



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΤΥΡΠΕΝΟΥ ΧΡΗΣΤΟΣ Α.Μ. 397**

**ΤΙΤΛΟΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ
ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2022

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση:

Υπολογιστική Επιστήμη & Μοντελοποίηση Υλικών

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε την 31 Ιανουαρίου 2022 από την εξεταστική επιτροπή:

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

ΒΑΘΜΙΑΔΑ

Λεωνίδας Ν. Γεργίδης Επιβλέπων

Αναπληρωτής Καθηγητής

1. Λεωνίδας Ν. Γεργίδης Επιβλέπων

Αναπληρωτής Καθηγητής

2. Νεκταρία Μ. Μάρκουλα

Καθηγήτρια

3. Αλκιβιάδης Παϊπέτης

Καθηγητής

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

(Υπογραφή υποψηφίου)

Ευχαριστίες

Με την περάτωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας που σηματοδοτεί την ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών στο Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες προς όλους όσους συνέβαλαν στην προσπάθεια μου αυτή. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Λεωνίδα Ν. Γεργίδη για τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, την καθοδήγηση και τη συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της διπλωματικής εργασίας. Τον καθηγητή κ. Αλκιβιάδη Σ. Παϊπέτη για την επιστημονική και πολύπλευρη υποστήριξη του (άμεση και έμμεση) σε όλα τα στάδια της εργασίας αυτής. Την καθηγήτρια κα. Νεκταρία Μαριάνθη Μπάρκουλα για τη συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή καθώς και την ευγενική παραχώρηση υπολογιστικού συστήματος που διευκόλυνε την περάτωση της παρούσης εργασίας. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την ομάδα Μοντελοποίησης και Προσομοίωσης Υλικών MU³ST. Συγκεκριμένα τους Βασίλειο Σταύρου, Αρσένη Γκούρα και τον Ελευθέριο Λάμπρου. Επίσης κ. Κωνσταντίνο Δημακόπουλο για την τεχνική υποστήριξη. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για όλη την βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Στη παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκαν ηλεκτρικές - θερμικές ιδιότητες υλικών. Πιο συγκεκριμένα έλαβαν χώρα υπολογισμοί πρώτων αρχών με σκοπό τη μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής των αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα όπως το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα που παρουσιάζουν τεχνολογικό ενδιαφέρον σε θερμοηλεκτρικές εφαρμογές. Μελετήθηκαν η πυκνότητα καταστάσεων και η δομή των ενεργειακών ζωνών με στόχο την περιγραφή της μεταλλικής ή ημιαγώγιμης συμπεριφοράς του κάθε συστήματος. Στη συνέχεια ακολούθησαν υπολογισμοί με βάση τη Θεωρία Μεταφοράς του Boltzmann (Boltzmann Transport Theory) για ιδιότητες μεταφοράς και συγκεκριμένα για τον προσδιορισμό του συντελεστή Seebeck για το κάθε σύστημα.

Abstract

In present master's thesis, electrical-thermal properties of materials were studied. More specifically, calculations of first principles took place in order to study the electronic structure of allotropic forms of carbon such as graphene and carbon nanotubes that are of technological interest in thermoelectric applications. The density of states and the structure of the energy bands were studied in order to describe the metallic or semiconducting behavior of each system. This was followed by calculations based on the Boltzmann Transport Theory for transport properties and specifically for the determination of the Seebeck coefficient for each system.

Περιεχόμενα

1. Μελέτη θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων τεχνολογικών υλικών με βάση τον άνθρακα	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Υπό μελέτη υλικά (Γραφένιο - Νανოსωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος)	4
1.2.1 <i>Νανοςωλήνες</i>	4
1.2.2 <i>Γραφένιο</i>	5
1.2.3 <i>Χειρομορφία (Chirality)</i>	7
1.3 Μαθηματική μοντελοποίηση θερμοηλεκτρικών φαινομένων σε ατομικό επίπεδο	9
1.4 Θεωρία του Συναρτησιακού Πυκνότητας (Density Functional Theory)	10
1.5 Θεωρία Μεταφοράς Boltzmann (Boltzmann Transport Theory - BTT)	13
1.6 Υπολογισμοί πρώτων αρχών με Density Functional Theory (DFT) για την εύρεση της αριθμητικής τιμής του συντελεστή Seebeck	17
1.7 Αποτελέσματα	19
1.7.1 <i>Γραφένιο</i>	19
1.7.2 <i>Νανοςωλήνας (6,0)</i>	27
1.7.3 <i>Νανοςωλήνας (8,0)</i>	31
1.7.4 <i>Νανοςωλήνας (9,0)</i>	35
1.7.5 <i>Νανοςωλήνας (10,0)</i>	39
1.7.6 <i>Νανοςωλήνας (11,0)</i>	43
1.7.7 <i>Νανοςωλήνας (16,0)</i>	47
1.7.8 <i>Νανοςωλήνας (6,6)</i>	51
1.7.9 <i>Νανοςωλήνας (9,9)</i>	55
1.7.10 <i>Νανοςωλήνας (6,4)</i>	59
1.8 Συγκεντρωτικά διαγράμματα	63
1.9 Συμπεράσματα	68
Παράρτημα	70
Βιβλιογραφία	71

1. Μελέτη θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων τεχνολογικών υλικών με βάση τον άνθρακα

1.1 Εισαγωγή

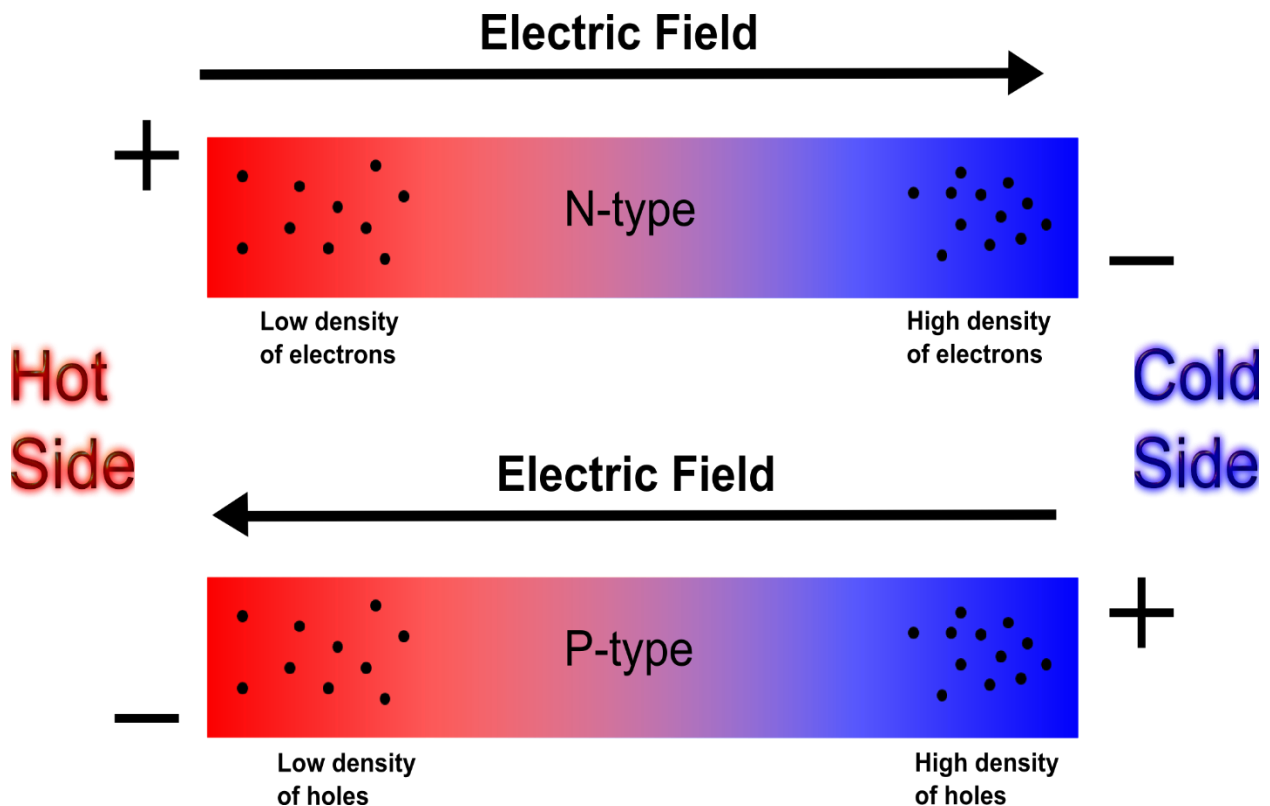
Γνωρίζουμε από το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής ότι κατά την οποιαδήποτε διαδικασία μετατροπής ενέργειας υπάρχουν απώλειες στο περιβάλλον με τη μορφή θερμότητας, οι οποίες εξαρτώνται από την απόδοση της εκάστοτε μηχανής. Η απόδοση μιας τυπικής θερμικής μηχανής είναι γύρω στο 40%, αυτό έχει ως αποτέλεσμα ότι ένα ποσοστό κοντά στο 60% εξέρχεται από το σύστημα με τη μορφή θερμότητας [1]. Αυτό το μειονέκτημα των θερμικών μηχανών το εκμεταλλεύεται το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο το οποίο επιτρέπει τη μετατροπή της θερμότητας που παράγεται από ένα σύστημα, σε ηλεκτρικό ρεύμα. Ωστόσο αυτή τη στιγμή δεν υπάρχουν θερμοηλεκτρικές συσκευές σε μεγάλου εύρους εφαρμογές, λόγω της περιορισμένης απόδοσης τους, του υψηλού κόστους και της χαμηλής διαθεσιμότητας των υλικών που απαιτούνται για μια τέτοια συσκευή.

Τα θερμοηλεκτρικά φαινόμενα στα υλικά περιγράφονται μέσω τριών φαινομένων, τα φαινόμενα Seebeck, Peltier και Thomson. Το φαινόμενο Seebeck ανακαλύφθηκε από τον Thomas Johann Seebeck [2] και αντιπροσωπεύει την δημιουργία μιας ηλεκτροκινητικής δύναμης σε μια θερμοκρασιακή βαθμίδα ΔT . Πιο συγκεκριμένα αν πάρουμε μια μεταλλική ράβδο και θερμαίνουμε το ένα άκρο και ψύχουμε το άλλο, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο θερμαινόμενο άκρο έχουν περισσότερη ενέργεια από τα ηλεκτρόνια εκείνα που βρίσκονται στο ψυχρό άκρο της ράβδου και κατ' αναλογία έχουν και μεγαλύτερη ταχύτητα. Επομένως παρατηρείται διάχυση των ηλεκτρονίων από το θερμό στο ψυχρό άκρο της ράβδου με αποτέλεσμα τη συσσώρευση θετικών ιόντων στη θερμική περιοχή και ηλεκτρονίων στην ψυχρή περιοχή. Αυτή η διαδικασία διάχυσης των ηλεκτρονίων θα συνεχιστεί μέχρις ότου το δυναμικό το οποίο έχει δημιουργηθεί ανάμεσα στις δυο περιοχές της ράβδου να εμποδίσει τη περαιτέρω μετατόπιση ηλεκτρονίων από τη μια περιοχή της θερμοκρασιακής βαθμίδας στην άλλη. Μετά την ολοκλήρωση της παραπάνω διαδικασίας διάχυσης των ηλεκτρονίων έχει δημιουργηθεί μια διαφορά δυναμικού με το θετικό δυναμικό να αντιστοιχεί στην θερμή περιοχή. Η διαφορά του δυναμικού που έχει δημιουργηθεί μεταξύ των άκρων της ράβδου λόγω της θερμοκρασιακής διαφοράς των δύο άκρων ονομάζεται φαινόμενο Seebeck και για να μελετήσουμε την ένταση

του φαινομένου έχει οριστεί ένας ειδικός συντελεστής που ορίζεται ως ο λόγος της διαφοράς του δυναμικού που αναπτύσσεται στη ράβδο ανά μονάδα θερμοκρασιακής διαφοράς και συμβολίζεται με το γράμμα S ή α και δίνεται στη εξίσωση που ακολουθεί.

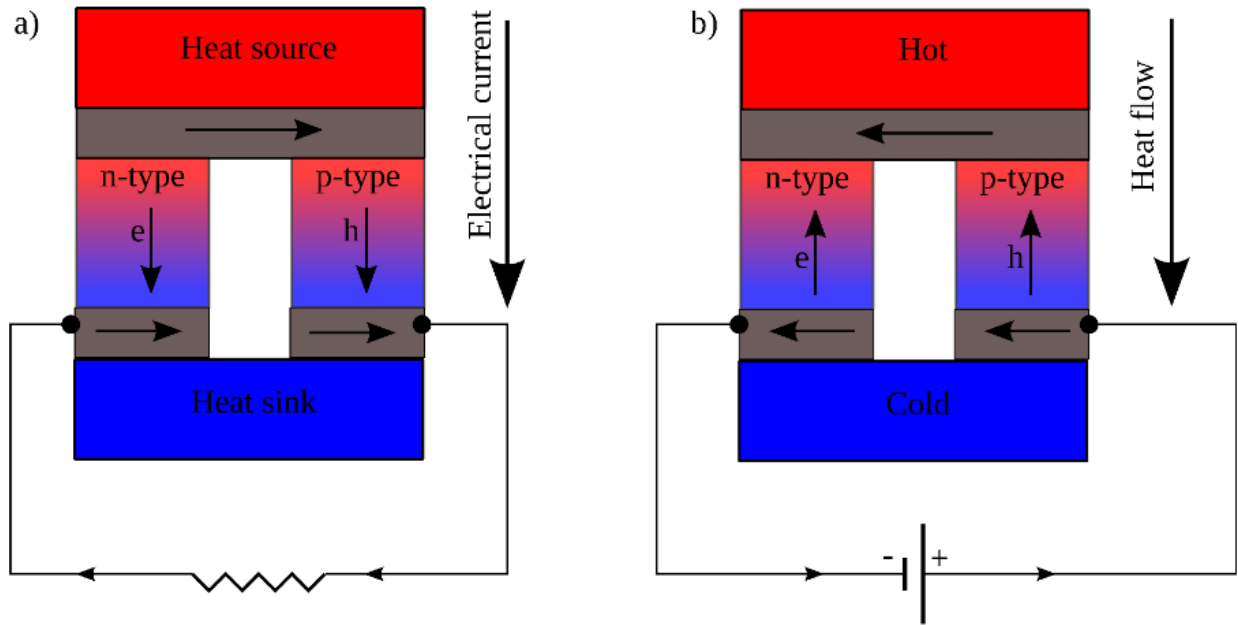
$$S = \frac{dV}{dT} \quad \text{Εξ. (1.1)}$$

Το πρόσημο του συντελεστή Seebeck εξαρτάται από το πρόσημο του ψυχρού άκρου της μεταλλικής ράβδου σε σχέση με το θερμό άκρο, κατά τη διαδικασία της διάχυσης των ηλεκτρονίων. Αν για παράδειγμα τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από τη θερμή στη ψυχρή περιοχή, τότε το πρόσημο του δυναμικού στη ψυχρή περιοχή είναι αρνητικό και κατ' αναλογία και το πρόσημο του συντελεστή Seebeck είναι και αυτό με τη σειρά του αρνητικό. Ωστόσο υπάρχει και η αντίθετη περίπτωση που εντοπίζεται διάχυση των ηλεκτρονίων από τη ψυχρή περιοχή στη θερμή οπότε το δυναμικό που αναπτύσσεται στη ψυχρή περιοχή είναι θετικό και ως αποτέλεσμα και το πρόσημο του συντελεστή Seebeck είναι θετικό, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.1.1** [3].



Εικόνα 1.1.1 Περιγραφή του θερμοηλεκτρικού φαινομένου [4].

Από την άλλη πλευρά το φαινόμενο Peltier ανακαλύφθηκε από τον Athanaseal Jean Charles Peltier το 1834 και περιγράφει το πως με την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος μπορεί να παραχθεί ροή θερμότητας. Το φαινόμενο αυτό δίνει τη δυνατότητα για τη χρήση των θερμοηλεκτρικών συσκευών για εφαρμογές ψύξης όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.1.2**



Εικόνα 1.1.2 Περιγραφή του κυκλώματος για εφαρμογές α) παραγωγής θερμότητας β) ψύξης [5].

Στη περίπτωση της **Εικόνας 1.1.2** εφαρμόζοντας μια εξωτερική πηγή ενέργειας, τα ηλεκτρόνια τόσο στον ημιαγωγό τύπου n, όσο και οι οπές στον ημιαγωγό τύπου p μεταφέρουν θερμότητα από την μια πλευρά στην άλλη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η μια πλευρά να ψύχεται και η άλλη να θερμαίνεται. Η ροή θερμότητας που απορροφάται στη θερμαινόμενη πλευρά είναι ανάλογη με το ρεύμα που ασκείται στη δίοδο και σχετίζονται με την παρακάτω σχέση.

$$\dot{Q} = \Pi_{pn} I = (\Pi_p - \Pi_n) I \quad \text{Εξ. (1.2)}$$

όπου Π_p , Π_n και Π_{pn} είναι οι συντελεστές Peltier του p-τύπου ημιαγωγού, του n-τύπου ημιαγωγού και της θερμοηλεκτρικής συσκευής [6].

Το τελευταίο θερμοηλεκτρικό φαινόμενο οφείλεται στην ανακάλυψη του William Thomson το 1851 και εκφράζει τη σχέση για την παραγωγή θερμότητας σε έναν αγωγό, όταν σε αυτόν ασκείται ρεύμα με την παρουσία θερμικής βαθμίδας ΔT με τη βοήθεια της παρακάτω εξίσωσης.

$$q_h = \rho J^2 - \mu J \frac{dT}{dx} \quad \text{Εξ. (1.3)}$$

όπου το q_h είναι η παραγωγή θερμότητας ανά μονάδα όγκου, ρ η ηλεκτρική αντίσταση J η πυκνότητα ρεύματος και μ ο συντελεστής Thomson. Τέλος βασιζόμενοι στις σχέσεις του Thomson μπορούμε να βγάλουμε το συμπέρασμα ότι τα τρία αυτά ηλεκτρικά φαινόμενα δεν είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους. Όπως φαίνεται στις παρακάτω εξισώσεις οι συντελεστές Seebeck και Peltier συνδέονται γραμμικά μεταξύ τους

$$\Pi = S T \quad \text{Εξ. (1.4)}$$

και ο συντελεστής Thomson που συμβολίζεται με μ εξαρτάται από το συντελεστή Seebeck σύμφωνα με τη σχέση Εξ.(1.5) [5].

$$\mu = T \frac{dS}{dT} \quad \text{Εξ. (1.5)}$$

1.2 Υπό μελέτη υλικά (Γραφένιο - Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος)

1.2.1 Νανοσωλήνες

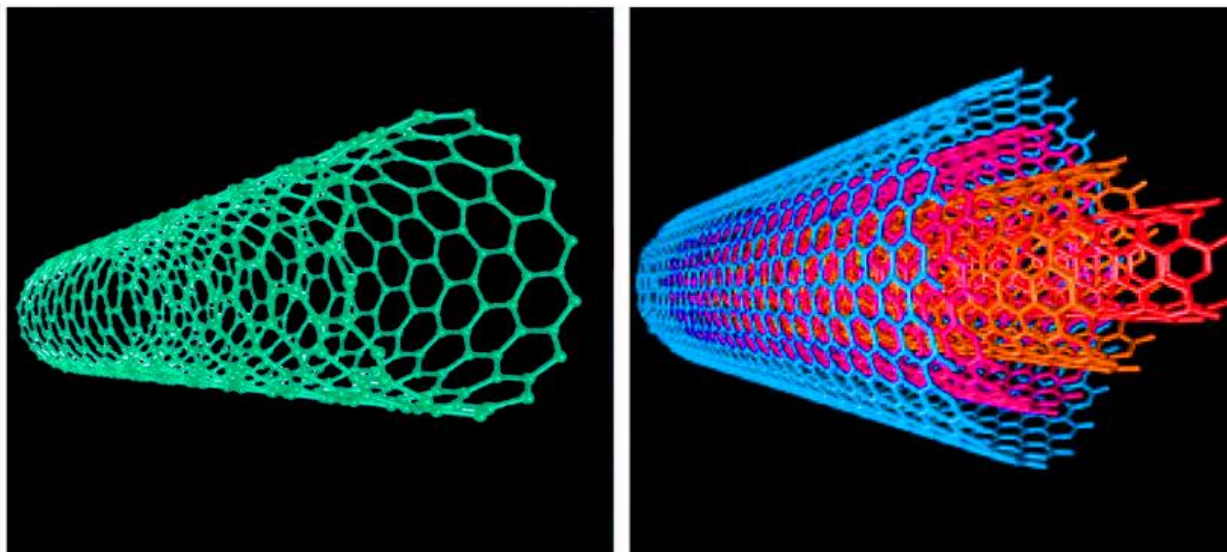
Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανακαλύφθηκαν το 1991, αμέσως μετά την εργαστηριακή σύνθεση των φουλερενίων C_{60} και από τότε αποτέλεσαν ένα υλικό με έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον τόσο σε εργαστηριακή όσο και σε υπολογιστική κλίμακα λόγω των δομικών τους χαρακτηριστικών, αλλά και λόγω των εντυπωσιακών ηλεκτρονικών, μηχανικών, θερμικών και οπτικών τους ιδιοτήτων [7], όσο και στο κομμάτι των εφαρμογών όπως φαίνεται στον **Πίνακα**

1.2.1.

Πίνακας 1.2.1 Μερικές εφαρμογές νανοςωλήνων άνθρακα.

Εφαρμογή	Πηγή
Ως φορέας για την μεταφορά φαρμάκου	[8]
Στο πεδίο των μπαταριών.	[9, 10]
Ως καταλύτες	[11]
Σε οργανικά φωτοβολταϊκά	[12]
Ως θερμοηλεκτρικά υλικά	[13]

Οι νανοςωλήνες άνθρακα κατατάσσονται σε δυο υποκατηγορίες σε αυτούς του μονού τοιχώματος και σε αυτούς των πολλαπλών τοιχωμάτων οι οποίοι αποτελούνται από πολλούς ομόκεντρους νανοςωλήνες μονού τοιχώματος διαφορετικών διαμέτρων όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.2.1**.

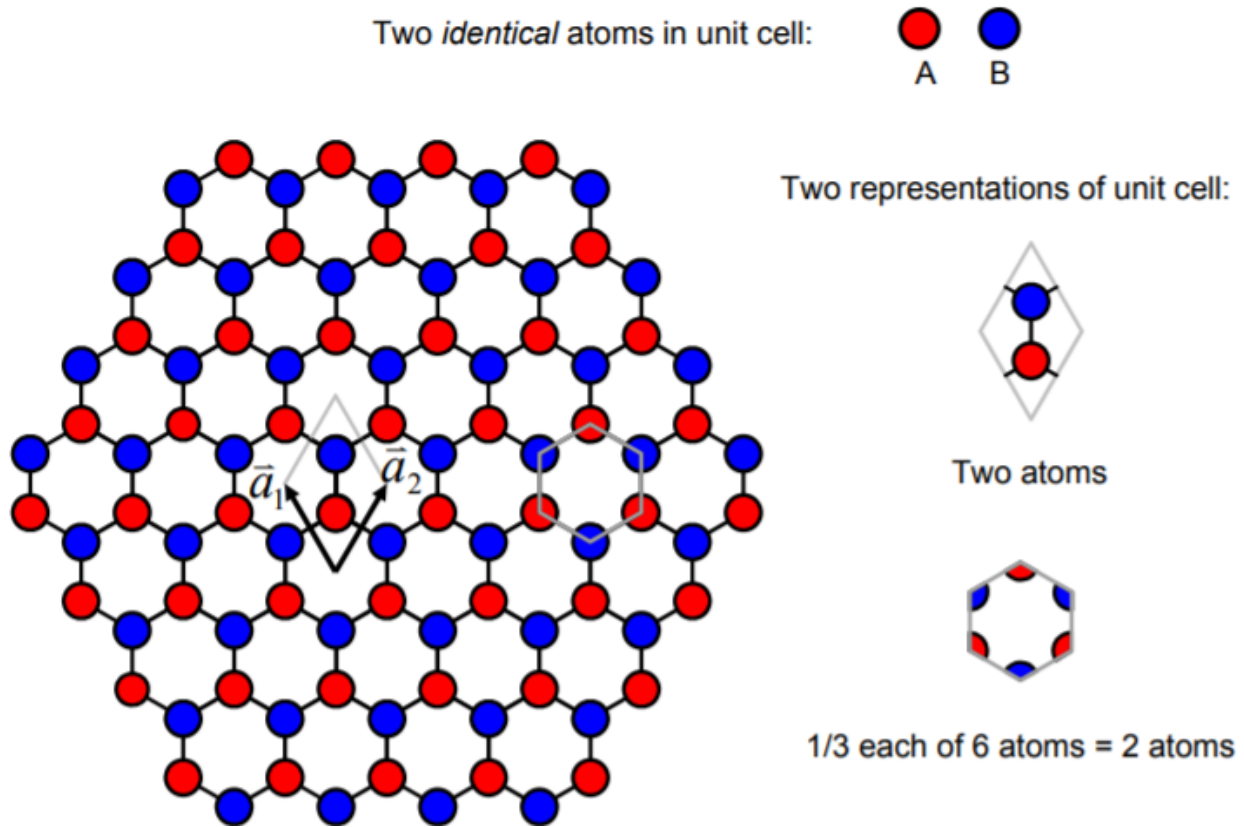


Εικόνα 1.2.1 Αριστερά φαίνεται ένας νανοςωλήνας μονού τοιχώματος, ενώ δεξιά ένας νανοςωλήνας πολλαπλών τοιχωμάτων [14].

