای MGNR-G، ساختار باریک، ساختار MGNR و ساختار عریض دارای بیشترین مقادیر بیشینه ضریب

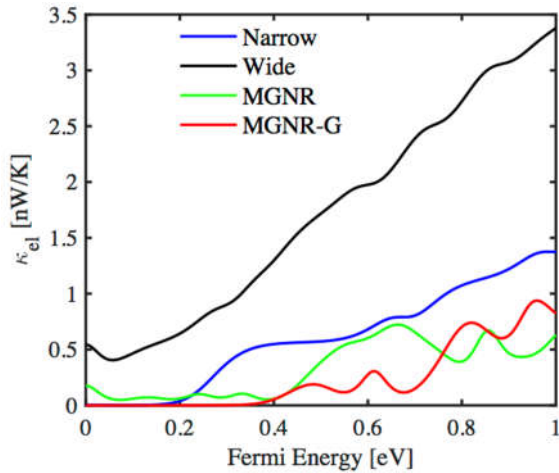
قسمت‌های عریض و باریک در ساختار MGNR، در ساختار MGNR-G که در شکل (۲-د) نمایش داده شده، ناحیه بین قسمت‌های عریض و باریک به صورت تدریجی است. شایان ذکر است که ساختار MGNR-G، از حذف ۶۰ اتم به صورت مثلی شکل از گوشه‌های قسمت عریض ساختار MGNR به وجود می‌آید.

۲.۳. پارامترهای ترموالکتریکی

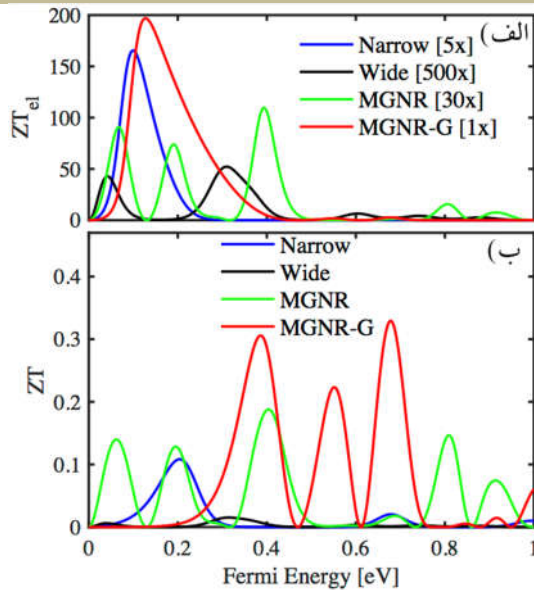
در ابتدا با استفاده از روش تنگ-بست، توضیح داده شده در بخش ۲، تابع انتقال بالستیک ساختارهای مختلف به دست آمده و در شکل (۳) آورده شده است. تابع انتقال ساختار عریض در شکل (۳-الف) تنها در بازه بسیار کوچک برابر صفر است. این بازه انرژی متناظر با شکاف باند انرژی و برابر ۰/۰۵ الکترون‌ولت است. این در حالی است که با کاهش عرض نوار، شکاف باند انرژی در ساختار باریک به مقدار ۰/۴۷ الکترون‌ولت افزایش می‌یابد. همچنین، در این ساختار در محدوده وسیعی از انرژی، تابع انتقال برابر یک است. این محدوده‌ها متناظر با اولین باند هدایت و ظرفیت هستند. همان‌گونه که در شکل (۳-ب) دیده می‌شود، با ایجاد مدولاسیون عرض نوار، تابع انتقال نسبت به نوار عریض کاهش می‌یابد. همچنین، در ساختار MGNR، شکاف انرژی نسبت به نوار عریض افزایش یافته، اولین باندهای هدایت و ظرفیت محدودتر شده و چندین شکاف باند انرژی دیگر نیز در محدوده انرژی مورد مطالعه مشاهده می‌شود. با حذف اتم‌ها از گوشه‌های قسمت عریض ساختار MGNR و ایجاد ساختار MGNR-G، شکاف باند انرژی افزایش یافته و حتی از شکاف باند انرژی نوار باریک نیز بیشتر می‌شود (شکل ۳-د). علاوه بر آن، بسیار نزدیک به لبه اولین باند هدایت و ظرفیت، تابع انتقال به مقدار ۲ افزایش می‌یابد که نشانگر نزدیک بودن باندهای هدایت و ظرفیت دوم به اولین باندهاست.