1.2.2 Γραφένιο

Το γραφένιο αποτελεί και αυτό μια αλλοτροπική μορφή του άνθρακα. Ανακαλύφθηκε από τους Andre Geim και Kostya Novoselov το 2004 στον πανεπιστήμιο του Manchester και βραβεύτηκαν με Nobel Φυσικής το 2010, διότι με αυτή τους την ανακάλυψη κατέρριψαν την

μέχρι τότε θεωρία που αναφερόταν στο ότι αυστηρώς δισδιάστατοι κρύσταλλοι δεν ήταν δυνατό να υπάρξουν λόγω της θερμοδυναμικής τους αστάθειας. Είναι ένα δισδιάστατο υλικό που αποτελείται από δύο άτομα άνθρακα στην μοναδιαία κυψελίδα που απέχουν μεταξύ τους 0.142 nm και τα οποία έπειτα από την επαναληψιμότητα της καταλήγουν να βρίσκονται στις κορυφές κανονικών εξαγώνων, δημιουργώντας έτσι μια δομή τύπου κυψέλης όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.2.2** και έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων πολλών κλάδων λόγω των εντυπωσιακών ηλεκτρονικών, μηχανικών, θερμικών και οπτικών ιδιοτήτων που κατέχει. Επιπλέον λόγω των εξαιρετικών τους ιδιοτήτων και των δομικών τους χαρακτηριστικών οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο έχουν βρει εφαρμογή σε πολλούς επιστημονικούς κλάδους.



Εικόνα 1.2.2 Δομή μοναδιαίας κυψελίδας γραφενίου καθώς και η κυψελοειδής μορφή του γραφενίου έπειτα από την επαναληψιμότητα του μοναδιαίου κελιού [15].

1.2.3 Χειρομορφία (Chirality)

Ένας νανοσωλήνας στην ουσία είναι ένα φύλλο γραφενίου το οποίο έχει τυλιχθεί με αποτέλεσμα την δημιουργία της κυλινδρικής γεωμετρίας του νανοσωλήνα [16]. Εφόσον το γραφένιο αποτελεί στην ουσία το δομικό στοιχείο άλλων γραφιτικών υλικών σε διαφορετικές διαστάσεις, μπορεί να καταλάβει κανείς ότι οι ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα εκπηγάζουν από αυτές του γραφενίου. Ξεκινώντας από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής των νανοσωλήνων σε σύγκριση με αυτά του γραφενίου και εντάσσοντας την έννοια της χειρομορφίας και του διανύσματος C_h (chiral vector) παρατηρούμε ότι η διάμετρος των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του γραφενίου όπως φαίνεται στις παρακάτω εξισώσεις.

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad \text{Εξ. (1.6)}$$

$$C_h = a \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad \text{Εξ. (1.7)}$$

$$L = \frac{|C_h|}{\pi} \quad \text{Εξ. (1.8)}$$

όπου τα (n και m) είναι ένα ακέραιο ζευγάρι αριθμών που πρέπει να πληροί την συνθήκη $n \geq m, n > 0$ και $m > 0$. Τα \mathbf{a}_1 και \mathbf{a}_2 απευθύνονται στα μοναδιαία διανύσματα του κυψελοειδούς κρυσταλλικού πλέγματος του γραφενίου που φαίνεται στην **Εικόνα 1.2.3** και δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις, έχουν ίσο μέτρο με τιμή 0.246 nm και η μεταξύ του γωνία είναι 60° .

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\alpha, \frac{1}{2}\alpha \right) \text{ και } \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\alpha, -\frac{1}{2}\alpha \right) \quad \text{Εξ. (1.9)}$$

και το $\alpha = \sqrt{3}\alpha_{c-c}$ με το α_{c-c} να αναφέρεται στην απόσταση δυο γειτονικών ατόμων άνθρακα και να είναι ίσο με 0.142 nm. Ακόμα ένα μέγεθος που επηρεάζει την γεωμετρία των νανοσωλήνων άνθρακα είναι η ασύμμετρη γωνία θ (chiral angle) η οποία έχει τον ακόλουθο περιορισμό $0^\circ \leq \theta < 30^\circ$ και είναι η γωνία που σχηματίζει το ασύμμετρο διάνυσμα C_h με την διεύθυνση zigzag που προκύπτει για το ζεύγος τιμών ($n, m = 0$), και δίνεται από τις εξισώσεις που ακολουθούν.

$$\sin\theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad \text{Εξ. (1.10)}$$

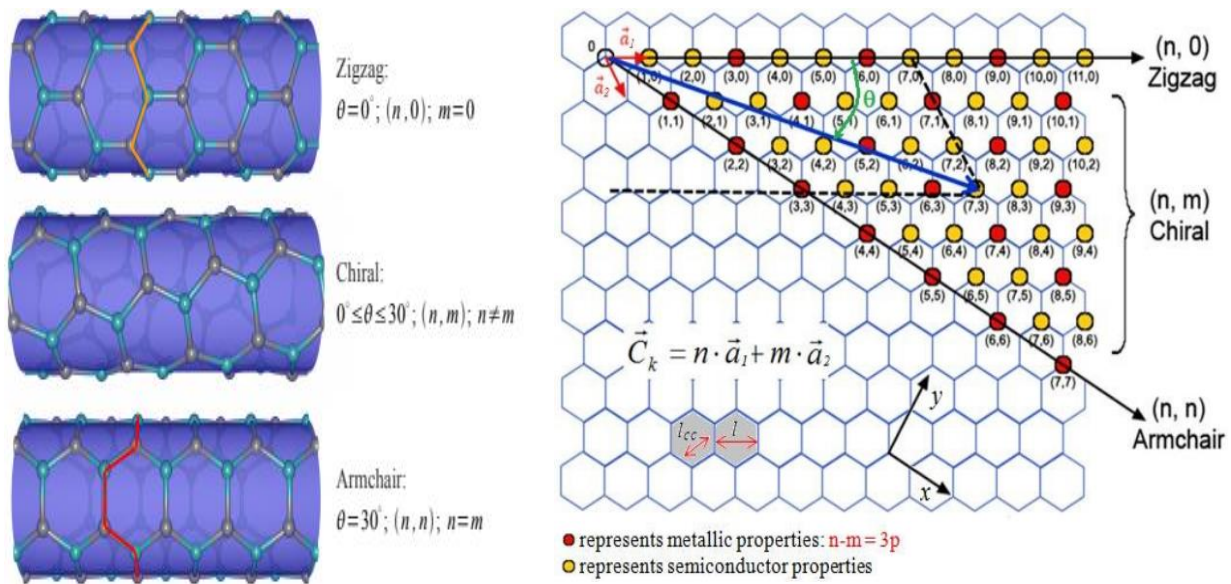
$$\cos\theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad \text{Εξ. (1.11)}$$

Από τις παραπάνω μαθηματικές εκφράσεις προκύπτουν τρεις διαφορετικοί τρόποι όπου μπορεί να διπλωθεί το γραφένιο και κατ' αναλογία να οδηγηθούμε σε τρεις τύπους νανοσωλήνων άνθρακα. Οι τρεις τύποι είναι οι zigzag που όπως προαναφέρθηκε προκύπτουν για τιμές του ζεύγους $n, m = 0$, οι Armchair για $n = m$ και οι χειρόμορφοι (Chiral) για $n \neq m$ όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.2.3**. Τέλος από το ζεύγος των τιμών n και m αντλούμε πληροφορίες για το είδος της συμπεριφοράς του νανοσωλήνα (μεταλλική ή ημιαγώγιμη) βάσει των παρακάτω σχέσεων

$$|m - n| = 0 \text{ ή } 3k \text{ (μεταλλική συμπεριφορά)} \quad \text{Εξ. (1.12)}$$

$$|m - n| = 3k + 1 \text{ ή } 3k + 2 \text{ (ημιαγώγιμη συμπεριφορά)} \quad \text{Εξ. (1.13)}$$

όπου το k είναι ακέραιος αριθμός και έχει την έννοια του πολλαπλάσιου [17].



Εικόνα 1.2.3 Η αναπαράσταση των ακεραίων n και m στο πλέγμα του γραφενίου (δεξιά) [13]. Οι τρεις τύποι νανοσωλήνων άνθρακα που προκύπτουν μετά από δίπλωμα του πλέγματος του γραφενίου zigzag, chiral και armchair με τις ανάλογες τιμές ακεραίων (αριστερά) [18].

1.3 Μαθηματική μοντελοποίηση θερμοηλεκτρικών φαινομένων σε ατομικό επίπεδο

Ξεκινώντας από το επίπεδο του συνεχούς, οι εξισώσεις των συζευγμένων πεδίων προκύπτουν από την καταστατική εξίσωση που εμπλέκει τη ροή θερμότητας με το ρυθμό παραγωγής θερμότητας και τη θερμοκρασία

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} = \dot{q}_G \quad \text{Εξ. (1.14)}$$

καθώς και την εξίσωση συνέχειας

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) = 0 \quad \text{Εξ. (1.15)}$$

με τις εξισώσεις συζευγμένων πεδίων που προκύπτουν να είναι οι ακόλουθες

$$\mathbf{q} = [\Pi] \mathbf{J} - [\lambda] \nabla T \quad \text{Εξ. (1.16)}$$

$$\mathbf{J} = [\sigma] (\mathbf{E} - [\alpha] \nabla T) \quad \text{Εξ. (1.17)}$$

Υποθέτοντας τη μη ύπαρξη χρονικά μεταβαλλόμενων μαγνητικών πεδίων και ύπαρξη ηλεκτρικού δυναμικού της μορφής

$$\mathbf{E} = -\nabla \varphi \quad \text{Εξ. (1.18)}$$

με δεδομένο πως

$$\mathbf{D} = [\varepsilon] \mathbf{E} \quad \text{Εξ. (1.19)}$$

λαμβάνουμε το σύστημα μερικών διαφορικών εξισώσεων συζευγμένων πεδίων

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot ([\Pi] \mathbf{J}) - \nabla \cdot ([\lambda] \nabla T) = \dot{q}_G \quad \text{Εξ. (1.20)}$$

$$\nabla \cdot \left([\varepsilon] \nabla \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) + \nabla \cdot ([\sigma][\alpha] \nabla T) + \nabla \cdot ([\sigma][\nabla \varphi]) = 0 \quad \text{Εξ. (1.21)}$$

του οποίου η επίλυση δίνει θερμοκρασιακά πεδία και ηλεκτρικό δυναμικό.

Τα μεγέθη που εμπλέκονται σε όλες τις παραπάνω εξισώσεις είναι: πυκνότητα (density ρ), η ειδική θερμοχωρητικότητα (specific heat capacity C), η θερμοκρασία (temperature T), \dot{q}_G ρυθμός παραγωγής θερμότητας ανά μονάδα όγκου (heat generation rate per unit volume), διάνυσμα ροής θερμότητας (heat flux vector \mathbf{q}), διάνυσμα πυκνότητας ηλεκτρικού ρεύματος (electric current density vector (\mathbf{J}), διάνυσμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου (electric field intensity vector \mathbf{E}), διάνυσμα πυκνότητας ηλεκτρικής ροής (electric flux density vector \mathbf{D}), τανυστής θερμικής αγωγιμότητας (thermal conductivity tensor $[\lambda]$), τανυστής ηλεκτρικής αγωγιμότητας ($[\sigma]$ electrical conductivity tensor S / m), τανυστής Seebeck ($[\alpha] = [S]$ Seebeck coefficient

tensor), τανυστής Peltier ([Π] Peltier coefficient tensor), τανυστής διηλεκτρικής διαπερατότητας ([ε] dielectric permittivity tensor) με τις τιμές των μεγεθών χαρακτηριστικών του υλικού να λαμβάνονται από την βιβλιογραφία ή από πειραματικές μετρήσεις .

Είναι φανερό πως ο συντελεστής Seebeck ο οποίος στη γενική περίπτωση είναι μια τανυστική ποσότητα και εμπλέκεται στις παραπάνω εξισώσεις συζευγμένων πεδίων ($[α] = [S]$ Seebeck coefficient tensor), είναι απαραίτητο να είναι διαθέσιμος και να είναι γνωστός πριν την οποιαδήποτε προσπάθεια επίλυσης του προβλήματος συνοριακών τιμών. Ο συντελεστής αυτός μπορεί να υπολογιστεί ως το πηλίκο της εκάστοτε διαφοράς δυναμικού ΔV προς τη διαφορά θερμοκρασίας ΔT που την προκαλεί σε εργαστηριακό - πειραματικό επίπεδο. Ο συντελεστής Seebeck επίσης μπορεί να προκύψει από πρώτες αρχές με χρήση κβαντομηχανικών υπολογισμών μια και συνδέεται με τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του εκάστοτε υλικού.

1.4 Θεωρία του Συναρτησιακού Πυκνότητας (Density Functional Theory)

Οι εν λόγω κβαντομηχανικοί υπολογισμοί βασίζονται στη θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (Density Functional Theory) η οποία αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη θεωρητική προσέγγιση για υπολογισμούς πρώτων αρχών και αναπτύχθηκε από τον Walter Kohn (Nobel Prize Χημείας 1998) και η οποία επιτρέπει κβαντομηχανικούς υπολογισμούς ηλεκτρονιακής δομής με εξισώσεις στις οποίες εμπλέκεται η πυκνότητα των ηλεκτρονίων (electronic density) αντί των κυματοσυναρτήσεων πολλών σωμάτων (many-body wavefunctions) χρησιμοποιώντας ψευδο-δυναμικά. Η Θεωρία Συναρτησιακού Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (DFT) είναι μια υπολογιστική διαδικασία μοντελοποίησης που χρησιμοποιείται ευρέως για την πρόβλεψη των ηλεκτρονιακών δομών και των φυσικών ιδιοτήτων των υλικών. Οι πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων - ηλεκτρονίων στην εξίσωση Schrödinger πολλών σωματιδίων είναι υπολογιστικά χρονοβόρες. Η DFT μειώνει την πολυπλοκότητα της μοντελοποίησης των ιδιοτήτων των υλικών αντιπροσωπεύοντας το ίδιο σύστημα χωρίς αυτές τις πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις. Η DFT βασίζεται στα θεωρήματα Hohenberg – Kohn (HK) [19]. Οι ιδιότητες των υλικών υπολογίζονται με επίλυση της εξίσωσης Kohn – Sham (KS) [20], χρησιμοποιώντας συναρτησιακά της χωρικά εξαρτώμενης πυκνότητας ηλεκτρονίων. Η DFT παρέχει έναν τρόπο για το γρήγορο και αποτελεσματικό υπολογισμό των ιδιοτήτων των υλικών. Οι φυσικές ιδιότητες των υλικών καθορίζονται από την δομή και την διάταξη των ηλεκτρονίων σθένους. Η συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου στις εξαιρετικά μικρές κλίμακες του μήκους, του

χρόνου, και της ενέργειας στο πλαίσιο της κβαντικής μηχανικής αντιπροσωπεύεται από την εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Εξ. (1.22)}$$

όπου \hat{H} είναι ο τελεστής της χαμιλτονιανής, Ψ είναι η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την κατάσταση ενός σωματιδίου, και E είναι η ενέργεια της κατάστασης. Τα υλικά περιέχουν πολλά αλληλοεπιδρώντα ηλεκτρόνια σθένους. Για συστήματα με N ηλεκτρόνια η εξίσωση Schrödinger επεκτείνεται ώστε να περιλαμβάνει πρόσθετους όρους αλληλεπίδρασης

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \sum_{j \neq i=1}^N U(r_i, r_j) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad \text{Εξ. (1.23)}$$

όπου N είναι ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων, \hbar είναι η σταθερά Plank, m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου, U η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου - ηλεκτρονίου, και Ψ η κυματοσυνάρτηση. Αυτή είναι γνωστή ως εξίσωση Schrödinger πολλών σωματιδίων. Οι άμεσες αριθμητικές λύσεις της εξίσωσης Schrödinger πολλών σωματιδίων είναι εξαιρετικά επίπονες υπολογιστικά αν όχι αδύνατες για ρεαλιστικά συστήματα επειδή έχουμε εκθετική αύξηση του υπολογιστικού κόστους σε σχέση με τον αριθμό των σωματιδίων που εμπλέκονται. Η Θεωρία Συναρτησιακού Ηλεκτρονικής Πυκνότητας (DFT) αποπειράται να ξεπεράσει αυτές τις δυσκολίες χρησιμοποιώντας προσέγγιση μέσου πεδίου βασιζόμενη στα θεωρήματα Hohenberg – Kohn (HK), με την πυκνότητα των ηλεκτρονίων να είναι η βασική μεταβλητή αντί για την κυματοσυνάρτηση πολλών σωματιδίων. Το πρώτο θεώρημα δηλώνει ότι το εξωτερικό δυναμικό ενός συστήματος πολλών ηλεκτρονίων καθορίζεται μοναδικά, με μια σταθερή τιμή, από την βασική κατάσταση ηλεκτρονιακής πυκνότητας $[n(r)]$, που ορίζεται από την εξίσωση

$$n(r) = N \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(r, r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r, r_1, r_2, \dots, r_N) \quad \text{Εξ. (1.24)}$$

όπου N είναι ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων και Ψ η κυματοσυνάρτηση. Αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προβλέψει τις φυσικές ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης των

υλικών από την άποψη της πυκνότητας ηλεκτρονίων με τη μέθοδο DFT. Το δεύτερο θεώρημα HK δείχνει μια μοναδική λειτουργία της πυκνότητας των ηλεκτρονίων ότι με σταθερή τιμή, μπορεί να οριστεί έτσι ώστε να περιγράφει με ακρίβεια οποιοδήποτε εξωτερικό δυναμικό. Επομένως, ένα πραγματικό σύστημα αλληλεπίδρασης μπορεί να χαρτογραφηθεί σε ένα τεχνητό σύστημα μη αλληλεπίδρασης, με την ίδια πυκνότητα ηλεκτρονίων. Οι ιδιοενέργειες και οι ιδιοσυναρτήσεις για τα ηλεκτρόνια σθένους, ενός σωματιδίου μπορούν να ληφθούν από την επίλυση της εξίσωσης Kohn-Sham.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad \text{Εξ. (1.25)}$$

Όπου ε είναι η ιδιοενέργεια ενός σωματιδίου, $\varphi(r)$ η ιδιοσυνάρτηση ενός σωματιδίου και V_{eff} το πραγματικό δυναμικό, το οποίο έχει τρεις όρους

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ion}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad \text{Εξ. (1.26)}$$

όπου V_{ion} είναι το δυναμικό Coulomb από ιονικούς πυρήνες στην προσέγγιση Born - Oppenheimer (BO) [21], το V_H αντιπροσωπεύει το Hartree δυναμικό της κατανομής των ηλεκτρονίων που προκύπτει από την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ διαφορετικών ηλεκτρονίων, το δυναμικό ανταλλαγής - συσχέτισης V_{xc} αυξάνει λόγω της επίδρασης της κβαντικής ανταλλαγής και της συσχέτισης πολλών σωματιδίων. Η ακριβής αναλυτική μορφή του συναρτησιακού της συσχέτισης ανταλλαγής για πολλά συστήματα ηλεκτρονίων παραμένει άγνωστη. Έχουν γίνει πολλές προσεγγίσεις για να αναπαραστήσουν το δυναμικό συσχέτισης ανταλλαγής, προκειμένου να αντιπροσωπεύσουν καλύτερα τις ιδιότητες του υλικού με την μέθοδο DFT. Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε η γενικευμένη βαθμιδωτή προσέγγιση (generalized gradient approximation - GGA) που προτάθηκε και παραμετροποιήθηκε από τους Perdew, Berke, Emzerhof [22] (PBE) για την εκτέλεση των υπολογισμών, επειδή βελτιώνει τις αναπαραστάσεις της ενέργειας συσχέτισης ανταλλαγής. Συνοπτικά η DFT χρησιμοποιεί το πρώτο και δεύτερο θεώρημα HK ώστε να αναπαραστήσει τις ιδιότητες των ηλεκτρονίων χρησιμοποιώντας μια προσέγγιση μέσου πεδίου για να αποφευχθούν οι επιπλοκές της επίδρασης ηλεκτρονίου - ηλεκτρονίου. Χρησιμοποιείται η DFT για τον

υπολογισμό της ιοντικής δομής στη βασική της κατάσταση και τη δομή των ενεργειακών ζωνών αποτελώντας την είσοδο για τη θεωρία μεταφοράς Boltzmann που έπεται.

1.5 Θεωρία Μεταφοράς Boltzmann (Boltzmann Transport Theory - BTT)

Όπως προαναφέρθηκε η εκτίμηση των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών γίνεται χρησιμοποιώντας την θεωρία μεταφοράς του Boltzmann που υλοποιείται στον κώδικα BoltzTrap [23]. Τα παρακάτω είναι μια πολύ σύντομη ανασκόπηση αυτής της ημι - κλασικής θεωρίας μεταφοράς. Η δυναμική συμπεριφορά των φορέων φόρτισης μπορεί να περιγραφεί χρησιμοποιώντας μια συνάρτηση κατανομής $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, που αντιπροσωπεύει την πιθανότητα κατάληψης της ηλεκτρονιακής κατάστασης που προσεγγίστηκε από την κατάσταση KS από τρεις ανεξάρτητες μεταβλητές της θέσης στο διάστημα \mathbf{r} , κυματανύσματος \mathbf{k} , και ο χρόνος t . Η συνάρτηση κατανομής μπορεί να βρεθεί λύνοντας την εξίσωση μεταφοράς Boltzmann (BTE)

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \Big|_{fields} + \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \Big|_{scattering} + \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \Big|_{diffusion} = 0 \quad \text{Εξ. (1.27)}$$

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των φορέων φόρτισης (αντιπροσωπεύονται από την συνάρτηση κατανομής) είναι τα εξωτερικά πεδία, τα φαινόμενα σκέδασης που συμβαίνουν μεταξύ των φορέων φόρτισης και η διάχυση των φορέων. Ο όρος της παραγώγου του χρόνου της συνάρτησης κατανομής $\frac{df(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{dt}$ που περιλαμβάνεται στη πλήρη (BTE) παραλείπεται επειδή οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες γενικά υπολογίζονται για σχεδόν στατικά συστήματα κοντά στη θερμοδυναμική ισορροπία. Η γραμμική μορφή της (Boltzmann Transport Equation) BTE αντιπροσωπεύεται από την παρακάτω σχέση

$$\frac{\partial (f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t))}{\partial e_i(\mathbf{k})} \left(\frac{e_i(\mathbf{k}) - \mu}{T} \nabla T + \nabla \mu \right) \mathbf{v}_i(\mathbf{k}) = \frac{f^1(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\tau} \quad \text{Εξ. (1.28)}$$

με το $f^1(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ να περιγράφει πως αλλάζει η συνάρτηση κατανομής των φορέων φόρτισης όταν εφαρμόζονται εξωτερικές δυνάμεις, η $f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ αντιπροσωπεύει την κατανομή των φορέων φόρτισης στη θερμοδυναμική ισορροπία, η $\nabla \mu$ σχετίζεται με τις εφαρμοζόμενες εξωτερικές

δυνάμεις σε ό,τι αφορά στο ηλεκτροχημικό δυναμικό, μ είναι το χημικό δυναμικό, η $v_i(\mathbf{p})$ είναι η ταχύτητα ομάδας των φορέων φόρτισης με δείκτη ζώνης i και ορμή \mathbf{p} των οποίων η ιδιοενέργεια είναι $\varepsilon_i(\mathbf{p})$, ο όρος $\frac{f^1(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\tau}$ στο δεξί μέρος της **Εξ. 1.29** αντιπροσωπεύει την συμπεριφορά σκέδασης των φορέων φορτίου σε ένα υλικό με τη χρήση της προσέγγισης του χρόνου χαλάρωσης

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \right|_{scattering} = \frac{f^1(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\tau(\varepsilon_i(\mathbf{p}))} = \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) - f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\tau(\varepsilon_\eta(\mathbf{p}))} \quad \text{Εξ. (1.29)}$$

όπου $\tau(\varepsilon_n(\mathbf{p}))$ είναι ο χρόνος χαλάρωσης, που περιγράφει το μέσο χρονικό διάστημα μεταξύ των συμβάντων σκέδασης για μεταφορείς φορτίου με μια ειδική ενέργεια ε μέσα στη συνάρτηση κατανομής που περιγράφει το μέσο χρονικό διάστημα μεταξύ εκδήλωσης σκέδασης για φορείς φορτίου σε ζώνη η και ορμή \mathbf{p} . Ο χρόνος χαλάρωσης θεωρείται ότι εξαρτάται από την ενέργεια. Στις περισσότερες προσομοιώσεις υιοθετείται η προσέγγιση σταθερού χρόνου χαλάρωσης. Η συμπεριφορά σκέδασης των φορέων φόρτισης διαχωρίζεται πλήρως από άλλα συστατικά της BTE. Ο χρόνος χαλάρωσης μπορεί να υπολογιστεί από τις πρώτες αρχές ή να ληφθεί μέσω πειραματικής μέτρησης. Τα διαφορετικά στοιχεία του χρόνου χαλάρωσης μπορούν να περιγραφούν από τον κανόνα Matthiessen

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{cr}} + \frac{1}{\tau_{im}} + \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_b} \quad \text{Εξ. (1.30)}$$

όπου ο συνολικός χρόνος χαλάρωσης εκφράζεται ανάλογα με τους συνεισφέροντες όρους που αναπτύχθηκαν αρχικά για να περιγραφούν εμπειρικά παραγόμενες σχέσεις για την κινητικότητα του φορέα [24, 25]. Εδώ ο τ_{cr} είναι ο χρόνος χαλάρωσης που περιγράφεται από κρυσταλλογραφικά ελαττώματα κενών θέσεων, ο τ_{im} προκαλείται από προσμίξεις, τ_p αντιπροσωπεύει αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων - φωνονίων και τ_b προκαλεί διασπορά από δεσμευμένες ή ακραίες καταστάσεις.

Στη θερμοδυναμική ισορροπία τα ηλεκτρόνια περιγράφονται από την κατανομή Fermi – Dirac [26, 27]

$$f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \quad \text{Εξ. (1.31)}$$

όπου k_B η σταθερά Boltzmann, μ το χημικό δυναμικό, ϵ η ενέργεια και T η θερμοκρασία. Ο φορέας δυναμικού ενός θερμοηλεκτρικού υλικού μπορεί να προέλθει από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής

$$dU = TdS + \mu dN \quad \text{Εξ. (1.32)}$$

όπου U είναι η συνολική ενέργεια του συστήματος, T η θερμοκρασία, dS περιγράφει την μεταβολή της εντροπίας του συστήματος, μ είναι το χημικό δυναμικό, και N η αλλαγή στον αριθμό σωματιδίων. Η εσωτερική ενέργεια θεωρείται ότι είναι ισόχωρη στα θερμοηλεκτρικά υλικά. Σε αυτό το θερμοδυναμικό σύστημα, η εντροπία και η μάζα είναι συζυγείς μεταβλητές της ενέργειας. Η μεταβολή της εντροπίας και η μεταβολή της μάζας στους όρους της (1.32) είναι συζευγμένες, οδηγώντας σε μια εξίσωση για την αλληλεπίδραση μεταξύ θερμότητας, ηλεκτρικού και ενεργειακού ρεύματος

$$J_e = TJ_s + \mu J_N \quad \text{Εξ. (1.33)}$$

με J_e να είναι το ενεργειακό ρεύμα, J_s το εντροπικό ρεύμα, J_N σε αυτή τη περίπτωση το ηλεκτρικό ρεύμα. Η εξίσωση (1.33) δημιουργεί ένα σύστημα εξισώσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εύρεση λύσεων συνδεδεμένων με σημαντικές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες όπως η αγωγιμότητα και ο συντελεστής Seebeck. Τα θερμοηλεκτρικά υλικά θεωρείται ότι βρίσκονται σε οριζόντια στατική ισορροπία

$$J_s = \frac{J_q}{T} \rightarrow dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{Εξ. (1.34)}$$

όπου J_q είναι το ρεύμα θερμότητας, dQ η μεταβολή της θερμότητας για σχεδόν στατικό σύστημα. Οι εξισώσεις (1.33) και (1.34) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό διαφόρων συνεισφορών στη θερμότητα και στα ηλεκτρικά ρεύματα και οδηγούν στις σχέσεις αμοιβαιότητας Onsager [28]

$$J_N = \sigma E - \sigma S \nabla(T) \quad \text{Εξ. (1.35)}$$

$$J_Q = \sigma \alpha T E - \kappa \nabla(T) \quad \text{Εξ. (1.36)}$$

όπου α είναι ο συντελεστής Seebeck. Αυτές οι σχέσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να υπολογίσουμε θερμοηλεκτρικές ιδιότητες όπως ο συντελεστής Seebeck, η ηλεκτρική αγωγιμότητα χρησιμοποιώντας ηλεκτρονιακή δομή υπολογισμένη με DFT.

$$v_{i,\beta}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\pi \hbar} \frac{\partial \epsilon_{i,\mathbf{p}}}{\partial k_\beta} \quad \text{Εξ. (1.37)}$$

$$\sigma_{i,\beta\gamma}(i, \mathbf{p}) = e^2 \tau_{i,k} v_\beta(i, \mathbf{p}) v_\gamma(i, k) \quad \text{Εξ. (1.38)}$$

$$\frac{\sigma_{\beta\gamma}(T, \mu)}{\tau} = \frac{-1}{\Omega} \int \sigma_{\beta\gamma}(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad \text{Εξ. (1.39)}$$

$$\frac{v_{\beta\gamma}(T, \mu)}{\tau} = \frac{-1}{qT\Omega} \int \sigma_{\beta\gamma}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad \text{Εξ. (1.40)}$$

$$\frac{\kappa_{\beta\gamma}(T, \mu)}{\tau} = \frac{-1}{q^2T\Omega} \int \sigma_{\beta\gamma}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad \text{Εξ. (1.41)}$$

$$S_{ij}(T, \mu) = E_i(\nabla_j T)^{-1} = (\sigma)^{-1}_{\delta\kappa} v_{\delta i}(T, \mu) \quad \text{Εξ. (1.42)}$$

όπου το $v_{i,\beta}(\mathbf{p})$ αναφέρεται στη ταχύτητα ομάδων, το $\sigma_{i,\beta\gamma}(i, \mathbf{p})$ σχετίζεται με το τανυστή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και το $\kappa_{\beta\gamma}(T, \mu)$ σχετίζεται με τη θερμική αγωγιμότητα.

Το πρόγραμμα BoltzTrap [23] που αναπτύχθηκε από τους Madsen και Singh το 2006 χρησιμοποιεί τις reciprocal relations του Onsager στην επίλυση αριθμητικών εξισώσεων (1.37) έως (1.42). Το BoltzTrap επεκτείνει την ηλεκτρονική δομή χρησιμοποιώντας παρεμβολή Fourier για να αυξήσει τον αριθμό των σημείων υψηλής συμμετρίας στον αντίστροφο χώρο και ταυτόχρονα να διατηρήσει την συμμετρία του πλέγματος.

$$\varepsilon_i(\mathbf{k}) = \sum_R c_{R,i} S_R(\mathbf{k}) \quad \text{Εξ. (1.43)}$$

$$S_R(\mathbf{k}) = \frac{1}{n} \sum_{\{A\}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}R} \quad \text{Εξ. (1.44)}$$

όπου R ο συντελεστής πλέγματος του πραγματικού διαστήματος και $\{A\}$ οι περιστροφές ομάδας σημείων που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την συμμετρία ενός περιοδικού πλέγματος. Η ακρίβεια των θερμοηλεκτρικών προβλέψεων επηρεάζεται αρνητικά από τις διασταυρώσεις της ενεργειακής ζώνης στην ηλεκτρονική δομή. Η BTT είναι χρήσιμη για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων μεταφοράς του φορτίου των υλικών σε μικρο - κλίμακα ή και μεγαλύτερη καθώς και σε τυπικές θερμοκρασίες και πιέσεις, σε μεσαίες έως μεγάλες συγκεντρώσεις φορέων. Η BTT έχει επαληθευτεί πειραματικά κάτω από αυτές τις συνθήκες [29, 30]. Η BTT απαιτεί επιπλέον ότι οι αποκλίσεις από την θερμοδυναμική ισορροπία παραμένουν μικρές, έτσι οι σχέσεις αμοιβαιότητας Onsager (1.35) και (1.36) να διατηρούνται. Το πρόγραμμα BoltzTrap2 χρησιμοποιεί πρώτης τάξης BTT, περιορίζοντας περαιτέρω τους υπολογισμούς ώστε να περιλαμβάνει μόνο επιδράσεις ηλεκτρικού πεδίου, όχι μαγνητικού πεδίου. Η BTT αποτυγχάνει να προβλέψει με ακρίβεια τις ιδιότητες των υλικών όταν πιο περίπλοκες φυσικές διεργασίες

ελέγχουν τις ιδιότητες μεταφοράς, όπως η κβαντική επίδραση του φαινομένου Hall, ή όταν η συγκέντρωση του ελεύθερου φορέα είναι εξαιρετικά μικρή. Η BTT είναι κατάλληλη για την παρούσα μελέτη θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων υλικών σε μήκος, θερμοκρασία, πίεση και χρονικές κλίμακες όπου η θεωρία αυτή είναι ακριβής.

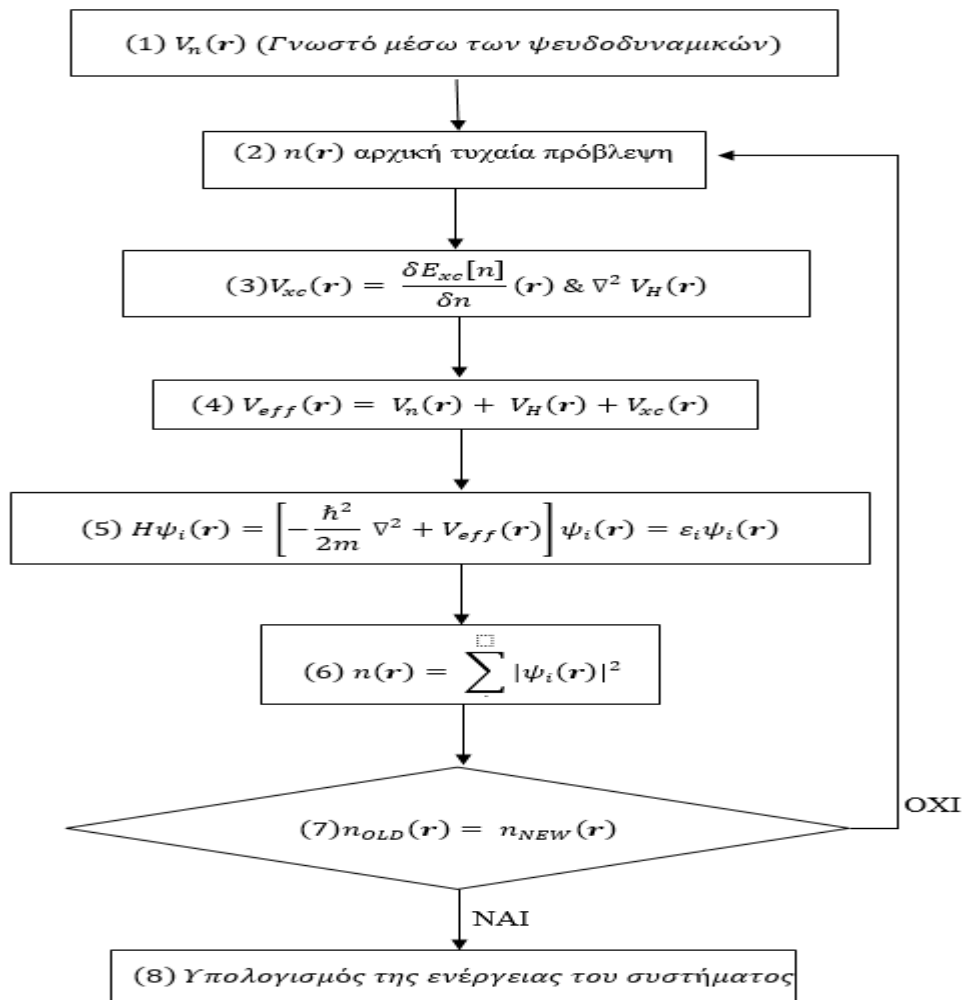
1.6 Υπολογισμοί πρώτων αρχών με Density Functional Theory (DFT) για την εύρεση της αριθμητικής τιμής του συντελεστή Seebeck

Συγκεκριμένα σε επίπεδο νανο-κλίμακας έλαβαν χώρα κβαντικοί υπολογισμοί Density Functional Theory (DFT), ορμώμενοι από την 1D γεωμετρία των νανοσωλήνων άνθρακα και την 2D γραφενική γεωμετρία που αποτελούν τη βάση για το σχηματισμό της δομικής μονάδας που είναι το κυλινδρικό θερμοστοιχείο χρησιμοποιώντας τη θεωρία μεταφοράς του Boltzmann (BTT). Πιο συγκεκριμένα έγινε επίλυση των αντίστοιχων εξισώσεων μεταφοράς BTE για τον υπολογισμό ποσοτήτων και ειδικά του συντελεστή Seebeck που αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για την επέκταση και μελέτη θερμοηλεκτρικών φαινομένων σε επίπεδο συνεχούς και της επίλυσης του θερμοηλεκτρικού προβλήματος συζευγμένων πεδίων.

Πιο συγκεκριμένα για τους ημιαγωγούς (βασιζόμενους σε Νανოსωλήνες Άνθρακα-μονού τοιχώματος ΝΣΑ-MT) έγιναν Density Functional Theory (DFT) προσομοιώσεις ηλεκτρονιακής δομής με κατάλληλα exchange correlation functionals χρησιμοποιώντας το ευρείας χρήσης λογισμικό Quantum Espresso [31-33] που είναι ένα ελεύθερο ευρείας χρήσης λογισμικό. Το Quantum Espresso βασίζεται στη θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας, χρησιμοποιώντας ψευδο-δυναμικά. Μπορεί να κάνει δυνατή τη μελέτη των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων και κατ' επέκταση τον υπολογισμό θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων.

Στους υπολογισμούς σχετικιστικά ψευδοδυναμικά (GGA-PBE) (Perdew-Burke-Ernzerhof) χρησιμοποιούνται για την ενσωμάτωση της σύζευξης περιστροφής σπιν - τροχιάς (spin - orbit). Οι δομές βελτιστοποιούνται ακολουθούμενες από υπολογισμούς αυτοσυνέπειας πεδίου (self-consistent field-SCF). Στην **Εικόνα 1.6.1** παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής για τον υπολογισμό της ενέργειας του συστήματος με τη χρήση της μεθόδου SCF. Κατά τους υπολογισμούς αυτοσυνέπειας πεδίου ορίζεται το ενεργειακό κατώφλι των κυματοσυναρτήσεων και οι υπολογισμοί λαμβάνουν χώρα έως ότου υπάρξει σύγκλιση ενέργειας με ανοχή (tolerance) στα 10^{-5} eV και σύγκλιση δυνάμεων με ανοχή 10^{-4} eV / Å. Non-self-consistent field (NSCF)

υπολογισμοί επιτελούνται σε ένα επόμενο στάδιο κατά το οποίο γίνεται μικρή διόρθωση στη τιμή της ενέργειας Fermi του συστήματος που έχει ληφθεί από το στάδιο των υπολογισμών αυτοσυνέπειας και στη συνέχεια έπεται η διαδικασία συνυφασμένη με τον υπολογισμό των διαγραμμάτων της πυκνότητας καταστάσεων (Density of states-DOS) καθώς και των ενεργειακών ζωνών. Πρέπει να σημειωθεί πως για τον έλεγχο συνέπειας των υπολογισμών αλλά και για τις πειραματικές απαιτήσεις-συγκρίσεις έγιναν υπολογισμοί και σε γραφενικού τύπου δομές που κατέδειξαν συμφωνία με διαθέσιμη βιβλιογραφία για τον συντελεστή Seebeck όπως αναφέρεται στη συνέχεια της διπλωματικής αυτής εργασίας.



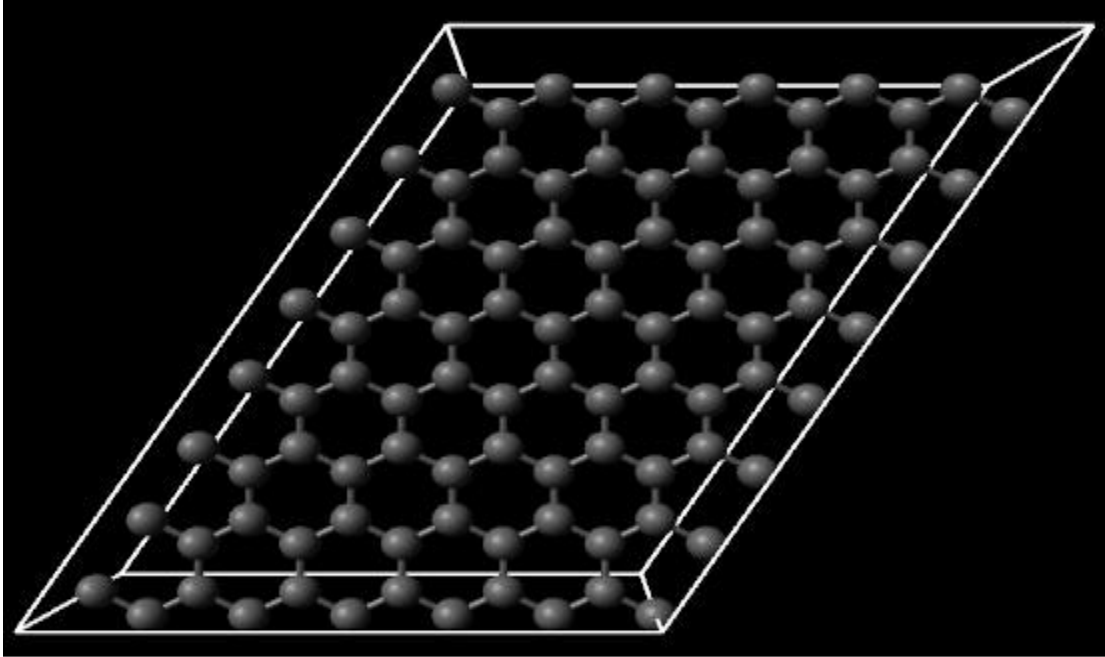
Εικόνα 1.6.1 Διάγραμμα ροής για τον υπολογισμό της ενέργειας του συστήματος με τη χρήση της μεθόδου SCF.

1.7 Αποτελέσματα

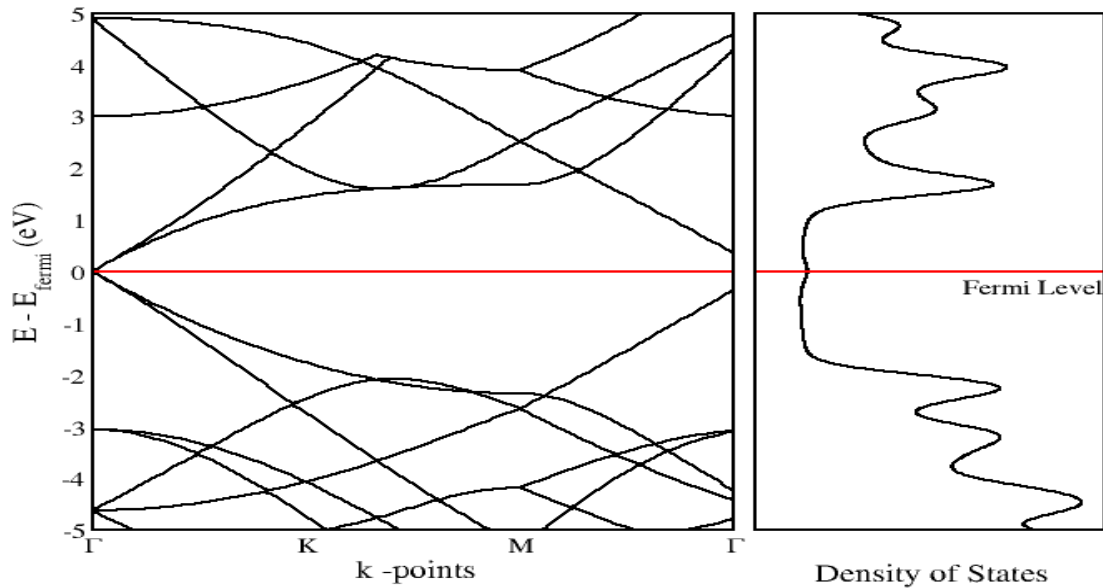
Εν συνεχεία ηλεκτρονικές μεταφορικές ιδιότητες υπολογίστηκαν με προσέγγιση σταθερού χρόνου χαλάρωσης όπως έχει υλοποιηθεί στον κώδικα BoltzTrap και είναι ενσωματωμένο στο ελεύθερο λογισμικό Quantum Espresso. Το k-πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε για τη δειγματοληψία της ζώνης Brillouin ήταν 10x10x20 στη περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα και 20x20x10 στη περίπτωση της γεωμετρίας του γραφενίου. Στο σημείο αυτό παρατίθενται ενδεικτικοί υπολογιστικοί χρόνοι των σταδίων της υπολογιστικής διαδικασίας της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας (DFT) στο λογισμικό Quantum Espresso: α) υπολογιστικός χρόνος 5-20 ημέρες για βελτιστοποίηση/εφησυχασμό (Geometry optimization/relaxation) για την εύρεση της βέλτιστης θέσης των ατόμων για συστήματα μέχρι 152 C-άτομα, β) υπολογιστικός χρόνος 2-7 ημέρες για το SCF στάδιο [βλ. **Παράρτημα**], γ) υπολογιστικός χρόνος 2-7 ημέρες για το Non-SCF (calibration of Fermi energy) και δ) υπολογιστικός χρόνος < 24 ώρες για την επίλυση της Boltzmann Transport Equation. Οι υπολογισμοί έγιναν σε παράλληλη επεξεργασία επί συστοιχίας 2 CPU Ryzen 2700X με 8 πυρήνες/16 threads έκαστος και σε υπολογιστή εξοπλισμένο με τον i7- 6800K με 6 πυρήνες/12 threads που διαθέτει η ερευνητική μας ομάδα (MU³ST).

1.7.1 Γραφένιο

Το γεωμετρικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στο αρχείο εισαγωγής στο λογισμικό Quantum Espresso για το γραφένιο αποτελούνταν από 96 άτομα άνθρακα σε εξαγωνική κυψελίδα **Εικόνα 1.7.1.1**. Αρχικά για το γραφένιο υπολογίστηκαν το διάγραμμα της πυκνότητας καταστάσεων και ενεργειακών ζωνών όπως φαίνεται στην παρακάτω **Εικόνα 1.7.1.2**. Επιπλέον έγινε η χρήση ψευδο-δυναμικών τύπου ultrasoft (USPP - ultrasolf pseudopotentials) που είναι τα πιο διαδεδομένα στις DFT μελέτες σχετιζόμενες με το γραφένιο. Στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών δεν παρατηρείται ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας και για αυτό το λόγο το γραφένιο χαρακτηρίζεται ως ημιαγωγός μηδενικού χάσματος.



Εικόνα 1.7.1.1 Δομή γραφενίου που χρησιμοποιήθηκε στους DFT υπολογισμούς.



Εικόνα 1.7.1.2 Διάγραμμα πυκνότητας κατάστασεων και ενεργειακών ζωνών για το γραφένιο.

Έπειτα ακολούθησε ο υπολογισμός των μεταφορικών ιδιοτήτων του γραφενίου με τη χρήση του λογισμικού ανοιχτού κώδικα BoltzTraP2 το οποίο είναι γραμμένο στη γλώσσα προγραμματισμού Python. Από το BoltzTraP2 μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες σχετικά με ιδιότητες όπως η θερμική αγωγιμότητα και ειδικότερα για το μέρος της που σχετίζεται με τη

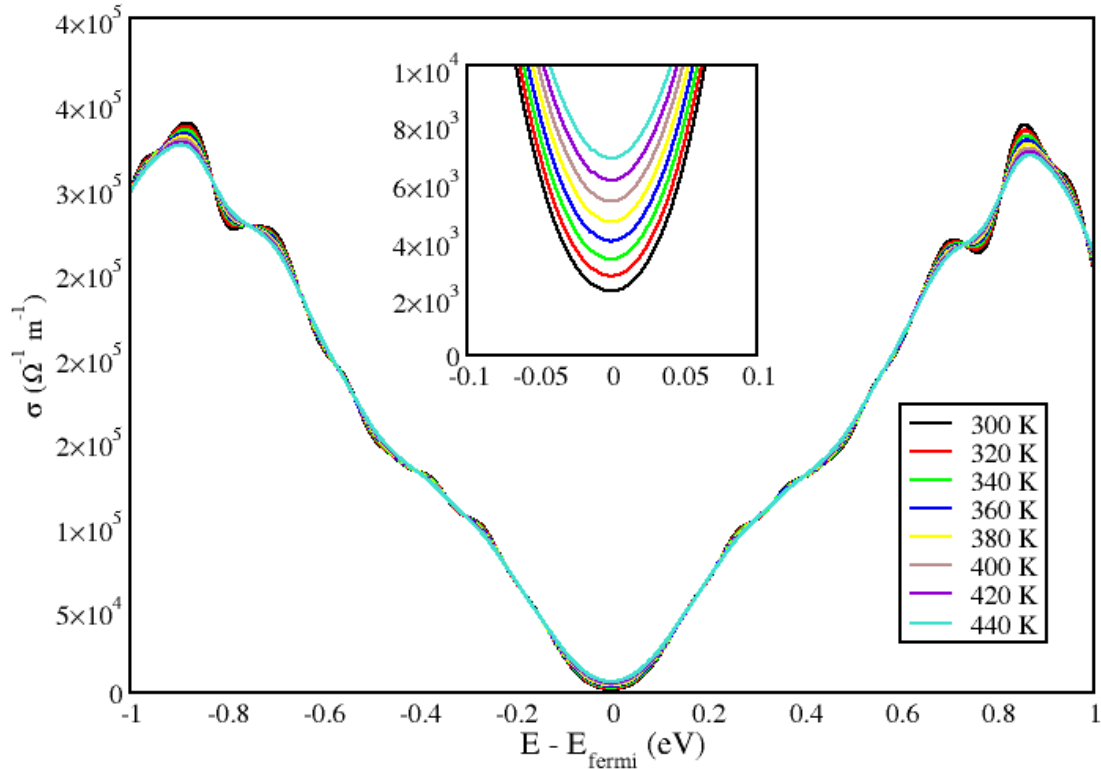
συνεισφορά των ηλεκτρονίων (k_{el}) και όχι αυτό που σχετίζεται με το πλέγμα ($k_{lattice}$) για το οποίο απαιτούνται περαιτέρω υπολογισμοί για την ειδική συνεισφορά των φωνονίων. Επιπλέον μπορούμε να αντλήσουμε πληροφορίες σχετικά με τη θερμική αγωγιμότητα, το συντελεστή Seebeck καθώς και το παραγόμενο από αυτές τις ποσότητες μέγεθος ZT που ονομάζεται Figure of Merit που χαρακτηρίζει την απόδοση της θερμοηλεκτρικής συσκευής και δίνεται από τη παρακάτω σχέση

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{k_{el} + k_{lattice}} \quad \text{Εξ. (1.45)}$$

όπου λαμβάνουν μέρος ποσότητες όπως ο συντελεστής ηλεκτρικής αγωγιμότητας σ και έχει μονάδες $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, ο συντελεστής Seebeck που συμβολίζεται στο σημείο αυτό με το S και έχει μονάδες V/K , η θερμοκρασία T και τέλος ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας k ($k = k_{el} + k_{lattice}$) που έχει μονάδες $\text{W}/(\text{mK})$. Ο συντελεστής απόδοσης της θερμοηλεκτρικής συσκευής είναι αδιάστατος. Στην παρούσα εργασία γίνεται μια απόπειρα να υπολογιστεί ένα άνω όριο για το συντελεστή απόδοσης της θερμοηλεκτρικής διάταξης ZT μια και δε λαμβάνεται υπόψη η συνεισφορά στη θερμική αγωγιμότητα από το πλέγμα. Επίσης πρέπει να αναφέρουμε πως τόσο το μέγεθος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας όσο και της θερμικής αγωγιμότητας k_{el} από τη συνεισφορά των ηλεκτρονίων εξαρτώνται από το χρόνου χαλάρωσης τ . Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση σταθερού χρόνου χαλάρωσης (CRTA - Constant Relaxation Time Approximation) όπου ο χρόνος χαλάρωσης τ ελήφθηκε ίσος με 10^{-14} s. Με βάση τις παραπάνω θεωρήσεις προέκυψαν τα διαγράμματα για τη θερμική αγωγιμότητα όσον αφορά στη συνεισφορά των ηλεκτρονίων, στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, στο συντελεστή Seebeck και στη θερμοηλεκτρική απόδοση ZT για το θερμοκρασιακό εύρος από 300 K έως και 440 K, όπως αυτά φαίνονται στις παρακάτω εικόνες για το εύρος χημικού δυναμικού από -1 eV έως 1 eV που πρακτικά το εύρος -1 με 0 eV αντιπροσωπεύει το πως θα ανταποκρινόταν το υλικό μας σε p-τύπου ντοπάρισμα και το εύρος 0 με 1 eV αντιπροσωπεύει την απόκριση σε n-τύπου ντοπάρισμα του υλικού [13].