هدایت الکتریکی، ضریب سبیک و همچنین فاکتور توان به دست آمده برای ساختارهای مختلف برحسب انرژی فرمی در شکل (۴) نشان داده شده است. هدایت الکتریکی در ساختار عریض در همه محدوده انرژی مورد بررسی از هدایت الکتریکی دیگر ساختارها بیشتر است که نتیجه‌ای از شکاف انرژی کوچک‌تر و تابع انتقال بزرگ‌تر در ساختار عریض است. دو ساختار MGNR و MGNR-G دارای کوچک‌ترین مقادیر هدایت الکتریکی هستند. این موضوع به دلیل وجود شکاف‌های باند متعدد و محدود بودن باندهای مختلف این ساختارهاست. با وجود این، در انرژی‌های فرمی پایین، ساختار MGNR دارای هدایت الکتریکی بزرگ‌تر از ساختار باریک است.

در ساختار MGNR-G و ساختار باریک به ترتیب حدود مقدار ZT_{el} ۲۰۰ و ۳۵ است. باید توجه شود که در شکل (۶-الف) برای مقایسه بهتر، مقادیر برای ساختارهای مختلف، با ضرایب متفاوت ترسیم شده است.



شکل (۵): هدایت حرارتی توسط حامل‌های بار در ساختارهای مختلف برحسب انرژی فرمی



شکل (۶): ضریب شایستگی ترموالکتریکی (الف) با و (ب) بدون صرف نظر کردن از هدایت حرارتی توسط فونون‌ها در ساختارهای مختلف برحسب انرژی فرمی

جدول (۱): هدایت حرارتی توسط فونون‌ها در ساختارهای مورد مطالعه، استخراج شده از مرجع [۲۸]

ساختار	هدایت حرارتی توسط فونون‌ها [nW/K]
Wide	۵/۴۵۵
Narrow	۱/۹۶۷
MGNR	۱/۰۴۷
MGNR-G	۰/۸۳۲

سیک هستند که در تناظر با مقدار شکاف انرژی آن‌هاست. هرچه شکاف انرژی بزرگ‌تر باشد، مقادیر بزرگ‌تر ضریب سیک قابل دستیابی است. اندازه بیشینه ضریب سیک در ساختار MGNR-G در انرژی فرمی نزدیک پنج صدم الکترون‌ولت به صورت تقریبی ۱/۲ میلی‌ولت بر کلوین به دست آمده است.

فاکتور توان برابر با GS^2 نیز در شکل (۴-ب) رسم شده است. با توجه به اینکه ضریب شایستگی ترموالکتریکی مواد به صورت مستقیم به فاکتور توان مربوط است، بررسی آن می‌تواند مشخص‌کننده انرژی فرمی مطلوب برای کاربردهای ترموالکتریکی باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود به جز در ساختار عریض، بیشینه فاکتور توان در انرژی‌های فرمی متفاوت با بیشینه اندازه ضریب سیک به دست می‌آید. در ساختار عریض که از ضریب سیک کوچک رنج می‌برد ولی در طیف وسیعی از انرژی فرمی دارای هدایت الکتریکی بزرگی است، بیشینه فاکتور توان به صورت تقریبی در انرژی‌های فرمی مربوط به بیشینه اندازه ضریب سیک به دست می‌آید. با توجه به توان دوم ضریب سیک در رابطه فاکتور توان و با توجه به کوچک بودن عمومی ضریب سیک ساختار عریض، مقادیر فاکتور توان در این ساختار چندان بزرگ نیست. در دیگر ساختارها، در انرژی‌های فرمی متنظر با بیشینه اندازه ضریب سیک، هدایت الکتریکی بسیار کوچک بوده و از این رو در چنین انرژی‌های فرمی فاکتور توان بزرگ نیست. برعکس، بیشینه فاکتور توان این ساختارها متنظر با انرژی‌های فرمی است که هم هدایت الکتریکی و هم اندازه ضریب سیک به‌طور نسبی بزرگ هستند.