Όσον αφορά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου παρατηρείται ότι όταν το χημικό δυναμικό είναι κοντά στα -0.8 eV για την περιοχή με p-τύπου ντοπάρισμα παρουσιάζει μέγιστη τιμή στα 3.37×10^5 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) στους 300 K και όσο η θερμοκρασία αυξάνεται στους 440 K η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώνεται και πλησιάζει τα 3.24×10^5 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) και αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρούμε για την περιοχή με τιμή χημικού δυναμικού 0.8 eV που

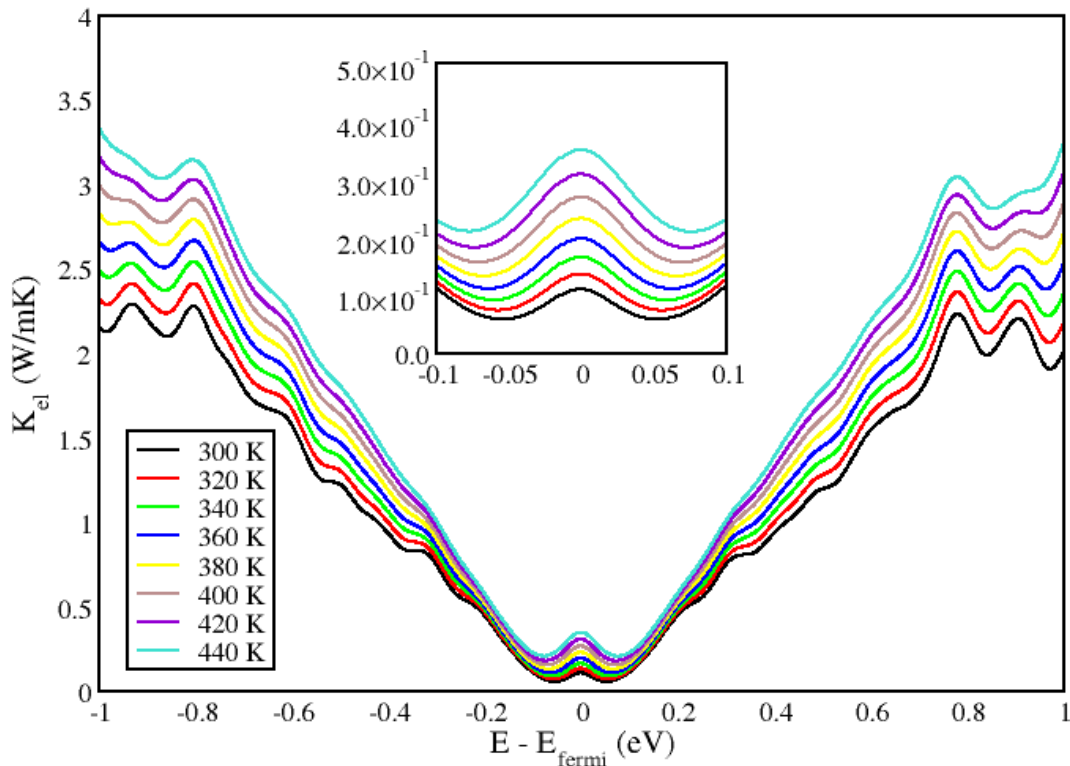
αντιπροσωπεύει την n-τύπου περιοχή ντοπαρίσματος όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.1.3**. Κοιτάζοντας σε μια πιο περιορισμένη περιοχή για το χημικό δυναμικό σε ένα εύρος -0.1 με 0.1 eV και πιο συγκεκριμένα στη μηδενική τιμή χημικού δυναμικού που πρακτικά αναφέρεται στο καθαρό υλικό παρατηρούμε ότι η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο η τιμή αυτή είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με την τιμή που θα μπορούσαμε να έχουμε σε περίπτωση ντοπαρίσματος του υλικού



Εικόνα 1.7.1.3 Διάγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το γραφένιο για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε το μέρος της θερμικής αγωγιμότητας που αφορά την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για το γραφένιο για την οποία παρατηρείται μέγιστη τιμή όταν το χημικό δυναμικό βρίσκεται στο εύρος -1 με -0.8 eV για την περιοχή που αντιπροσωπεύει p-τύπου ντοπαρίσμα και αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται για την περιοχή που αντιπροσωπεύει την n-τύπου ντοπαρίσματος περιοχή με τιμή κοντά στα 3.5 W/(m K) και για θερμοκρασία 440 K σε αντίθεση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα που παρουσιάζεται μέγιστη τιμή όταν η θερμοκρασία ήταν στους 300 K. Για τους 300 K η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας

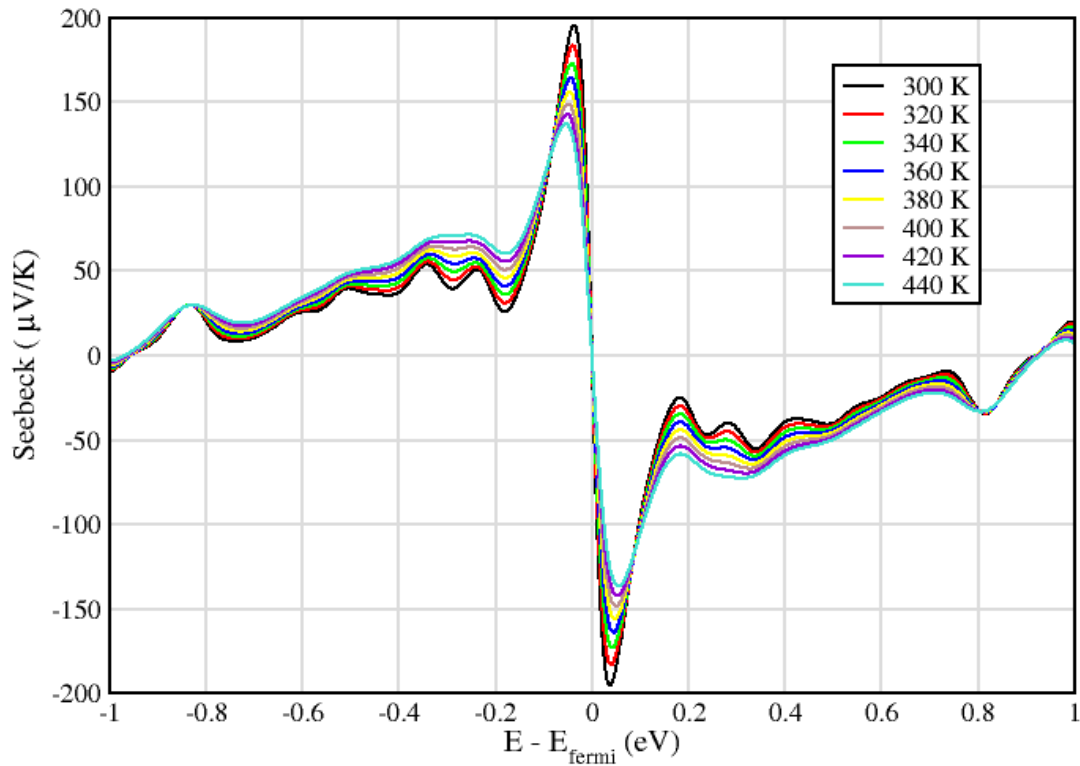
είναι κοντά στα $2.3 \text{ W}/(\text{m K})$ για το αντίστοιχο εύρος χημικού δυναμικού για την μέγιστη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας στους 440 K όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (**Εικόνα 1.7.1.4**). Στη συνέχεια κοιτάζοντας πιο προσεκτικά στη περιοχή όπου το χημικό δυναμικό είναι μηδέν παρατηρούμε μείωση της τιμής της θερμικής αγωγιμότητας. Παρατηρώντας το παρακάτω διάγραμμα η μέγιστη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας για το θερμοκρασιακό εύρος των 300 με 440 K και χημικό δυναμικό -0.1 με 0.1 eV , φαίνεται ότι μπορεί να επιτευχθεί όταν η θερμοκρασία έχει τιμή 440 K και η τιμή αυτή για τη θερμική αγωγιμότητα βρίσκεται κοντά στα $0.35 \text{ W}/(\text{m K})$. Η ελάχιστη τιμή $0.1 \text{ W}/(\text{m K})$ λαμβάνεται για μηδενική ενεργειακή διαφορά και για θερμοκρασία 300 K .



Εικόνα 1.7.1.4 Διάγραμμα θερμικής αγωγιμότητας από την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για το γραφένιο για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K . Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της θερμικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV .

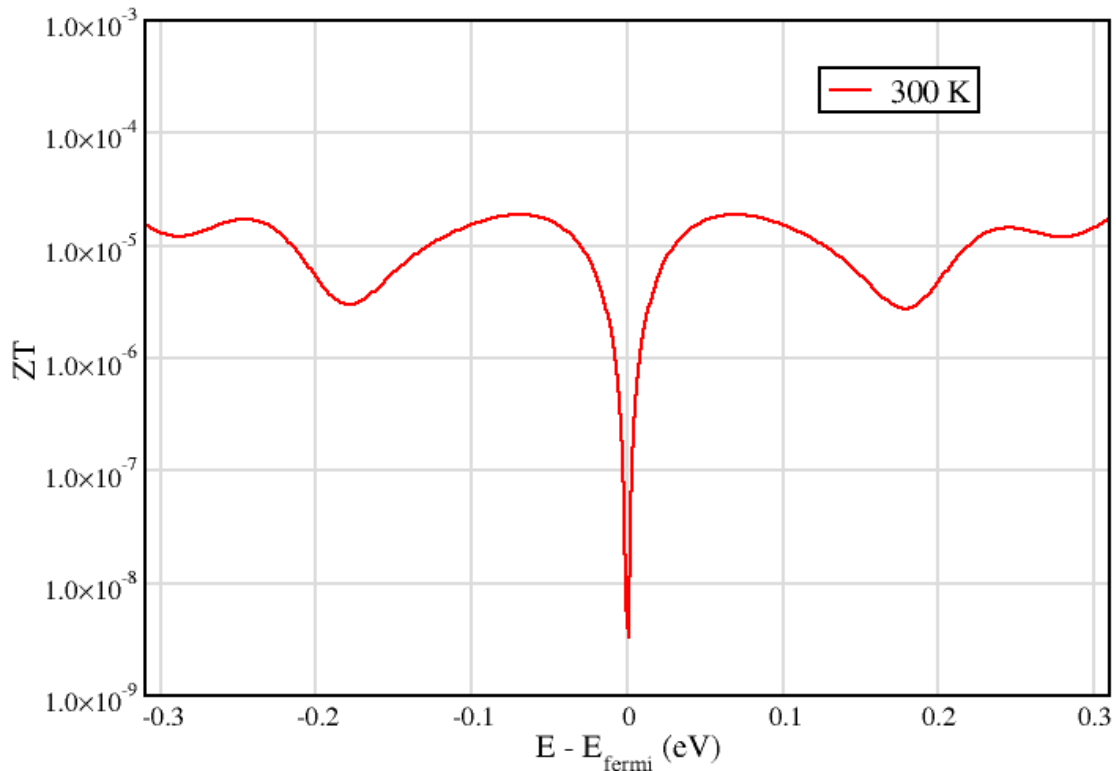
Επιπλέον υπολογίστηκε ο συντελεστής Seebeck για το γραφένιο εμφανίζοντας μέγιστη τιμή για θερμοκρασία 300 K ίση με $+193 \mu\text{V}/\text{K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και $-193 \mu\text{V}/\text{K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με $+0.05 \text{ eV}$. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση στο συντελεστή Seebeck με την ελάχιστη τιμή με $+136 \mu\text{V}/\text{K}$ να

παρατηρείται για θερμοκρασία 440 K και για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV. Η τιμή -136 $\mu\text{V/K}$ λαμβάνεται για χημικό δυναμικό 0.05 eV όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.1.5**.



Εικόνα 1.7.1.5 Διάγραμμα του συντελεστή Seebeck για το γραφένιο για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K.

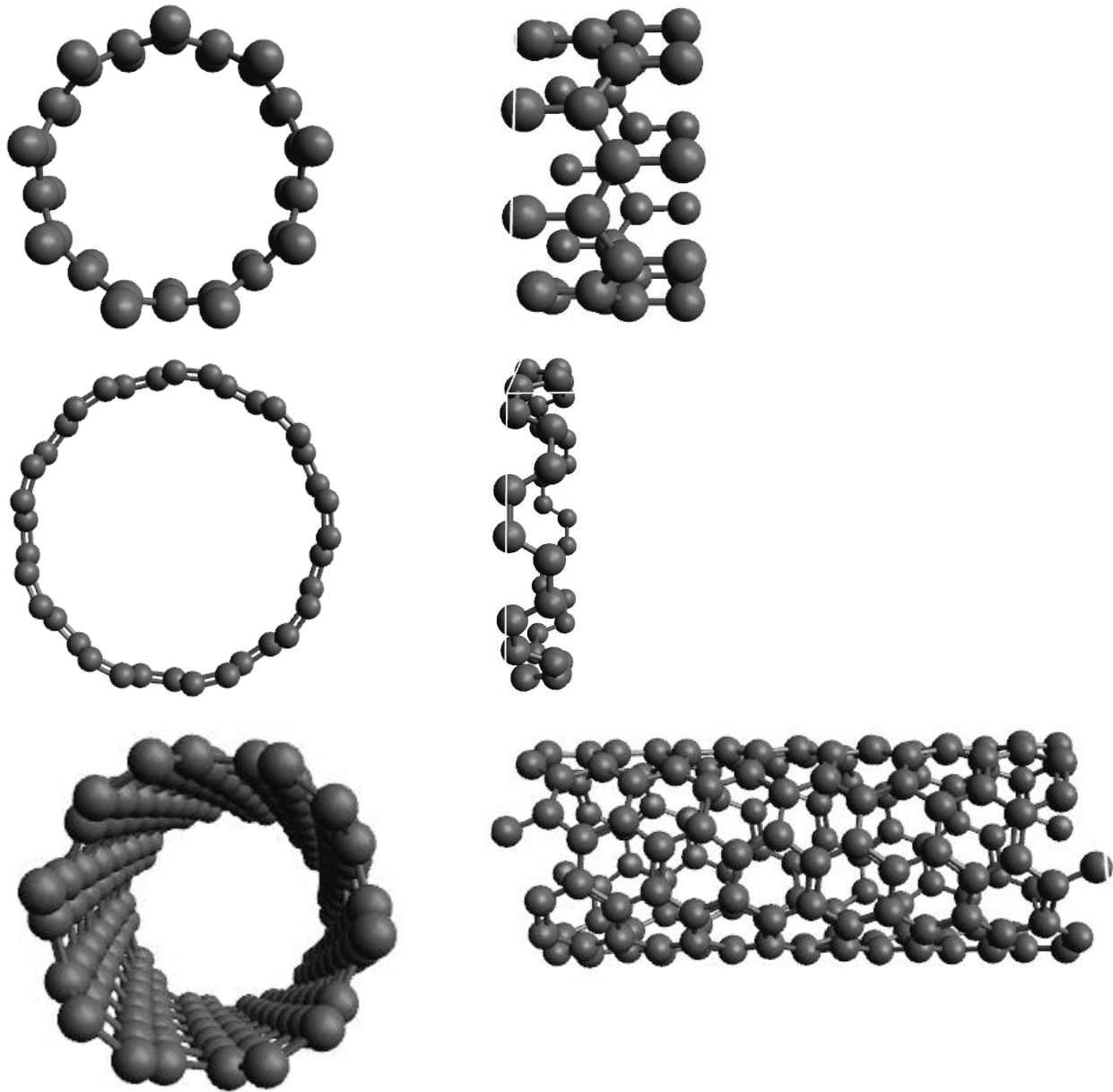
Ο τελευταίος υπολογισμός (**Εικόνα 1.7.1.6**) που έγινε για το πλέγμα του γραφενίου αναφέρεται στη τιμή του ZT (Figure of Merit) ή θερμοηλεκτρικού συντελεστή απόδοσης βάσει της **Εξ. 1.45**. Για τη συνεισφορά στη θερμική αγωγιμότητα από το πλέγμα ($k_{lattice}$) υιοθετήθηκαν τιμές που έχουν αναφερθεί και καταγραφεί σε προγενέστερες μελέτες. Μια σειρά από πειραματικές μετρήσεις για τον υπολογισμό της συνεισφοράς της θερμικής αγωγιμότητας που προέρχεται από το κρυσταλλικό πλέγμα έχουν δείξει ότι οι τιμές αυτές κυμαίνονται από 4000 - 6000 W/m K σε θερμοκρασία 300 K [34]. Επιπλέον θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει ότι η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας του πλέγματος μπορεί να κυμαίνονται από 500 – 11000 W/m K βάση των Nika και Balandin [35]. Ωστόσο στη παρούσα διπλωματική έχει χρησιμοποιηθεί η τιμή των 4000 W/m K για τον υπολογισμό του ZT.



Εικόνα 1.7.1.6 Διάγραμμα του θερμοηλεκτρικού συντελεστή απόδοσης ZT για το γραφένιο για τιμές χημικού δυναμικού -0.3 με 0.3 eV και θερμοκρασία 300 K.

Νανωσωλήνες άνθρακα

Στη συνέχεια ακολούθησαν υπολογισμοί για τους διάφορους τύπους νανωσωλήνων άνθρακα (zig-zag, armchair, chiral). Έγινε μελέτη όπως και στο γραφένιο σχετικά με τη πυκνότητα καταστάσεων και τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών με σκοπό την ανίχνευση της ημιαγώγιμης ή μεταλλικής συμπεριφοράς του εκάστοτε νανωσωλήνα και επιπλέον υπολογίστηκαν οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες για αυτούς. Στη συνέχεια παρουσιάζονται ενδεικτικά τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά για τους τρεις τύπους νανωσωλήνων που αναφέρθηκαν.



Εικόνα 1.7.1.6 Γεωμετρικές αναπαραστάσεις ατομικών διευθετήσεων για νανοσωλήνες τύπου zig-zag, armchair, chiral (6,4) κατ' αντιστοιχία από πάνω προς τα κάτω.

Οι τύποι νανοσωλήνων, που περιγράφονται από το ζεύγος θετικών ακεραίων (n,m) , zig-zag ($m = 0$) και armchair ($n = m$) για τις διάφορες τιμές των συντελεστών n και m λαμβάνεται να έχουν το παραπλήσιο μήκος: κοντά στα 4.275 \AA για τους armchair και στα 2.462 \AA για τους zig-zag κάτι που καθορίζεται για τις ανάγκες της περιοδικότητας. Η μόνη διαφορά που

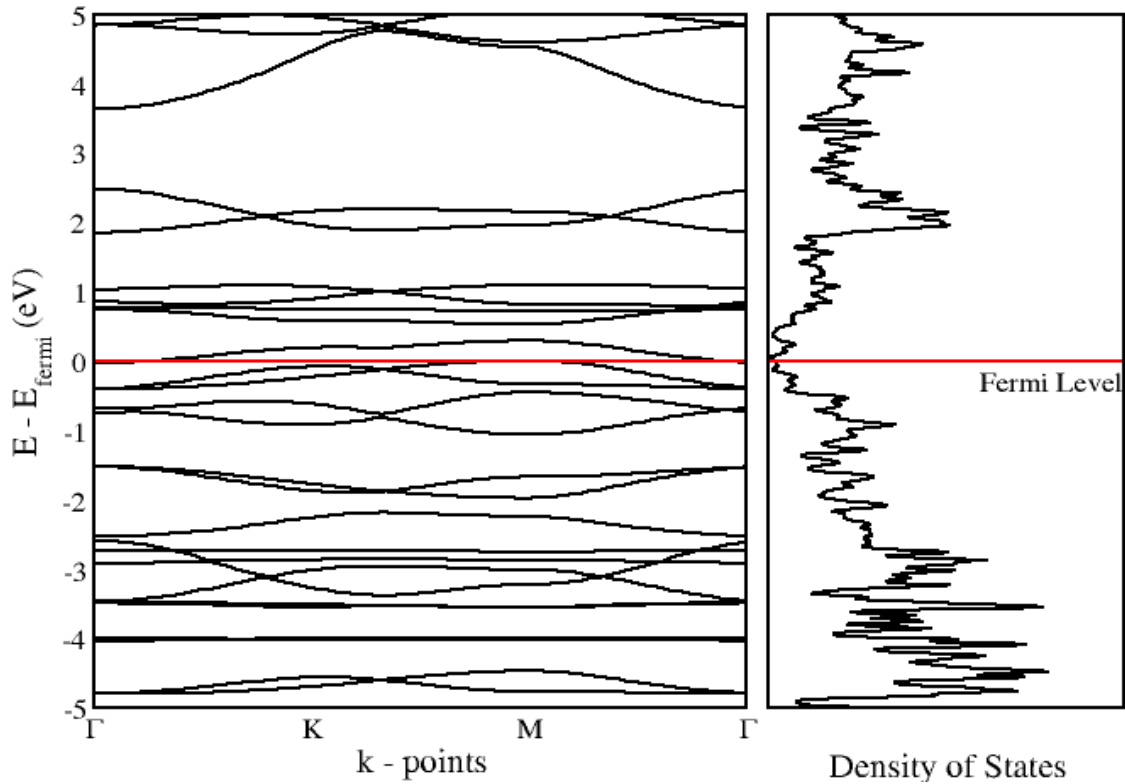
εντοπίζεται είναι στην αύξηση της διαμέτρου του νανοσωλήνα και στην αύξηση του αριθμού των ατόμων. Ωστόσο σε αντίθεση με τους νανοσωλήνες τύπου zig-zag και armchair, οι νανοσωλήνες τύπου chiral πέρα από την αλλαγή στη διάμετρο και τον αριθμό των ατόμων παρουσιάζουν αλλαγή και στο μήκος. Τα συστήματα νανοσωλήνων άνθρακα που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1.7.1 Οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν και μερικά από τα χαρακτηριστικά τους.