هدایت حرارتی توسط حامل‌های بار نیز محاسبه شده و در شکل (۵) نشان داده شده است. رفتار کلی این هدایت حرارتی بسیار شبیه به هدایت الکتریکی است. با وجود این، تفاوت‌هایی نیز قابل مشاهده است: ۱. میزان افزایش هدایت حرارتی ساختار عریض نسبت به دیگر ساختارها شیب شدیدتری دارد؛ ۲. ساختارهای عریض و MGNR در انرژی‌های فرمی پایین و حتی صفر دارای مقادیر هدایت حرارتی به اندازه محسوس بزرگ‌تر از صفر هستند که ناشی از شکاف انرژی کوچک در این ساختارهاست.

در پایان، ضریب شایستگی ترموالکتریکی برای ساختارهای مورد مطالعه بررسی شده‌اند. ابتدا با صرف نظر کردن از هدایت حرارتی توسط فونون‌ها، ضریب شایستگی به صورت $ZT_{el} = GS^2T/\kappa_{el}$ به دست آمده و در شکل (۶-الف) ترسیم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بالاترین مقادیر ZT_{el} به ترتیب در ساختارهای MGNR-G، باریک، MGNR، و عریض به دست می‌آید و بیشینه

باریک‌تر می‌تواند به‌طور محسوس افزایش یابد. به‌طور جالب و با ایجاد مدولاسیون عرض نوار (افزایش متناوب عرض نوار در قسمت‌هایی از یک نوار باریک)، هرچند در بیشینه فاکتور توان تغییر زیادی دیده نمی‌شود، با کاهش هدایت حرارتی فونون‌ها مقدار ZT تا حدودی نسبت به نوار باریک افزایش می‌یابد. در صورتی که تغییر عرض نوار به‌صورت تدریجی اعمال شود (ساختار MGNR-G) در کنار افزایش فاکتور توان نسبت به ساختار باریک، هدایت حرارتی فونون‌ها حتی از مقادیر مربوط به ساختار MGNR نیز کمتر می‌شود که در نتیجه آن، مقادیر بالاتری برای ضریب شایستگی ترموالکتریکی را امکان‌پذیر می‌کند.

هرچند مقادیر ZT به‌دست‌آمده همچنان فاصله زیادی تا رسیدن به مقادیر مطلوب برای کاربردهای صنعتی دارند، باید به این نکته دقت کرد که به‌طور کلی گرافن به‌دلیل برخورداری از هدایت حرارتی بالا مناسب برای کاربردهای ترموالکتریکی نیست. با وجود این، به‌دلیل ساختار ساده‌تر، امکان بررسی اثرات طراحی‌های مختلف بر روی آن، هزینه محاسباتی کمتری را طلب می‌کند. در نتیجه طراحی مناسب ساختار ماده در این مطالعه، افزایش ۱۵ برابری مقدار ZT مشاهده شد. همچنین نشان داده شد که در صورتی که بتوان هدایت حرارتی را با تکنیک‌هایی شامل ناخالصی‌های جرمی از بین برد، امکان دستیابی به مقادیر بسیار بزرگ، ضریب شایستگی ترموالکتریکی و راندمان ژنراتورهای ترموالکتریکی وجود دارد. چنانچه این طراحی‌ها بر روی مواد ترموالکتریکی مناسب اعمال گردد، امید است که نانو مواد ترموالکتریکی جهت کاربردهای صنعتی و مقیاس بزرگ در دسترس قرار گیرند.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه کاشان به‌خاطر حمایت‌های مادی و ایجاد زمینه پژوهش بسیار سپاسگزارند.