Τύπος SWNT	n,m	Atoms	Διάμετρος Å	Μήκος Å
Zig - Zag	6,0	24	4.741	4.275
	8,0	32	6.297	4.264
	9,0	36	6.970	4.268
	10,0	40	7.859	4.267
	11,0	44	8.552	4.267
	16,0	64	12.550	4.267
Armchair	6,6	24	8.170	2.462
	9,9	36	12.212	2.462
Chiral	6,4	152	6.863	17.472

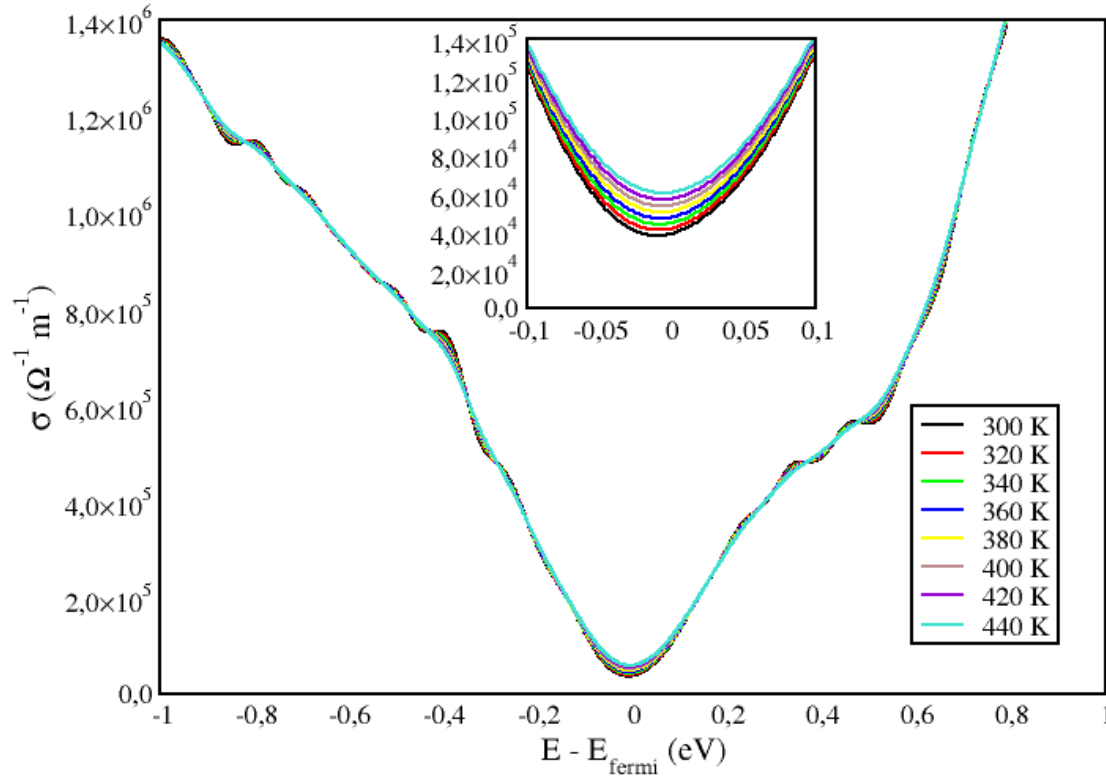
1.7.2 Νανοσωλήνας (6,0)

Αρχικά υπολογίστηκαν τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων και ενεργειακών ζωνών για το νανοσωλήνα τύπου zig-zag ($n = 6, m = 0$) με διάμετρο 4.741 Å και αποτελούμενος από 24 άτομα, βλέποντας το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών προκύπτει ότι ο συγκεκριμένος νανοσωλήνας εμφανίζει συμπεριφορά μετάλλου καθώς δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα στο επίπεδο της ενέργειας Fermi **Εικόνα 1.7.2.1**. Επιπλέον το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών επαληθεύει τον κανόνα $|m - n| = 0$ ή $3k$ που ισχύει όταν ο νανοσωλήνας που μελετάμε έχει μεταλλική συμπεριφορά



Εικόνα 1.7.2.1 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων για το μεταλλικού τύπου νανοσωλήνα (6,0).

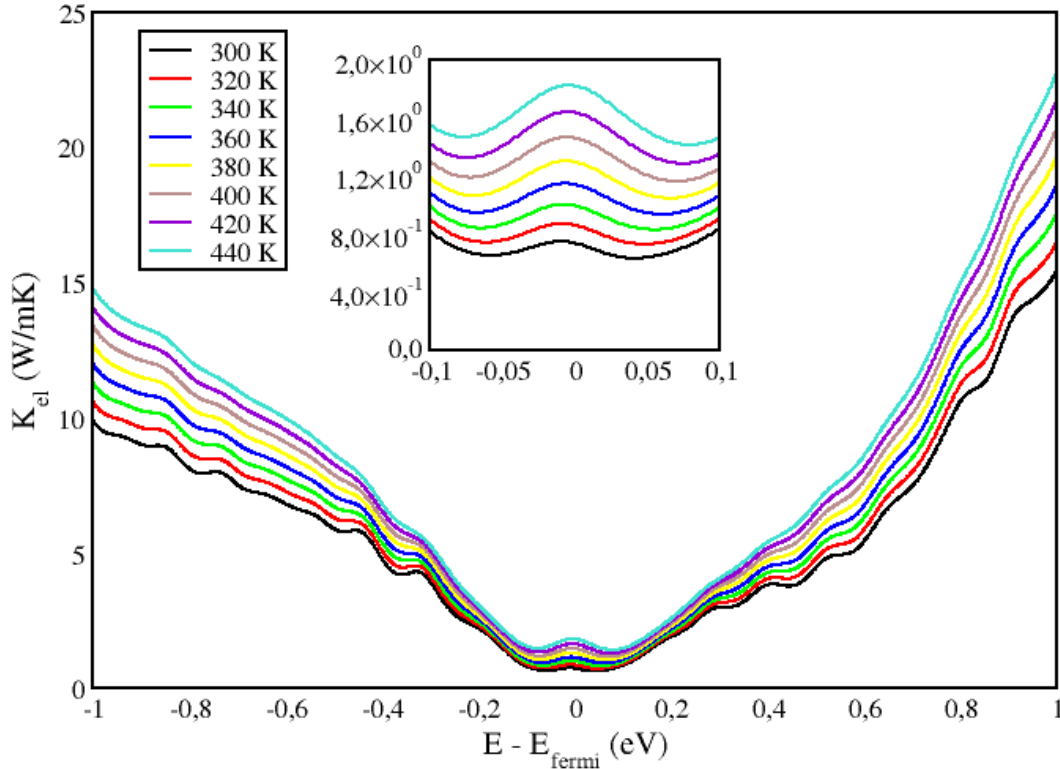
Όσον αφορά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του μεταλλικού νανοσωλήνα (6,0) παρατηρείται ότι όταν το χημικό δυναμικό είναι κοντά στα -1 eV παρουσιάζει μέγιστη τιμή στα 1.36×10^6 ($\Omega^{-1}m^{-1}$) στους 300 K και όσο η θερμοκρασία αυξάνεται στα 440 K η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώνεται και τείνει στα 1.34×10^6 ($\Omega^{-1}m^{-1}$). Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρούμε για την περιοχή με τιμή χημικού δυναμικού 1 eV όπου η μέγιστη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι 2.2×10^6 ($\Omega^{-1}m^{-1}$) και με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται προς τα 2.15×10^6 ($\Omega^{-1}m^{-1}$) όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.2.2**. Κοιτάζοντας σε μια πιο περιορισμένη περιοχή για το χημικό δυναμικό σε ένα εύρος -0.1 με 0.1 eV και πιο συγκεκριμένα στη μηδενική τιμή του χημικού δυναμικού παρατηρούμε ότι η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο η τιμή αυτή είναι δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη σε σχέση με την τιμή που θα μπορούσαμε να έχουμε σε τιμές χημικού δυναμικού [-1,-0.3] και [0.3,1] και οι τιμές για τους 300 και 440K είναι 3.9×10^4 ($\Omega^{-1}m^{-1}$) και 6×10^4 ($\Omega^{-1}m^{-1}$) αντίστοιχα.



Εικόνα 1.7.2.2 Διάγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το νανοσωλήνα (6,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

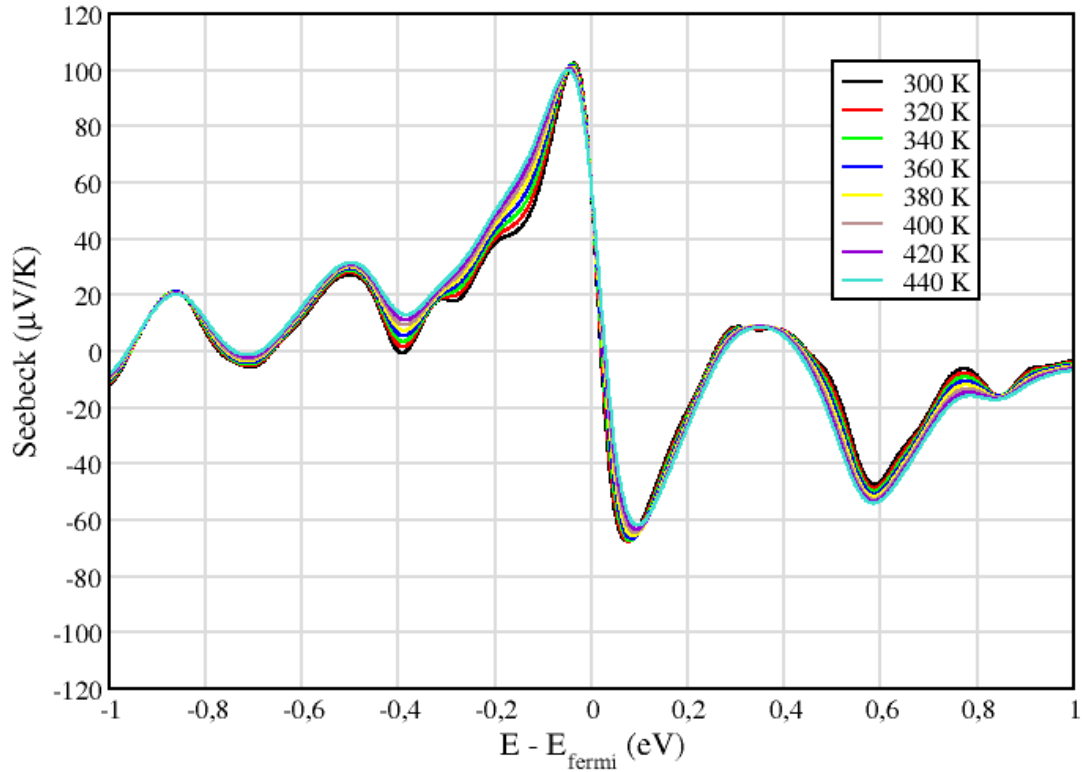
Στη συνέχεια υπολογίστηκε το κομμάτι της θερμικής αγωγιμότητας που αφορά την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για το μεταλλικό νανοσωλήνα άνθρακα (6,0) για την οποία παρατηρείται ότι παρουσιάζει μέγιστη τιμή όταν το χημικό δυναμικό είναι ίσο με -1 eV κοντά στα 15 W/(m K) και για θερμοκρασία 440 K σε αντίθεση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα που παρουσιάζεται μέγιστη τιμή όταν η θερμοκρασία ήταν στους 300 K. Για τους 300 K η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας είναι στα 9.5 W/(m K) για την αντίστοιχη τιμή χημικού δυναμικού. Όσον αφορά στην περιοχή όπου το χημικό δυναμικό είναι 1 eV η θερμική αγωγιμότητα φαίνεται να επωφελείται περισσότερο καθώς η μέγιστη τιμή θερμικής αγωγιμότητας στους 440 K είναι 22.7 W/(m K), ενώ για το ίδιο χημικό δυναμικό η αντίστοιχη τιμή στους 300 βαθμούς είναι λίγο μεγαλύτερη από 15 W/(m K). Στη συνέχεια κοιτάζοντας πιο προσεκτικά στη περιοχή όπου στο μηδενικό χημικό δυναμικό παρατηρούμε μείωση της τιμής τη θερμικής αγωγιμότητας. Η μέγιστη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας για το καθαρό υλικό για το θερμοκρασιακό εύρος των 300 με 440 K βλέποντας το παρακάτω διάγραμμα **Εικόνα 1.7.2.3** φαίνεται ότι μπορεί να

επιτευχθεί όταν η θερμοκρασία έχει τιμή 440 K και η τιμή αυτή για τη θερμική αγωγιμότητα βρίσκεται στα 1.81 W/(m K). Η ελάχιστη τιμή 0.75 W/(m K) λαμβάνεται για μηδενικό χημικό δυναμικό όταν η θερμοκρασία είναι 300K.



Εικόνα 1.7.2.3 Διάγραμμα θερμικής αγωγιμότητας από την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για το νανοσωλήνα (6,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της θερμικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

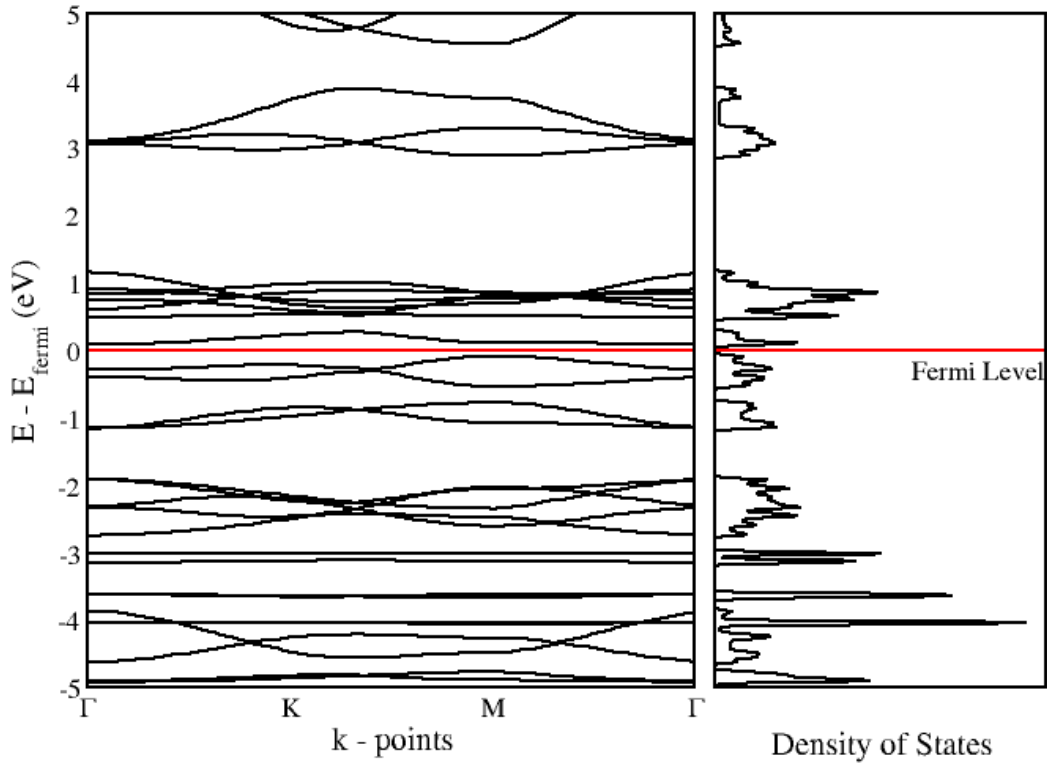
Επιπλέον υπολογίστηκε ο συντελεστής Seebeck για το μεταλλικό νανοσωλήνα (6,0) εμφανίζοντας μέγιστη τιμή για θερμοκρασία 300K ίση με +102 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και -67 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με +0.05 eV και ελάχιστη τιμή για θερμοκρασία 440 K ίση με +99 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και -62 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με +0.05 eV και ελάχιστη τιμή όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί **Εικόνα 1.7.2.4**. Καθώς το χημικό δυναμικό κινείται στις περιοχές τιμών μεταξύ [-1,-0.3] και [0.3, 1] eV αντίστοιχα η τιμή του συντελεστή Seebeck εμφανίζει διακυμάνσεις.



Εικόνα 1.7.2.4 Διάγραμμα του συντελεστή Seebeck για το νανοσωλήνα (6,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K.

1.7.3 Νανοσωλήνας (8,0)

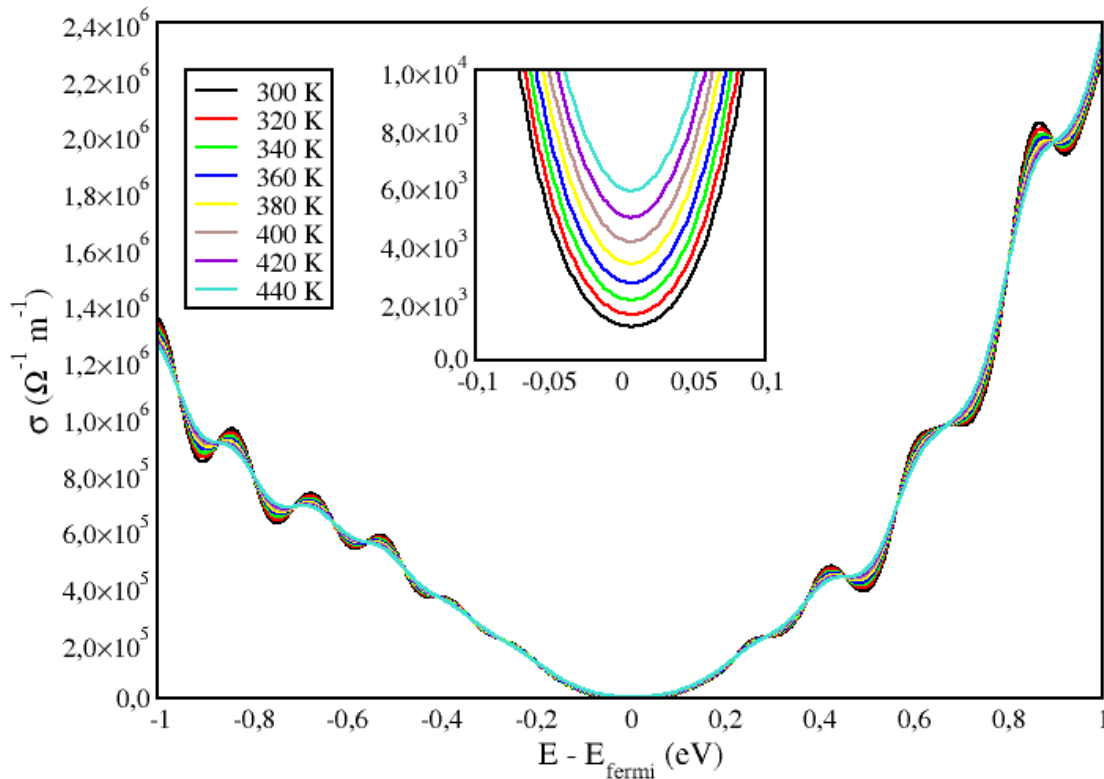
Αρχικά υπολογίστηκαν τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων και ενεργειακών ζωνών για το νανοσωλήνα τύπου zig-zag ($n = 8, m = 0$) με διάμετρο 6.296 Å και αποτελούμενος από 32 άτομα. Βλέποντας το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών προκύπτει ότι ο συγκεκριμένος νανοσωλήνας εμφανίζει συμπεριφορά ημιαγωγού καθώς υπάρχει ενεργειακό χάσμα στο επίπεδο της ενέργειας Fermi της τάξης των 0.2 eV. Επιπλέον το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών επαληθεύει τον κανόνα $|m - n| = 3k + 1$ ή $3k + 2$ που ισχύει όταν ο νανοσωλήνας που μελετάμε έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά.



Εικόνα 1.7.3.1 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων για τον ημιαγωγίμου τύπου νανοσωλήνα (8,0).

Όσον αφορά τη ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγίμου νανοσωλήνα (8,0) παρατηρείται ότι όταν το χημικό δυναμικό είναι κοντά στα -1 eV για την περιοχή με p-τύπου ντοπάρισμα παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή κοντά στα 1.35×10^6 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) στους 300 K και όσο η θερμοκρασία αυξάνεται η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώνεται και τείνει προς τα 1.25×10^6 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) και αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρούμε για την περιοχή με τιμή χημικού δυναμικού 1eV που αναφέρεται σε n-τύπου ντοπάρισμα και όπου η μέγιστη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι 2.35×10^6 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) όταν η θερμοκρασία είναι 440 K και με την μείωση της θερμοκρασίας η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται προς τα 2.27×10^6 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.3.2**. Κοιτάζοντας σε μια πιο περιορισμένη περιοχή για το χημικό δυναμικό σε ένα εύρος -0.1 με 0.1 eV και πιο συγκεκριμένα στη τιμή του χημικού δυναμικού όταν αυτή είναι στο μηδέν παρατηρούμε ότι η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο η τιμή αυτή είναι τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη σε σχέση με την τιμή που θα μπορούσαμε να έχουμε σε περίπτωση ντοπαρισμένου υλικού. Πιο συγκεκριμένα η τιμή

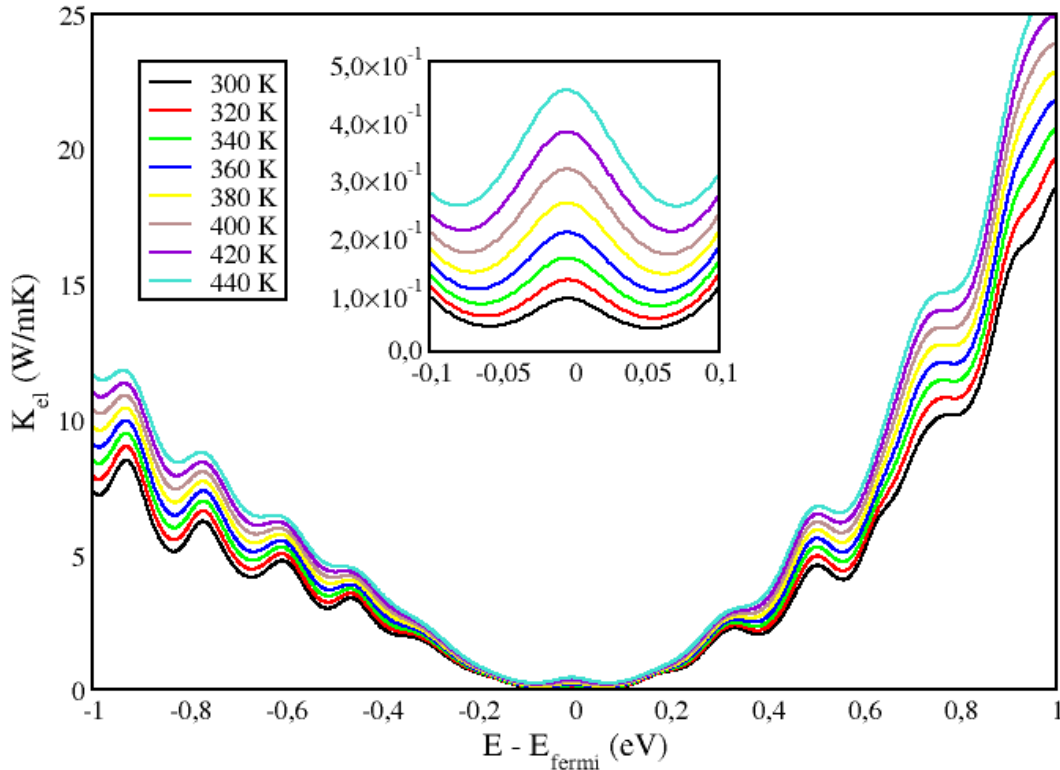
της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στους 300 K είναι ίση με $1200 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$, ενώ στους 440 K είναι περίπου ίση με $5800 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.3.2**.



Εικόνα 1.7.3.2 Διάγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το νανοσωλήνα (8,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

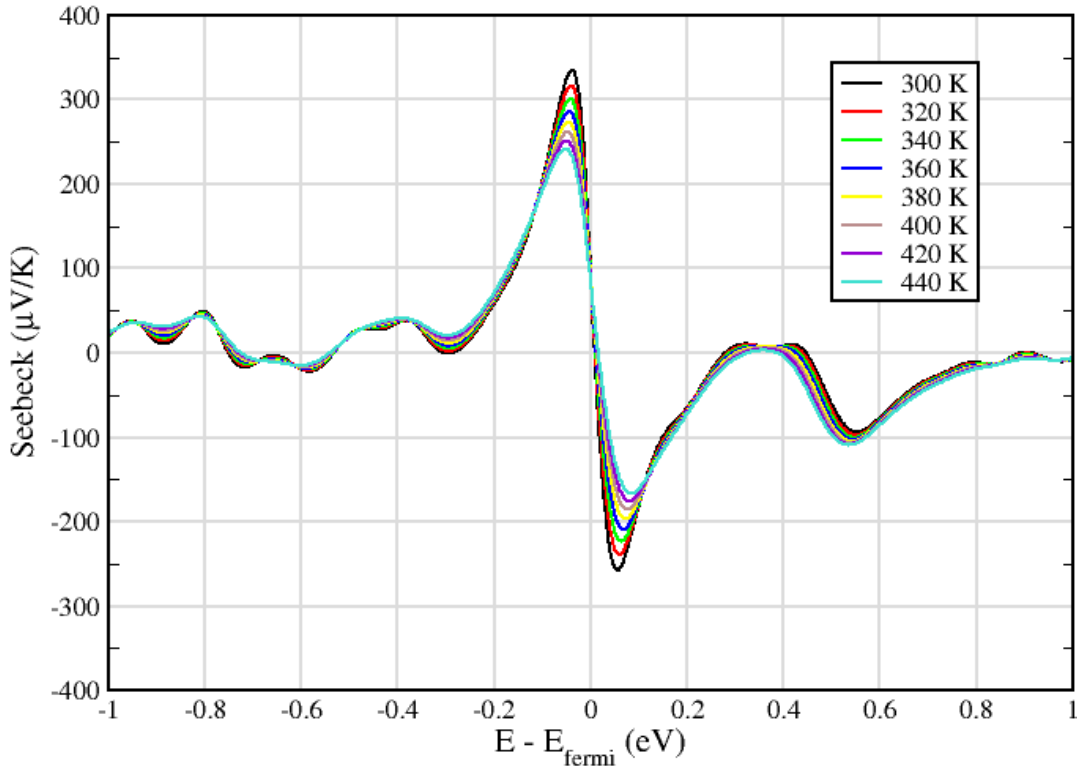
Στη συνέχεια υπολογίστηκε το μέρος της θερμικής αγωγιμότητας που αφορά την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για τον ημιαγωγίμο νανοσωλήνα άνθρακα (8,0) για την οποία παρατηρείται ότι παρουσιάζει μέγιστη τιμή όταν το χημικό δυναμικό είναι περίπου ίσο με -1 eV για την περιοχή που αντιπροσωπεύει p-τύπου ντοπάρισμα κοντά στα $12 \text{ W}/(\text{m K})$ και για θερμοκρασία 440 K. Για τους 300 K η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας κυμαίνεται κοντά στα $8.5 \text{ W}/(\text{m K})$ για την αντίστοιχη τιμή χημικού δυναμικού. Όσον αφορά τη περιοχή n-τύπου ντοπάρισματος ο νανοσωλήνας φαίνεται να επωφελείται περισσότερο σε σχέση με τη p-τύπου περιοχή καθώς η μέγιστη τιμή θερμικής αγωγιμότητας στους 440 K είναι $26 \text{ W}/(\text{m K})$, ενώ για το ίδιο χημικό δυναμικό η αντίστοιχη τιμή στους 300 K είναι $18.5 \text{ W}/(\text{m K})$. Στη συνέχεια κοιτάζοντας πιο προσεκτικά στην περιοχή όπου το χημικό δυναμικό είναι μηδέν παρατηρούμε μείωση της τιμής τη θερμικής αγωγιμότητας. Η μέγιστη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας για το

καθαρό υλικό για το θερμοκρασιακό εύρος των 300 με 440 K βλέποντας την **Εικόνα 1.7.3.3** φαίνεται ότι μπορεί να επιτευχθεί όταν η θερμοκρασία έχει τιμή 440 K και η τιμή αυτή για τη θερμική αγωγιμότητα βρίσκεται κοντά στα 2 W/(m K), ενώ η ελάχιστη τιμή για το χημικό δυναμικό περίπου ίσο με μηδέν δίνεται όταν η θερμοκρασία είναι ίση με 300 K και έχει τιμή περίπου ίση με 0.75W/(m K).



Εικόνα 1.7.3.3 Διάγραμμα θερμικής αγωγιμότητας από την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για το νανοσωλήνα (8,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της θερμικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

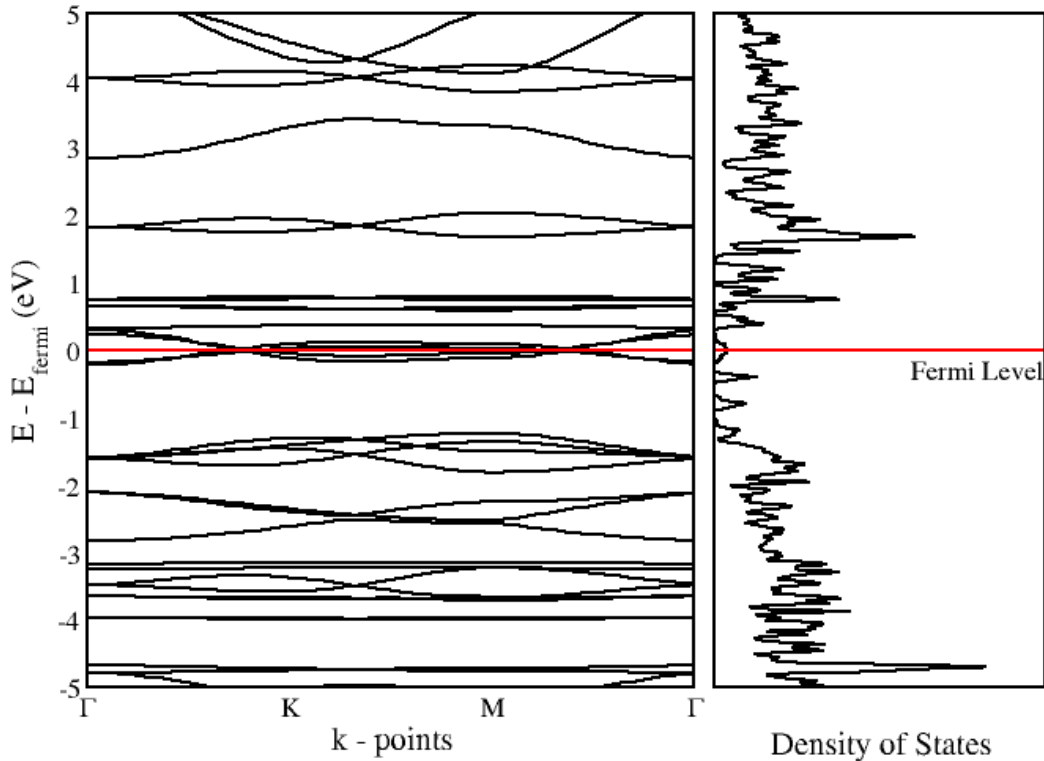
Επιπλέον υπολογίστηκε ο συντελεστής Seebeck για τον ημιαγωγό νανοσωλήνα (8,0) εμφανίζοντας μέγιστη τιμή για θερμοκρασία 300 K ίση με +334 $\mu\text{V/K}$ (για τον p-τύπου ημιαγωγό) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και -257 $\mu\text{V/K}$ (για τον n-τύπου ημιαγωγό) στα +0.05 eV. Η ελάχιστη τιμή παρατηρείται για θερμοκρασία 440 K και είναι ίση με +241 $\mu\text{V/K}$ (για τον p-τύπου ημιαγωγό) για -0.05 eV καθώς και -167 $\mu\text{V/K}$ (για n-τύπου) για +0.05 eV όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί **Εικόνα 1.7.3.4**. Καθώς το χημικό δυναμικό κινείται μεταξύ του [-1,-0.4] και [0.4, 1] eV αντίστοιχα η τιμή του συντελεστή Seebeck παρουσιάζει διακυμάνσεις.



Εικόνα 1.7.3.4 Διάγραμμα του συντελεστή Seebeck για το νανοσωλήνα (8,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K.

1.7.4 Νανοσωλήνας (9,0)

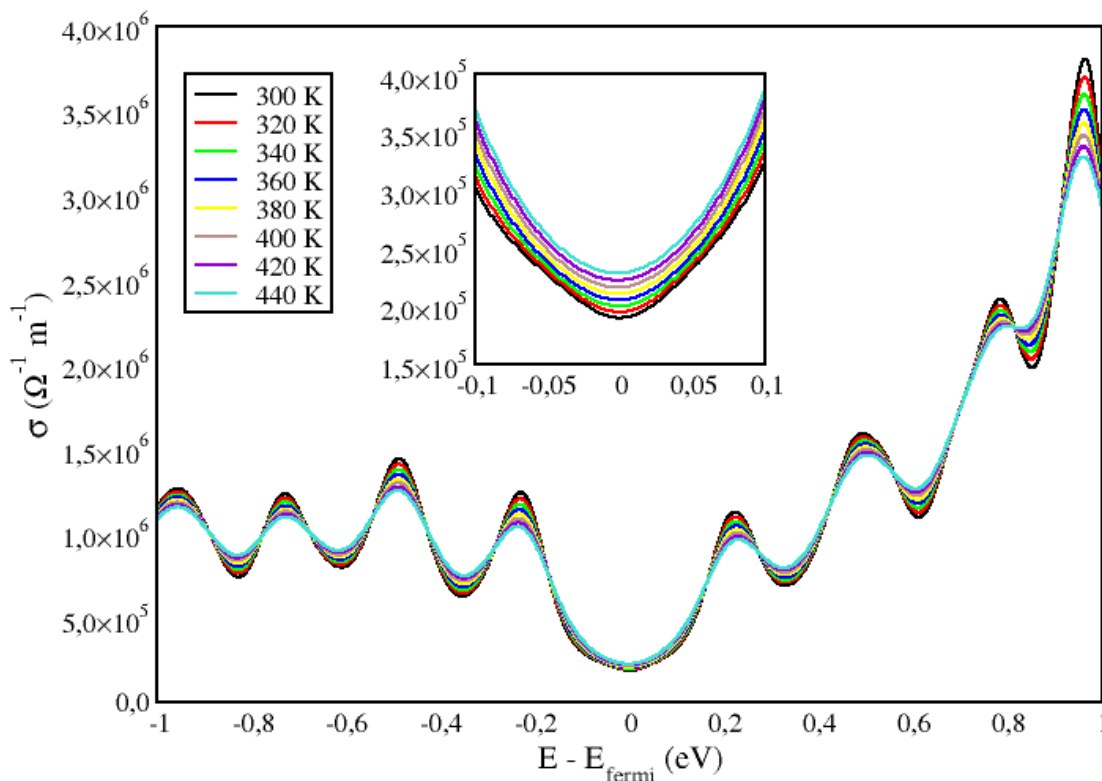
Αρχικά υπολογίστηκαν τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων και ενεργειακών ζωνών για το νανοσωλήνα τύπου zig-zag ($n = 9, m = 0$) με διάμετρο 6.970 Å και αποτελούμενος από 36 άτομα. Βλέποντας το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών προκύπτει ότι ο συγκεκριμένος νανοσωλήνας εμφανίζει συμπεριφορά μετάλλου καθώς δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα στο επίπεδο της ενέργειας Fermi. Επιπλέον το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών επαληθεύει τον κανόνα $|m - n| = 0$ ή $3κ$ που ισχύει όταν ο νανοσωλήνας που μελετάμε έχει μεταλλική συμπεριφορά.



Εικόνα 1.7.4.1 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων για το μεταλλικού τύπου νανοσωλήνα (9,0).

Όσον αφορά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του μεταλλικού νανοσωλήνα (9,0) παρατηρείται ότι όταν το χημικό δυναμικό είναι κοντά στα -1eV παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή κοντά στα 1.45×10^6 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) στους 300 K και όσο η θερμοκρασία αυξάνεται η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώνεται και τείνει προς τα 1.25×10^6 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$). Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρούμε για την περιοχή με τιμή χημικού δυναμικού 1eV η μέγιστη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι 3.8×10^6 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) όταν η θερμοκρασία είναι 440 K και με την μείωση της θερμοκρασίας η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται προς τα 3.2×10^6 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.4.2**. Κοιτάζοντας σε μια πιο περιορισμένη περιοχή για το χημικό δυναμικό σε ένα εύρος -0.1 με 0.1 eV και πιο συγκεκριμένα στη τιμή του χημικού δυναμικού όταν αυτή είναι στο μηδέν παρατηρούμε ότι η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο η τιμή αυτή είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη σε σχέση με την τιμή που θα μπορούσαμε να έχουμε σε τιμές χημικού δυναμικού $[-1, -0.6]$ και $[0.6, 1]$. Πιο συγκεκριμένα η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στους 300 K είναι ίση με 421

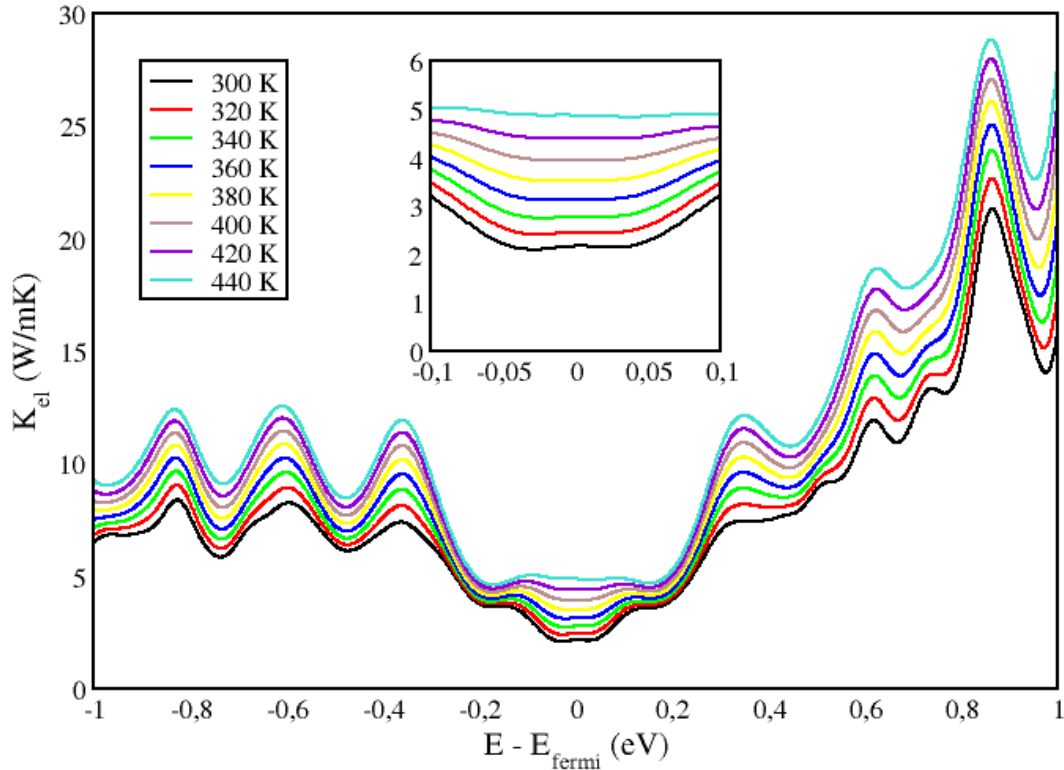
είναι ίση με 1.9×10^5 ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$), ενώ στους 440 K είναι περίπου ίση με 2.25×10^5 ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$), όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.4.2**.



Εικόνα 1.7.4.2 Διάγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το νανοσωλήνα (9,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

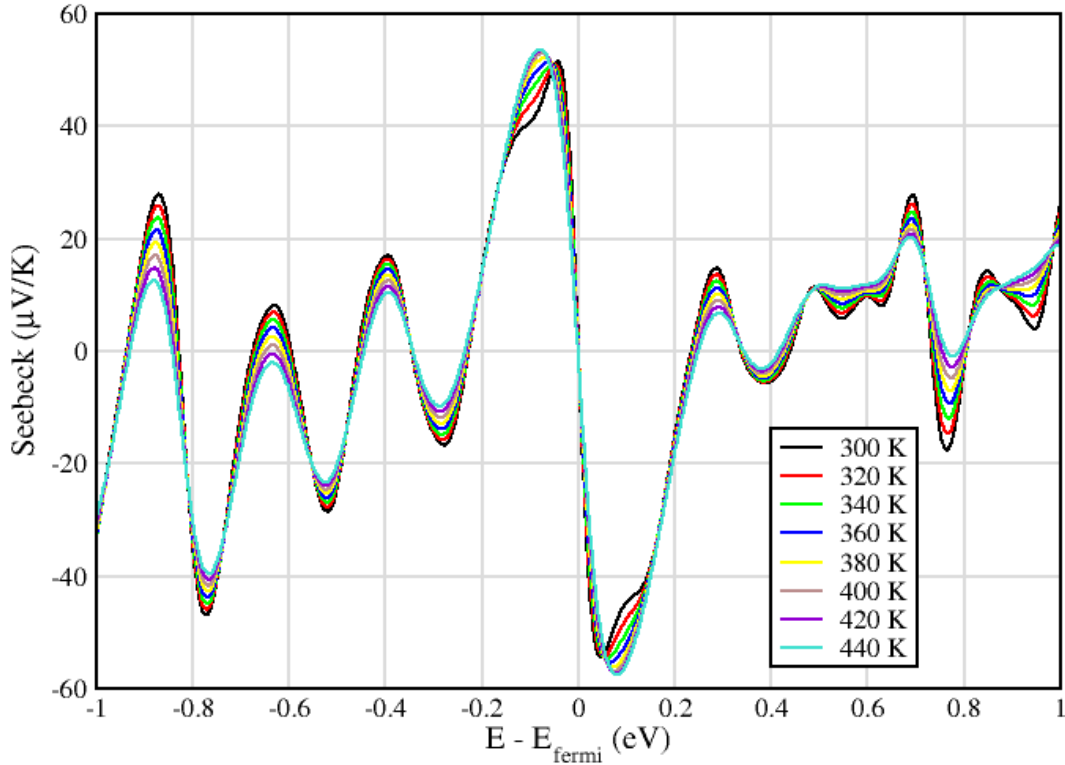
Στη συνέχεια υπολογίστηκε το κομμάτι της θερμικής αγωγιμότητας που αφορά την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για τον μεταλλικό νανοσωλήνα άνθρακα (9,0) για την οποία παρατηρείται ότι παρουσιάζει μέγιστη τιμή όταν το χημικό δυναμικό είναι περίπου ίσο με -0.8 eV για την περιοχή που αντιπροσωπεύει p-τύπου ντοπάρισμα κοντά στα 12 W/(m K) και για θερμοκρασία 440 K. Για τους 300 K η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας κυμαίνεται κοντά στα 8 W/(m K) για την αντίστοιχη τιμή χημικού δυναμικού. Όσον αφορά στην περιοχή n-τύπου ντοπάρισματος ο νανοσωλήνας φαίνεται να επωφελείται περισσότερο σε σχέση με τη p-τύπου περιοχή καθώς η μέγιστη τιμή θερμικής αγωγιμότητας στους 440 K είναι 28 W/(m K), ενώ για το ίδιο χημικό δυναμικό η αντίστοιχη τιμή στους 300 K είναι 21 W/(m K). Στη συνέχεια κοιτάζοντας πιο προσεκτικά στη περιοχή όπου το χημικό δυναμικό είναι μηδέν παρατηρούμε μείωση της τιμής τη θερμικής αγωγιμότητας. Η μέγιστη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας για το

καθαρό υλικό για το θερμοκρασιακό εύρος των 300 με 440 K βλέποντας το παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ότι μπορεί να επιτευχθεί όταν η θερμοκρασία έχει τιμή 440 K και η τιμή αυτή για τη θερμική αγωγιμότητα βρίσκεται κοντά στα 4.9 W/(m K). Η ελάχιστη τιμή που είναι περίπου ίση με 2.2 W/(m K) λαμβάνεται για μηδενικό χημικό δυναμικό και θερμοκρασία 300 K.



Εικόνα 1.7.4.3 Διάγραμμα θερμικής αγωγιμότητας από την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για το νανοσωλήνα (9,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της θερμικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

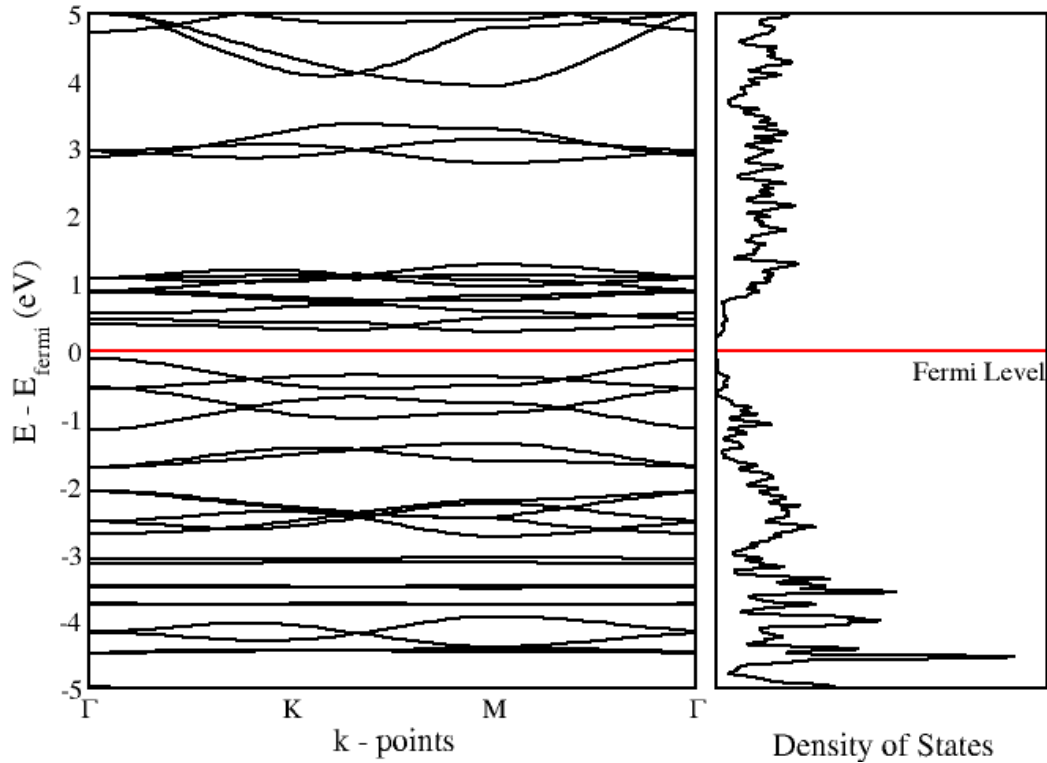
Επιπλέον υπολογίστηκε ο συντελεστής Seebeck για τον μεταλλικό νανοσωλήνα (9,0) εμφανίζοντας μέγιστη τιμή για θερμοκρασία 440 K ίση με +53 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και -57 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με +0.05 eV και ελάχιστη τιμή για θερμοκρασία 300 K ίση με +51 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και -54 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με +0.05 eV όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί **Εικόνα 1.7.4.4**. Καθώς το χημικό δυναμικό κινείται στις περιοχές τιμών μεταξύ [-1,-0.3] και [0.3, 1] eV αντίστοιχα η τιμή του συντελεστή Seebeck εμφανίζει διακυμάνσεις που δεν ξεπερνάνε τη μέγιστη τιμή του διαγράμματος.



Εικόνα 1.7.4.4 Διάγραμμα του συντελεστή Seebeck για το νανοσωλήνα (9,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K.

1.7.5 Νανοσωλήνας (10,0)

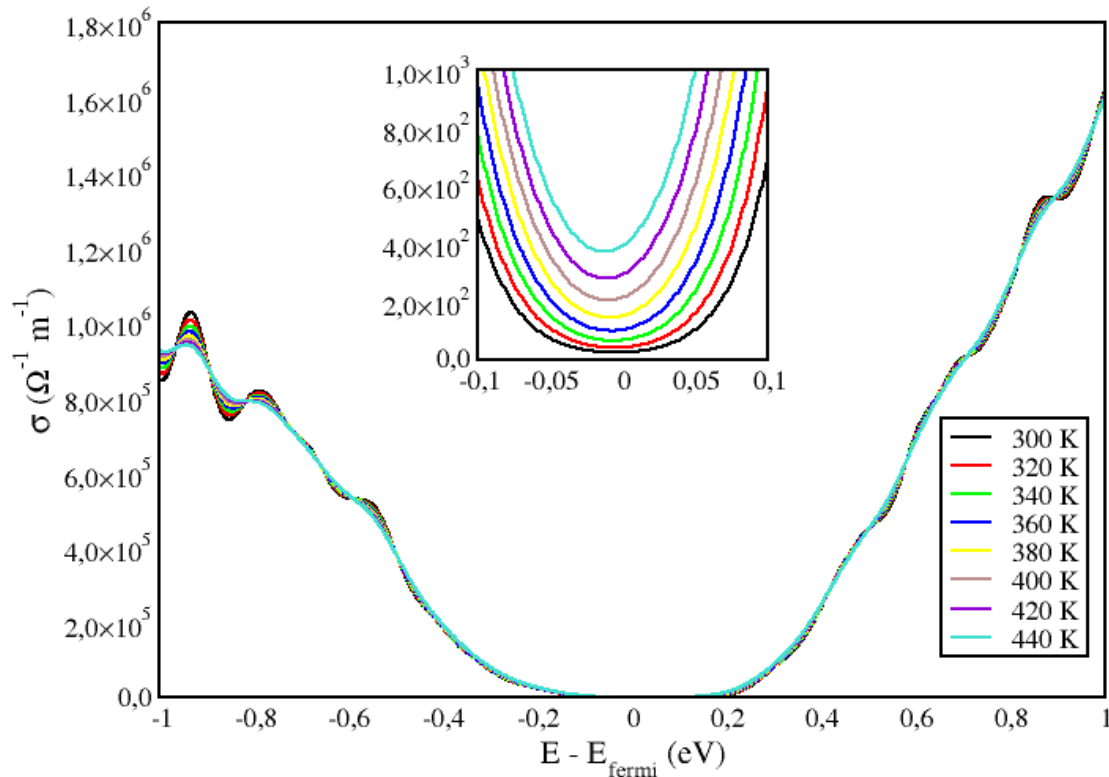
Αρχικά υπολογίστηκαν τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων και ενεργειακών ζωνών για το νανοσωλήνα τύπου zig-zag ($n = 10, m = 0$) με διάμετρο 7.859 Å αποτελούμενος από 40 άτομα. Βλέποντας το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών προκύπτει ότι ο συγκεκριμένος νανοσωλήνας εμφανίζει συμπεριφορά ημιαγωγού καθώς υπάρχει ενεργειακό χάσμα στο επίπεδο της ενέργειας Fermi της τάξης των 0.4 eV. Επιπλέον το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών επαληθεύει τον κανόνα $|m - n| = 3k + 1$ ή $3k + 2$ που ισχύει όταν ο νανοσωλήνας που μελετάμε έχει ημιαγωγική συμπεριφορά.



Εικόνα 1.7.5.1 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων για τον ημιαγωγικού τύπου νανοσωλήνα (10,0).