همچنین ضریب شایستگی ترموالکتریکی با در نظر گرفتن هدایت حرارتی توسط فونون‌ها، ZT در شکل (۶-ب) نشان داده شده است. برای محاسبه ZT ، هدایت حرارتی فونون‌ها در ساختارهای مورد بررسی از مرجع [۲۸] استخراج و در جدول (۱) آورده شده است. ZT در ساختار عریض به‌دلیل داشتن کوچک‌ترین فاکتور توان و بزرگ‌ترین هدایت حرارتی، بسیار ناچیز است. با کاهش عرض و در ساختار باریک به لطف برخورداری از شکاف انرژی بزرگ‌تر، فاکتور توان به‌طور محسوس افزایش یافته است. همچنین با کاهش عرض، کاهش محسوس نیز در هدایت حرارتی مشاهده می‌شود که در نتیجه آن، بیشینه ZT از حدود دوصدم به مقدار نزدیک به یک‌دهم افزایش می‌یابد. با ایجاد مدولاسیون عرض نوار، هرچند بیشینه فاکتور توان نسبت به نوار باریک تا حدودی کاهش می‌یابد، هدایت حرارتی فونون‌ها نیز تقریباً ۵۰ درصد کاهش را تجربه می‌کند. در نتیجه، بیشینه ZT نزدیک به دودهم در نزدیکی انرژی فرمی چهاردهم الکترون‌ولت در ساختار MGNR قابل دستیابی است. در نهایت، بالاترین بیشینه ZT در ساختار MGNR-G مشاهده می‌شود که مقدار آن می‌تواند از سه‌دهم نیز بزرگ‌تر باشد. این مهم نتیجه بیشترین فاکتور توان و کوچک‌ترین هدایت حرارتی در این ساختار است.

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه با به‌کارگیری روش تنگ‌بست و همچنین به کمک روابط لاندائور-بوتیکر، خصوصیات ترموالکتریکی نوارهای گرافنی با بدون مدولاسیون عرض نوار بررسی و نشان داده شد که با کاهش عرض نوار هرچند هدایت الکتریکی کاهش می‌یابد، به لطف افزایش شکاف انرژی، ضریب سبیک به‌طور محسوس بزرگ‌تر می‌شود و در نتیجه، فاکتور توان نیز افزایش می‌یابد. همچنین هدایت حرارتی هم توسط حامل‌های بار و هم توسط فونون‌ها با کاهش عرض کوچک‌تر می‌شوند و در نتیجه، ضریب شایستگی ترموالکتریکی در نوارهای

مراجع

- [1] Garcia-Martinez, J., *Nanotechnology for the Energy Challenge*, 2nd Edition, Wiley Publishing, 2013.
- [2] Nolas, G., Sharp, J., Goldsmid, H., *Thermoelectrics: Basic Principles New Materials Developments*, Springer, 2001.
- [3] Harman, T., Taylor, P., Walsh, M., LaForge, B., "Quantum dot superlattice thermoelectric materials devices", *Science*, Vol. 297, pp. 2229-2232, 2002.
- [4] Snyder, G. J., "Small thermoelectric generators", the electrochemical society interface, Vol. 17, pp. 54-58, 2008. <https://doi.org/10.1149/2.F060831F>
- [5] Snyder, G. J., Toberer, E. S., "Complex thermoelectric materials", *Nature Materials*, Vol. 7, pp. 105-114, 2008. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
- [6] Goldsmid, H. J., *Introduction to*