Όσον αφορά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγικού νανοσωλήνα (10,0) παρατηρείται ότι όταν το χημικό δυναμικό είναι κοντά στα -1eV για την περιοχή με p-τύπου ντοπάρισμα παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή κοντά στα $1.0 \times 10^6 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ στους 300 K. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώνεται και τείνει προς τα $9.4 \times 10^5 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρούμε για την περιοχή με τιμή χημικού δυναμικού 1eV που αναφέρεται σε n-τύπου ντοπάρισμα και όπου η μέγιστη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι λίγο μεγαλύτερη από $1.61 \times 10^6 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ όταν η θερμοκρασία είναι 300 K. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 440 K η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται στα $1.58 \times 10^6 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.5.2**. Κοιτάζοντας σε μια πιο περιορισμένη περιοχή για το χημικό δυναμικό σε ένα εύρος -0.1 με 0.1 eV και πιο συγκεκριμένα στην μηδενική τιμή χημικού δυναμικού παρατηρούμε ότι η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο η τιμή αυτή είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη σε σχέση με την τιμή που θα μπορούσαμε να έχουμε σε περίπτωση ντοπαρισμένου

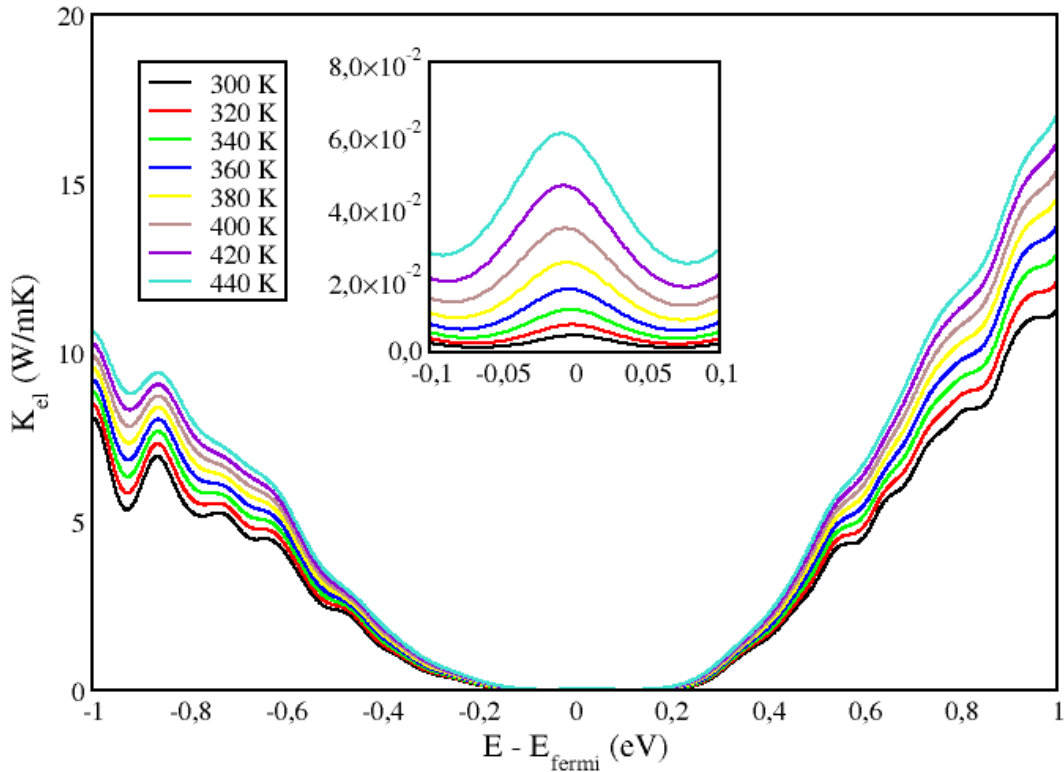
υλικού . Πιο συγκεκριμένα η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στους 300 K είναι ίση με $56 (\Omega^{-1} \text{m}^{-1})$, ενώ στους 440 K είναι περίπου ίση με $490 (\Omega^{-1} \text{m}^{-1})$, στην **Εικόνα 1.7.5.2**.



Εικόνα 1.7.5.2 Διάγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το νανωσωλήνα (10,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

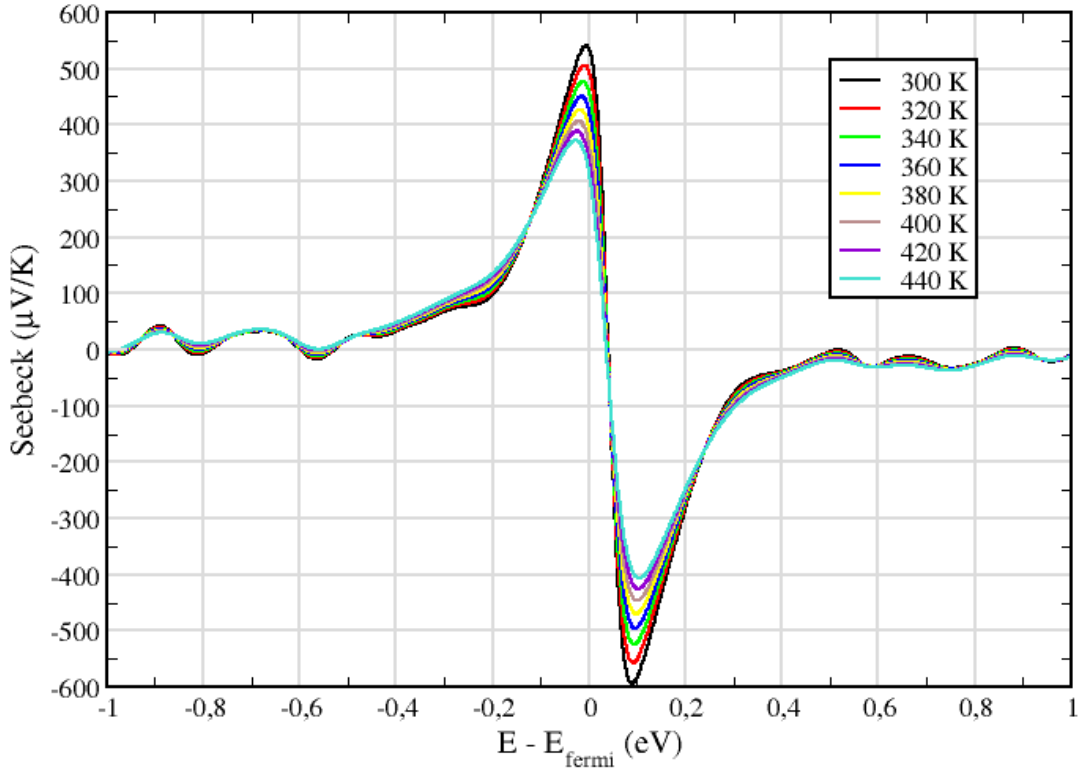
Στη συνέχεια υπολογίστηκε το κομμάτι της θερμικής αγωγιμότητας που αφορά στη συνεισφορά των ηλεκτρονίων για τον ημιαγώγιμο νανωσωλήνα άνθρακα (10,0). Παρατηρείται ότι παρουσιάζει μέγιστη τιμή όταν το χημικό δυναμικό είναι περίπου ίσο με -1 eV για την περιοχή που αντιπροσωπεύει p-τύπου ντοπάρισμα κοντά στα $10.5 \text{ W}/(\text{m K})$ και για θερμοκρασία 440 K. Για τους 300 K η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας κυμαίνεται κοντά στα $8 \text{ W}/(\text{m K})$ για την αντίστοιχη τιμή χημικού δυναμικού. Όσον αφορά στην περιοχή n-τύπου ντοπάρισματος ο νανωσωλήνας φαίνεται να επωφελείται περισσότερο σε σχέση με τη p-τύπου περιοχή καθώς η μέγιστη τιμή θερμικής αγωγιμότητας στους 440 K είναι $17 \text{ W}/(\text{m K})$, ενώ για το ίδιο χημικό δυναμικό η αντίστοιχη τιμή στους 300 K είναι $11.2 \text{ W}/(\text{m K})$. Στη συνέχεια κοιτάζοντας πιο προσεκτικά στην περιοχή όπου το χημικό δυναμικό είναι μηδέν παρατηρούμε μείωση της τιμής της θερμικής αγωγιμότητας. Η μέγιστη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας για το καθαρό υλικό για

το θερμοκρασιακό εύρος των 300 με 440 K φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.5.4** και μπορεί να επιτευχθεί όταν η θερμοκρασία έχει τιμή 440 K και η τιμή αυτή για τη θερμική αγωγιμότητα βρίσκεται κοντά στα $0.006 \text{ W}/(\text{m K})$. Η ελάχιστη τιμή στα $0.0024 \text{ W}/(\text{m K})$ για μηδενικό χημικό δυναμικό λαμβάνεται όταν η θερμοκρασία είναι ίση με 300 K.



Εικόνα 1.7.5.3 Διάγραμμα θερμικής αγωγιμότητας από την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για το νανოსωλήνα (10,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της θερμικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

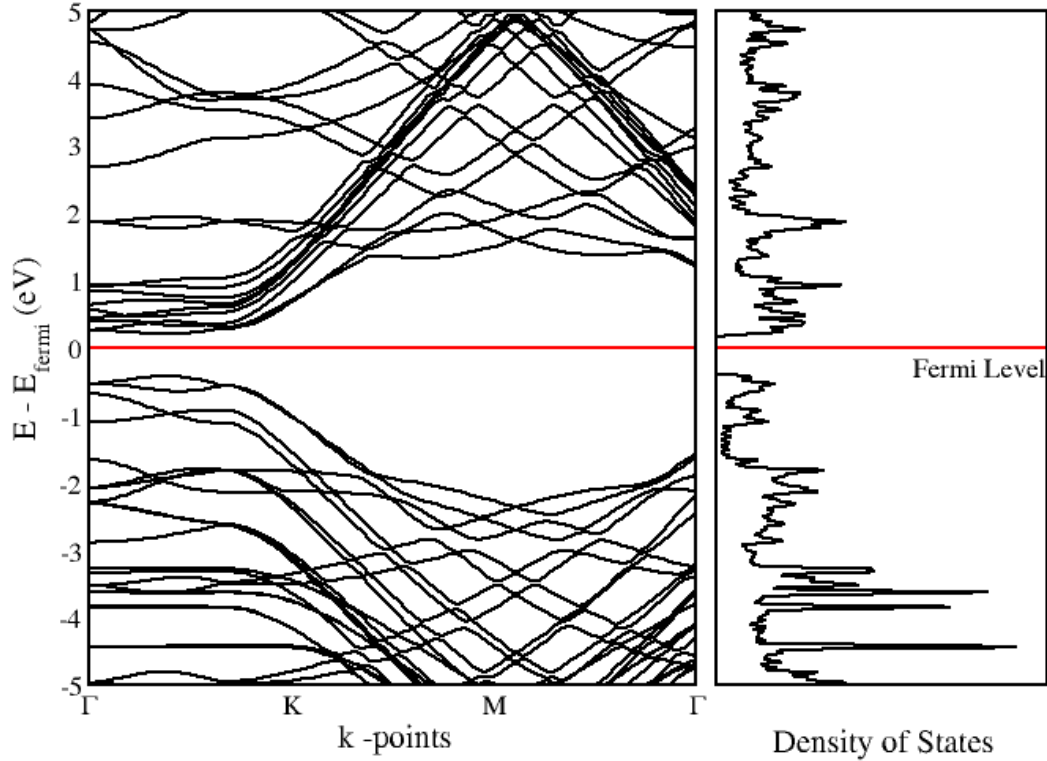
Επιπλέον υπολογίστηκε ο συντελεστής Seebeck για τον ημιαγωγό νανοςωλήνα (10,0). Η μέγιστη τιμή εμφανίζεται για θερμοκρασία 300 K και είναι ίση με $+538 \mu\text{V}/\text{K}$ (p-τύπου ημιαγωγός) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και $-593 \mu\text{V}/\text{K}$ (n-τύπου ημιαγωγός) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με $+0.05 \text{ eV}$. Η ελάχιστη τιμή λαμβάνεται για θερμοκρασία 440 K και είναι ίση με $+372 \mu\text{V}/\text{K}$ (p-τύπου ημιαγωγός) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και $-405 \mu\text{V}/\text{K}$ (n-τύπου ημιαγωγός) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με $+0.05 \text{ eV}$. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί **Εικόνα 1.7.5.4** και καθώς το χημικό δυναμικό κινείται μεταξύ του $[-1, -0.6]$ και $[0.6, 1]$ eV αντίστοιχα η τιμή του συντελεστή Seebeck παρουσιάζει διακυμάνσεις.



Εικόνα 1.7.5.4 Διάγραμμα του συντελεστή Seebeck για το νανοσωλήνα (10,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K.

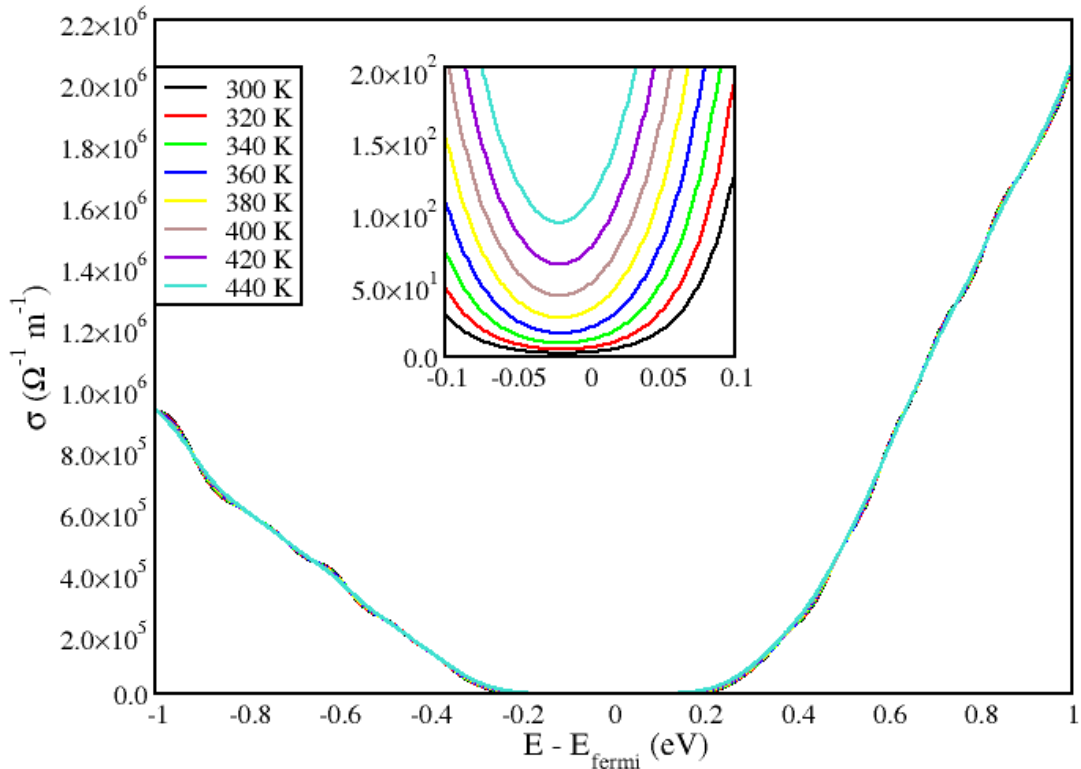
1.7.6 Νανοσωλήνας (11,0)

Αρχικά υπολογίστηκαν τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων και ενεργειακών ζωνών για το νανοσωλήνα τύπου zig-zag ($n = 11, m = 0$) με διάμετρο 8.552 \AA , αποτελούμενος από 44 άτομα. Βλέποντας το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών προκύπτει ότι ο συγκεκριμένος νανοσωλήνας εμφανίζει συμπεριφορά ημιαγωγού καθώς υπάρχει ενεργειακό χάσμα στο επίπεδο της ενέργειας Fermi της τάξης των 0.6 eV . Επιπλέον το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών επαληθεύει τον κανόνα $|m - n| = 3k + 1$ ή $3k + 2$ που ισχύει όταν ο νανοσωλήνας που μελετάμε έχει ημιαγωγική συμπεριφορά.



Εικόνα 1.7.6.1 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων για τον ημιαγωγίμου τύπου νανοσωλήνα (11,0).

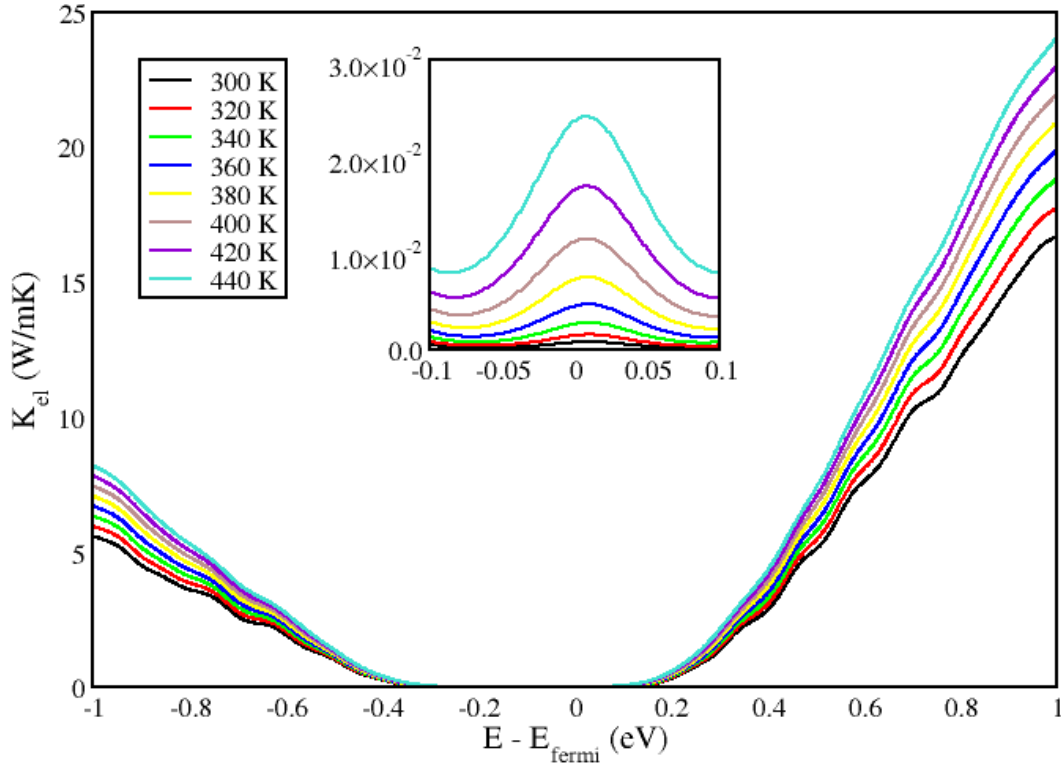
Όσον αφορά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγίμου νανοσωλήνα (11,0) παρατηρείται ότι όταν το χημικό δυναμικό είναι κοντά στα -1 eV για την περιοχή με p-τύπου ντοπάρισμα παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή κοντά στα 9.1×10^5 ($\Omega^{-1}m^{-1}$) τόσο στους 300 K όσο και στους 440 K. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρούμε για την περιοχή με τιμή χημικού δυναμικού 1 eV που αναφέρεται σε n-τύπου ντοπάρισμα και όπου η μέγιστη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι κοντά στα 2.0×10^6 ($\Omega^{-1}m^{-1}$) όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.6.2**. Κοιτάζοντας σε μια πιο περιορισμένη περιοχή για το χημικό δυναμικό σε ένα εύρος -0.1 με 0.1 eV και πιο συγκεκριμένα στη μηδενική τιμή του χημικού δυναμικού παρατηρούμε ότι η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξάνεται με τη αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο η τιμή αυτή είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη σε σχέση με την τιμή που θα μπορούσαμε να έχουμε σε περίπτωση ντοπαρισμένου υλικού. Πιο συγκεκριμένα η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στους 300 K είναι ίση με 3.2 ($\Omega^{-1}m^{-1}$), ενώ στους 440 K είναι περίπου ίση με 108 ($\Omega^{-1}m^{-1}$), όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.6.2**



Εικόνα 1.7.6.2 Διάγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το νανωσολήνα (11,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

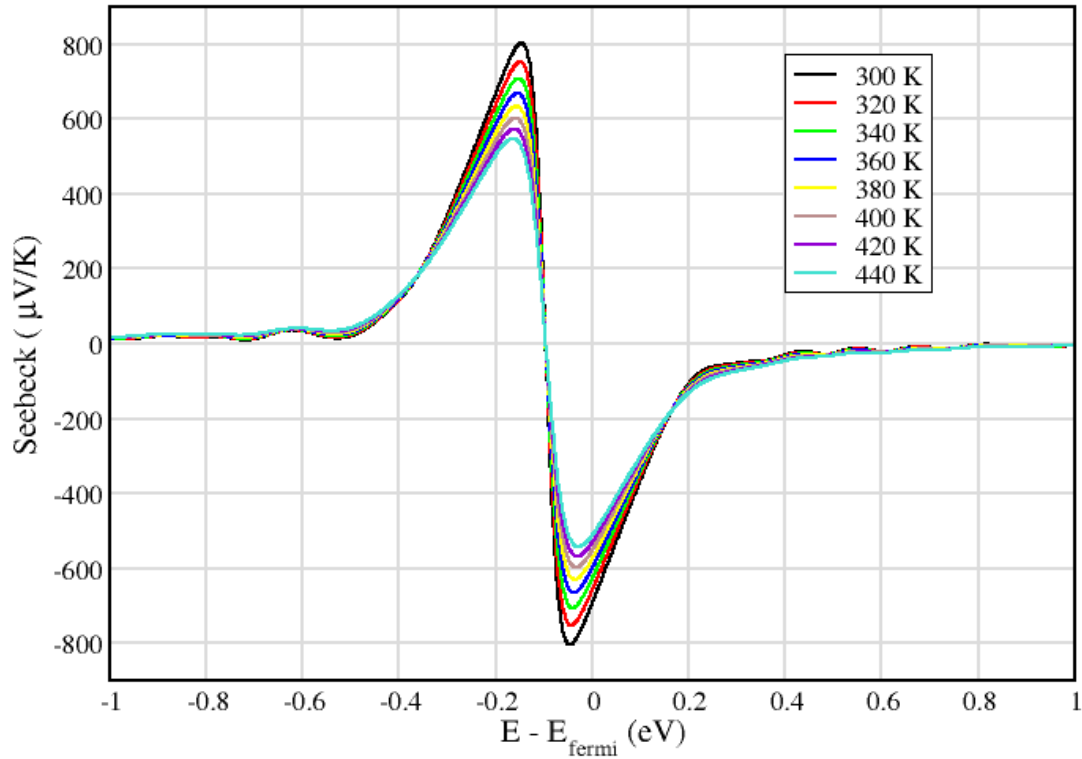
Στη συνέχεια υπολογίστηκε το κομμάτι της θερμικής αγωγιμότητας που αφορά την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για τον ημιαγώγιμο νανωσολήνα άνθρακα (11,0). Παρατηρείται ότι παρουσιάζει μέγιστη τιμή όταν το χημικό δυναμικό είναι περίπου ίσο με -1 eV για την περιοχή που αντιπροσωπεύει p-τύπου ντοπάρισμα και κοντά στα 8 W/(m K) για τη θερμοκρασία των 440 K. Για τους 300 K η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας κυμαίνεται κοντά στα 5.5 W/(m K) για την αντίστοιχη τιμή χημικού δυναμικού. Όσον αφορά στην περιοχή n-τύπου ντοπάρισματος ο νανωσολήνας φαίνεται να επωφελείται περισσότερο σε σχέση με την p-τύπου περιοχή με χημικό δυναμικό ίσο με 1 eV καθώς η μέγιστη τιμή θερμικής αγωγιμότητας στους 440 K είναι 24 W/(m K), ενώ για το ίδιο χημικό δυναμικό η αντίστοιχη τιμή στους 300 K είναι 16.5 W/(m K). Στη συνέχεια κοιτάζοντας πιο προσεκτικά στην περιοχή όπου το χημικό δυναμικό είναι μηδέν παρατηρούμε μείωση της τιμής της θερμικής αγωγιμότητας. Η μέγιστη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας για το καθαρό υλικό για το θερμοκρασιακό εύρος των 300 με 440 K βλέποντας το παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ότι μπορεί να επιτευχθεί όταν η

θερμοκρασία έχει τιμή 440 K και η τιμή αυτή για τη θερμική αγωγιμότητα βρίσκεται κοντά στα 0.025 W/(m K). Η ελάχιστη τιμή 0.001W/(m K) λαμβάνεται για μηδενικό χημικό δυναμικό όταν η θερμοκρασία είναι ίση με 300K.