- Thermoelectricity*, 2nd Edition, Springer, 2009.
- [7] Dresselhaus, M., et al., "New directions for low dimensional thermoelectric materials", *Advanced Materials*, Vol. 19, pp. 1043-1053, 2007. <https://doi.org/10.1002/adma.200600527>
- [8] Keskar, G., Lyyamperumal, E., Hitchcock, D. A., Rao, A. M., "Significant improvement of thermoelectric performance in nanostructured bismuth networks", *Nano Energy*, Vol. 1, pp. 706-713, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.06.005>
- [9] Hicks, L. D., Harman, T. C., Sun, X., Dresselhaus, M. S., "Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit", *Physical Review B*, Vol. 53, pp. 10493-10496, 1996. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.R10493>
- [10] Zuev, Y. M., Lee, J. S., Galloy, C., Park, H., Kim, P., "Diameter dependence of the transport properties of antimony telluride nanowires", *Nano Letters*, Vol. 10, pp. 3037-3040, 2010. <https://doi.org/10.1021/nl101505q>
- [11] Venkatasubramanian, R., Colpitts, T., "enhancement in figure of merit with superlattice structures for thin-film thermoelectric devices", *Materials Research Society*, Vol. 478, pp. 73-84, 1997. <https://doi.org/10.1557/PROC-478-73>
- [12] Chen, G., "Size and interface effects on thermal conductivity of superlattices and periodic thin-film structures", *Journal Heat Transfer*, Vol. 119, pp. 220-229, 1997. <https://doi.org/10.1115/1.2824212>
- [13] Beyer, H., et al., "PbTe based superlattice structures with high thermoelectric efficiency", *Applied Physics Letter*, Vol. 80, pp. 1216-1218, 2002. <https://doi.org/10.1063/1.1448388>
- [14] Donadio, D., Galli, G., "Atomistic simulations of heat transport in silicon nanowires", *Physical Review Letter*, Vol. 102, p. 195901, 2009. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.195901>
- [15] Zhou, W. X., Shihua, T., Chen, K. Q. Wenping, H., "Enhancement of thermoelectric performance in inas nanotubes by tuning quantum confinement effect", *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, p. 124308, 2014. <https://doi.org/10.1063/1.4869745>
- [16] Sevincli, H., Cuniberti, G., "Enhanced thermoelectric figure of merit in edge-disordered zigzag graphene nanoribbons", *Physical Review B*, Vol. 81, p. 113401, 2010. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.113401>
- [17] Novoselov, K. S., Geim, A. K., "Electric field effect in atomically thin carbon film", *Science*, Vol. 306, pp. 666-669, 2004. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [18] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K., "The electronic properties of graphene", *Reviews of Modern Physics*, Vol. 81, pp. 109-162, 2009. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [19] Pop, E., Varshney, V., Roy, A. K., *Thermal properties of graphene: fundamentals and applications*, Cambridge University Press, 2012.
- [20] Andrew, R. C., Mapasha, R. E., Ukpang, A. M., Chetty, N., "Mechanical properties of graphene and boronitrene", *Physical Review B*, Vol. 85, p. 125428, 2012. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125428>
- [21] Ouyang, Y., Guo, J., "A theoretical study on thermoelectric performance of graphene nanoribbons", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, p. 263107, 2009. <https://doi.org/10.1063/1.3171933>
- [22] Ni, X., Liang, G., Wang, J. S., Li, B., "Disorder enhances thermoelectric figure of merit in armchair graphene nanoribbons", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95, p. 192114, 2009. <https://doi.org/10.1063/1.3264087>
- [23] Sevincli, H., Cuniberti, G., "Enhanced thermoelectric figure of merit in edge-disordered zigzag graphene nanoribbons", *Physical Review B*, Vol. 81, p. 113401, 2010. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.113401>
- [24] Zianni, X., "Diameter-Modulated nanowires as candidates for high thermoelectric energy conversion efficiency", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 97, p. 233106, 2010. <https://doi.org/10.1063/1.3523360>
- [25] Mazzamuto, F., et al., "Enhanced thermoelectric properties in graphene nanoribbons by resonant tunneling of electrons", *Physical Review B*, Vol. 83, p. 235426, 2011. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.235426>
- [26] Datta, S., *Quantum Transport: Atom to Transistor*, Cambridge University Press, 2005.
- [27] Jiang, J. W., Wang, J. S., Li, B., "A nonequilibrium Green's function study of thermoelectric properties in single-walled carbon nanotubes", *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, pp. 1-31, 2010. <https://doi.org/10.1063/1.3531573>
- [28] Seni, H., Karamitaheri, H., "Thermal conductance engineering by structural modification of width modulated graphene nanoribbons", *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, Vol. 14, pp. 204-210, 2019. <https://doi.org/10.1166/jno.2019.2474>