Εικόνα 1.7.6.3 Διάγραμμα θερμικής αγωγιμότητας από την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για το νανოსωλήνα (11,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της θερμικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

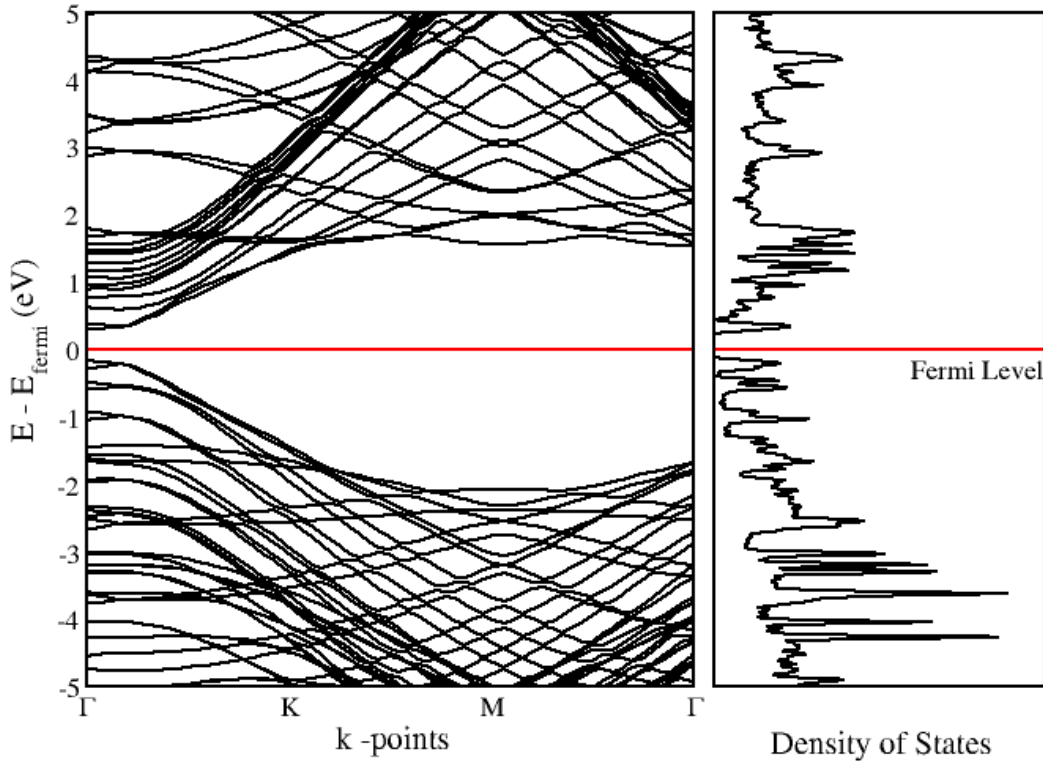
Επιπρόσθετα υπολογίστηκε ο συντελεστής Seebeck για τον ημιαγωγό νανοςωλήνα (11,0) εμφανίζοντας μέγιστη τιμή για θερμοκρασία 300 K ίση με +802 μ V/K (για τον p-τύπου ημιαγωγό) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και -804 μ V/K (για τον n-τύπου ημιαγωγό) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με +0.05 eV και ελάχιστη τιμή για θερμοκρασία 440K ίση με +544 μ V/K (για τον p-τύπου ημιαγωγό) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και -538 μ V/K (για τον n-τύπου ημιαγωγό) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με +0.05 eV όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί **Εικόνα 1.7.6.4**. Καθώς το χημικό δυναμικό κινείται μεταξύ του [-1,-0.5] και [0.5, 1] eV αντίστοιχα η τιμή του συντελεστή Seebeck τείνει ασυμπτωτικά στο μηδέν.



Εικόνα 1.7.6.4 Διάγραμμα του συντελεστή Seebeck για το νανოსωλήνα (11,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K.

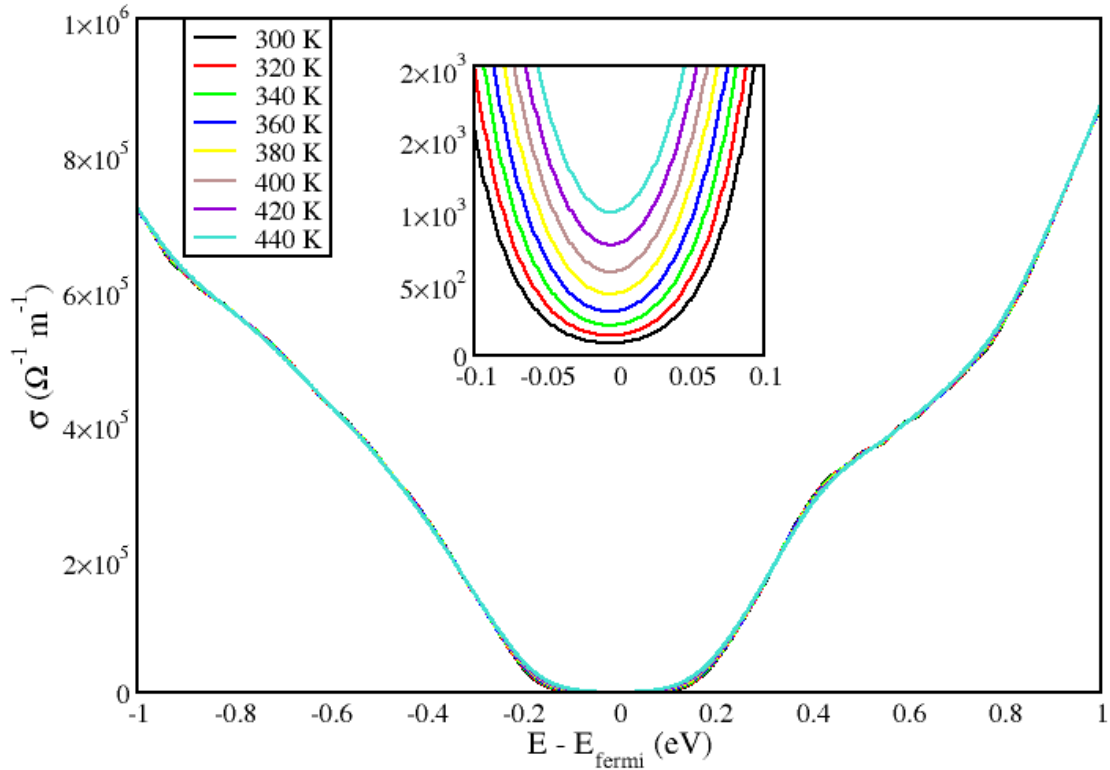
1.7.7 Νανοςωλήνας (16,0)

Αρχικά υπολογίστηκαν τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων και ενεργειακών ζωνών για το νανοςωλήνα τύπου zig-zag ($n = 16, m = 0$) με διάμετρο 12.550 Å, αποτελούμενος από 64 άτομα. Βλέποντας το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών προκύπτει ότι ο συγκεκριμένος νανοςωλήνας εμφανίζει συμπεριφορά ημιαγωγού καθώς υπάρχει ενεργειακό χάσμα στο επίπεδο της ενέργειας Fermi της τάξης των 0.5eV. Επιπλέον το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών επαληθεύει τον κανόνα $|m - n| = 3k + 1$ ή $3k + 2$ που ισχύει όταν ο νανοςωλήνας που μελετάμε έχει ημιαγωγική συμπεριφορά.



Εικόνα 1.7.7.1 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων για τον ημιαγωγίμου τύπου νανοσωλήνα (16,0).

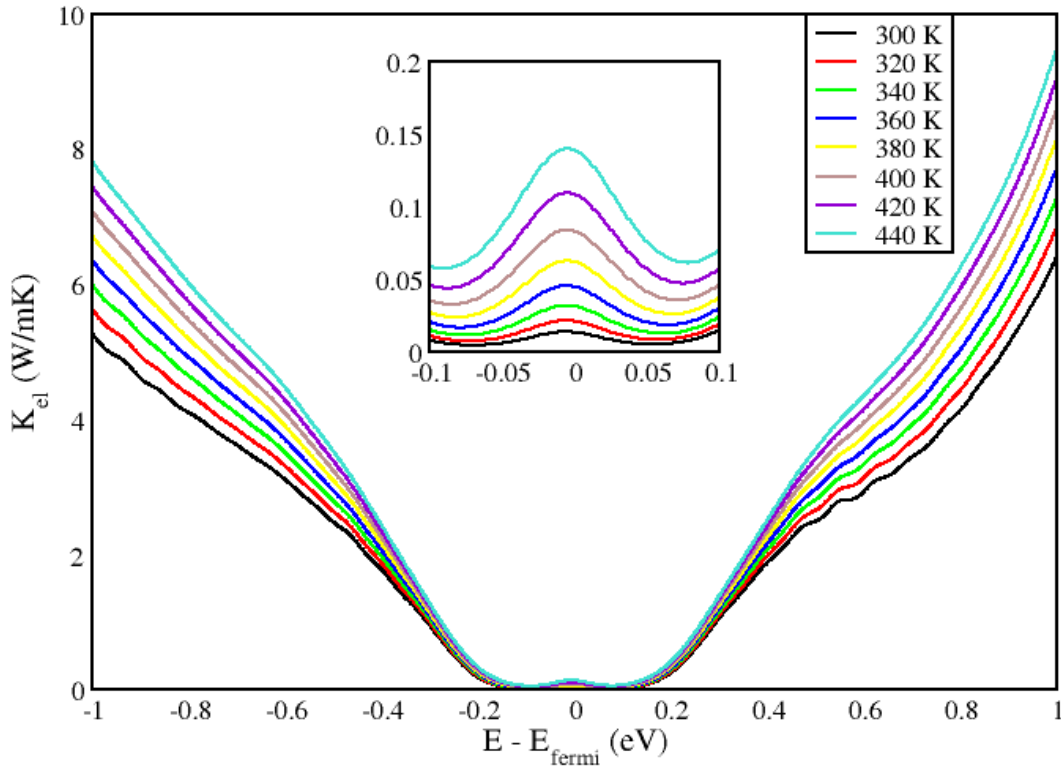
Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγίμου νανοσωλήνα (16,0) παρατηρείται ότι όταν το χημικό δυναμικό είναι κοντά στα -1eV για την περιοχή με p-τύπου ντοπάρισμα παρουσιάζει μέγιστη τιμή κοντά στα $7.2 \times 10^5 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ τόσο στους 300 K όσο και στους 440 K. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρούμε για την περιοχή με τιμή χημικού δυναμικού 1eV που αναφέρεται σε n-τύπου ντοπάρισμα και όπου η μέγιστη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι $8.65 \times 10^5 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ τόσο στους 300 K και όσο στους 440 K όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.7.2**. Κοιτάζοντας σε μια πιο περιορισμένη περιοχή για το χημικό δυναμικό σε ένα εύρος -0.1 με 0.1 eV και πιο συγκεκριμένα στη μηδενική τιμή του χημικού δυναμικού παρατηρούμε ότι η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο η τιμή αυτή είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη σε σχέση με την τιμή που θα μπορούσαμε να έχουμε σε περίπτωση που θα είχαμε ντοπάρει το υλικό μας. Πιο συγκεκριμένα η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στους 300 K είναι ίση με $91 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$, ενώ στους 440 K είναι περίπου ίση με $1000 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα **Εικόνα 1.7.7.2**.



Εικόνα 1.7.7.2 Διάγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το νανοσωλήνα (16,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

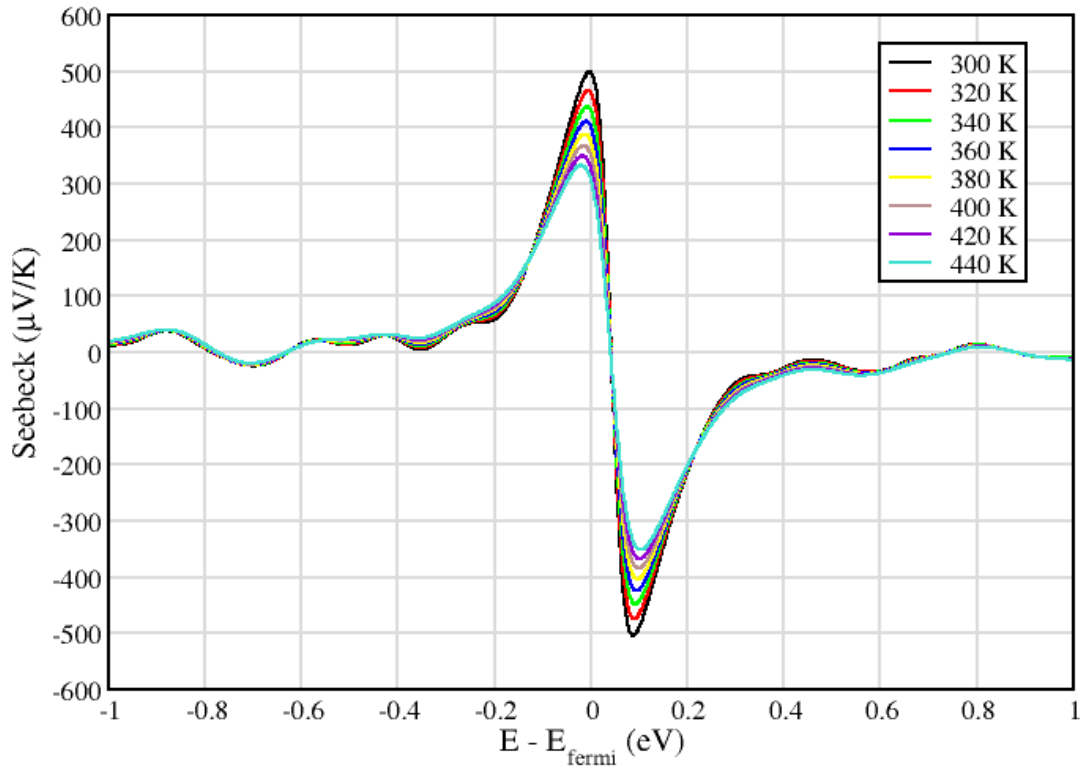
Στη συνέχεια υπολογίστηκε το κομμάτι της θερμικής αγωγιμότητας που αφορά την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για τον ημιαγωγίμο νανοσωλήνα άνθρακα (16,0) για την οποία παρατηρείται ότι παρουσιάζει μέγιστη τιμή όταν το χημικό δυναμικό είναι περίπου ίσο με -1 eV για την περιοχή που αντιπροσωπεύει p-τύπου ντοπάρισμα κοντά στα 7.3 W/(m K) και για θερμοκρασία 440 K. Για τους 300 K η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας κυμαίνεται κοντά στα 5.3 W/(m K) για την αντίστοιχη τιμή χημικού δυναμικού. Όσον αφορά στην περιοχή n-τύπου ντοπάρισματος ο νανοσωλήνας φαίνεται να επωφελείται περισσότερο σε σχέση με την p-τύπου περιοχή καθώς η μέγιστη τιμή θερμικής αγωγιμότητας στους 440 K είναι 9.5 W/(m K), ενώ για το ίδιο χημικό δυναμικό η αντίστοιχη τιμή στους 300 K είναι 6.4 W/(m K). Στη συνέχεια κοιτάζοντας πιο προσεκτικά στη περιοχή όπου το χημικό δυναμικό είναι μηδέν παρατηρούμε μείωση της τιμής τη θερμικής αγωγιμότητας. Η μέγιστη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας για το καθαρό υλικό για το θερμοκρασιακό εύρος των 300 με 440 K βλέποντας το παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ότι μπορεί να επιτευχθεί για όταν η θερμοκρασία έχει τιμή 440 K και η τιμή

αυτή για τη θερμική αγωγιμότητα βρίσκεται κοντά στα $0.15 \text{ W}/(\text{m K})$. Η ελάχιστη τιμή στα $0.02 \text{ W}/(\text{m K})$ λαμβάνεται για μηδενικό χημικό δυναμικό και όταν η θερμοκρασία είναι ίση με 300K .



Εικόνα 1.7.7.3 Διάγραμμα θερμικής αγωγιμότητας από την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για το νανοσωλήνα (16,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K . Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της θερμικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV .

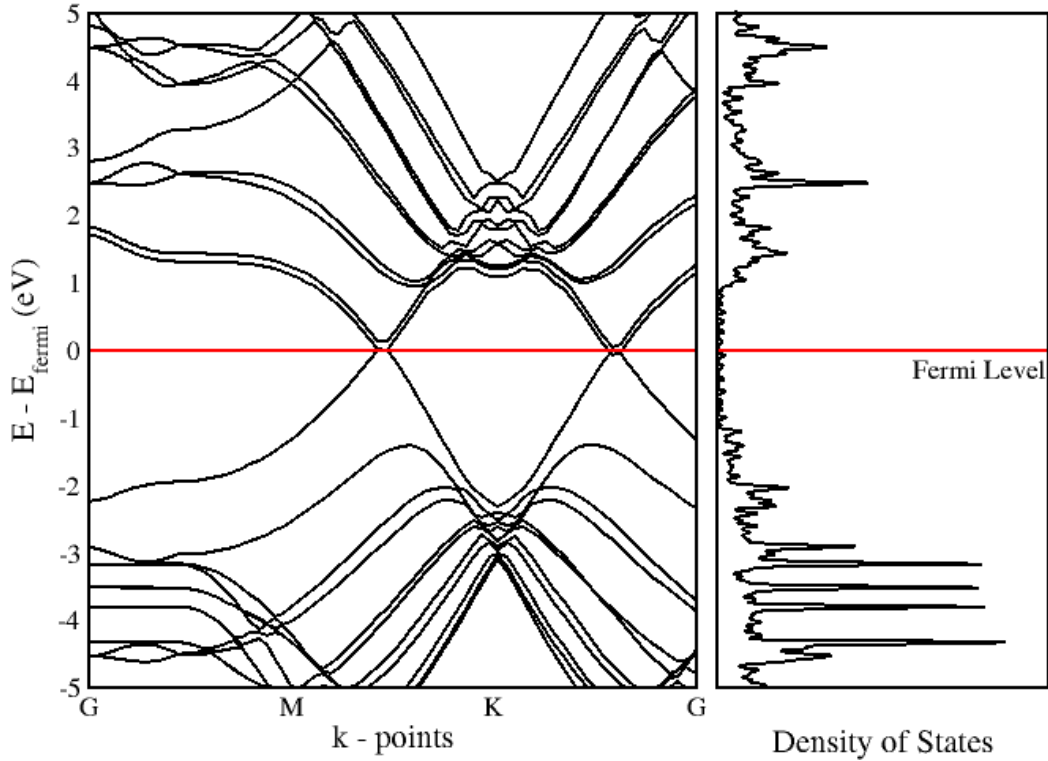
Επιπλέον υπολογίστηκε ο συντελεστής Seebeck για τον ημιαγωγίμο νανοσωλήνα (16,0) εμφανίζοντας μέγιστη τιμή για θερμοκρασία 300 K ίση με $+498 \mu\text{V}/\text{K}$ (p-τύπου ημιαγωγός) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05eV καθώς και $-502 \mu\text{V}/\text{K}$ (n-τύπου ημιαγωγός) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με $+0.05 \text{ eV}$. Η ελάχιστη τιμή για θερμοκρασία 440K είναι ίση με $+331 \mu\text{V}/\text{K}$ (p-τύπου ημιαγωγός) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και $-339 \mu\text{V}/\text{K}$ (n-τύπου ημιαγωγός) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με $+0.05 \text{ eV}$ όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί **Εικόνα 1.7.7.4**. Καθώς το χημικό δυναμικό κινείται μεταξύ των $[-1,-0.3]$ και $[0.4, 1] \text{ eV}$ η τιμή του συντελεστή Seebeck τείνει ασυμπτωτικά στο μηδέν παρουσιάζοντας μικρές διακυμάνσεις.



Εικόνα 1.7.7.4 Διάγραμμα του συντελεστή Seebeck για το νανοσωλήνα (16,0) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K.

1.7.8 Νανοσωλήνας (6,6)

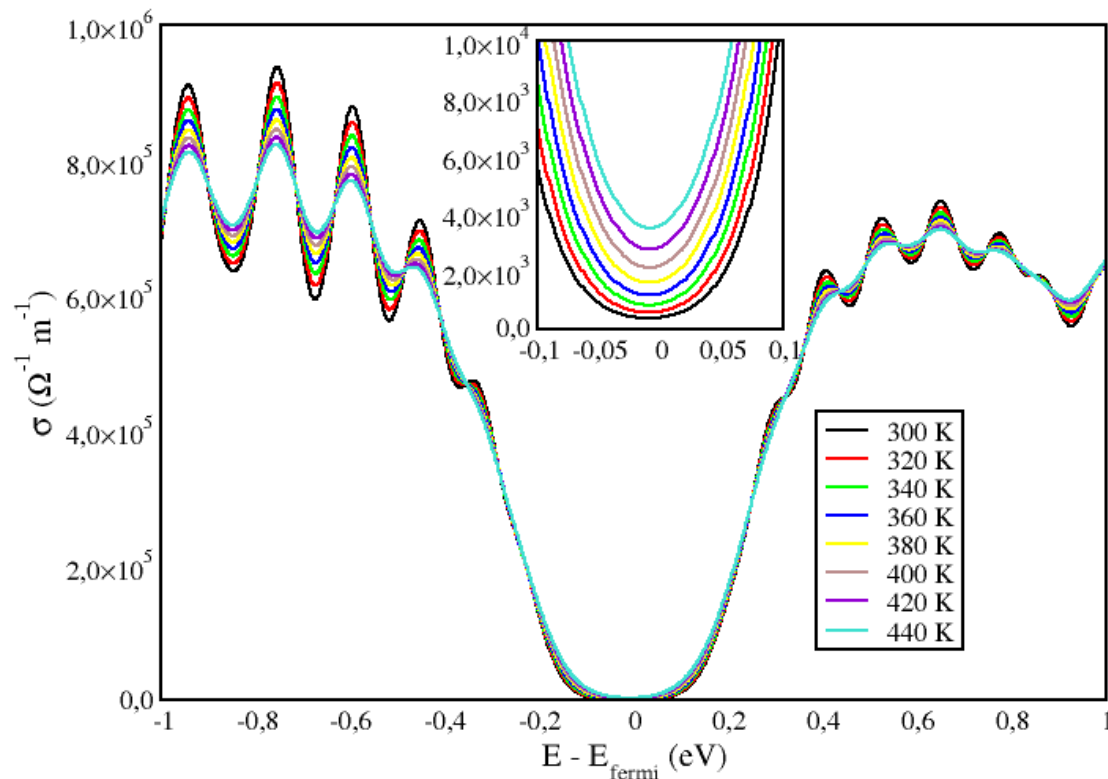
Αρχικά υπολογίστηκαν τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων και ενεργειακών ζωνών για το νανοσωλήνα τύπου armchair ($n = 6, m = 6$) με διάμετρο 8.170 \AA , αποτελούμενος από 24 άτομα. Βλέποντας το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών προκύπτει ότι ο συγκεκριμένος νανοσωλήνας εμφανίζει συμπεριφορά μετάλλου καθώς δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα στο επίπεδο της ενέργειας Fermi. Επιπλέον το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών επαληθεύει τον κανόνα $|m - n| = 3k$ ή 0 που ισχύει όταν ο νανοσωλήνας που μελετάμε έχει μεταλλική συμπεριφορά.



Εικόνα 1.7.8.1 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων για το μεταλλικού τύπου νανοσωλήνα (6,6).

Όσον αφορά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του μεταλλικού νανοσωλήνα (6,6) παρατηρείται ότι όταν το χημικό δυναμικό είναι κοντά στα -1eV παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή κοντά στα $9.4 \times 10^5 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ στους 300 K και όσο η θερμοκρασία αυξάνεται η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώνεται και τείνει προς τα $8.2 \times 10^5 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρούμε για την περιοχή με τιμή χημικού δυναμικού 1eV η μέγιστη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι $7.4 \times 10^5 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ όταν η θερμοκρασία είναι 440 K και με την μείωση της θερμοκρασίας η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται προς τα $7 \times 10^5 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.8.2**. Κοιτάζοντας σε μια πιο περιορισμένη περιοχή για το χημικό δυναμικό σε ένα εύρος -0.1 με 0.1 eV και πιο συγκεκριμένα στη τιμή του χημικού όταν αυτή είναι στο μηδέν παρατηρούμε ότι η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο η τιμή αυτή είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη σε σχέση με την τιμή που θα μπορούσαμε να έχουμε σε τιμές χημικού δυναμικού $[-1, -0.6]$ και $[0.6, 1]$. Πιο συγκεκριμένα η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στους 300 K είναι ίση με 421

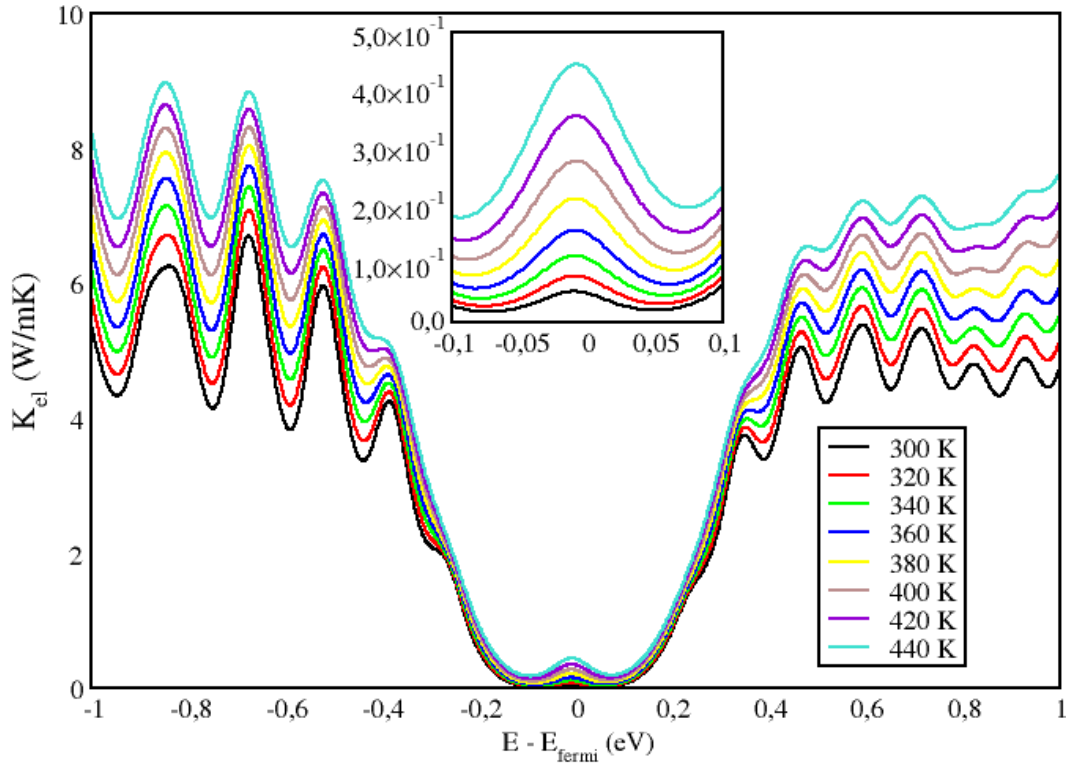
($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$), ενώ στους 440 K είναι περίπου ίση με 3600 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$), όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.8.2**.



Εικόνα 1.7.8.2 Διάγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το νανოსωλήνα (6,6) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

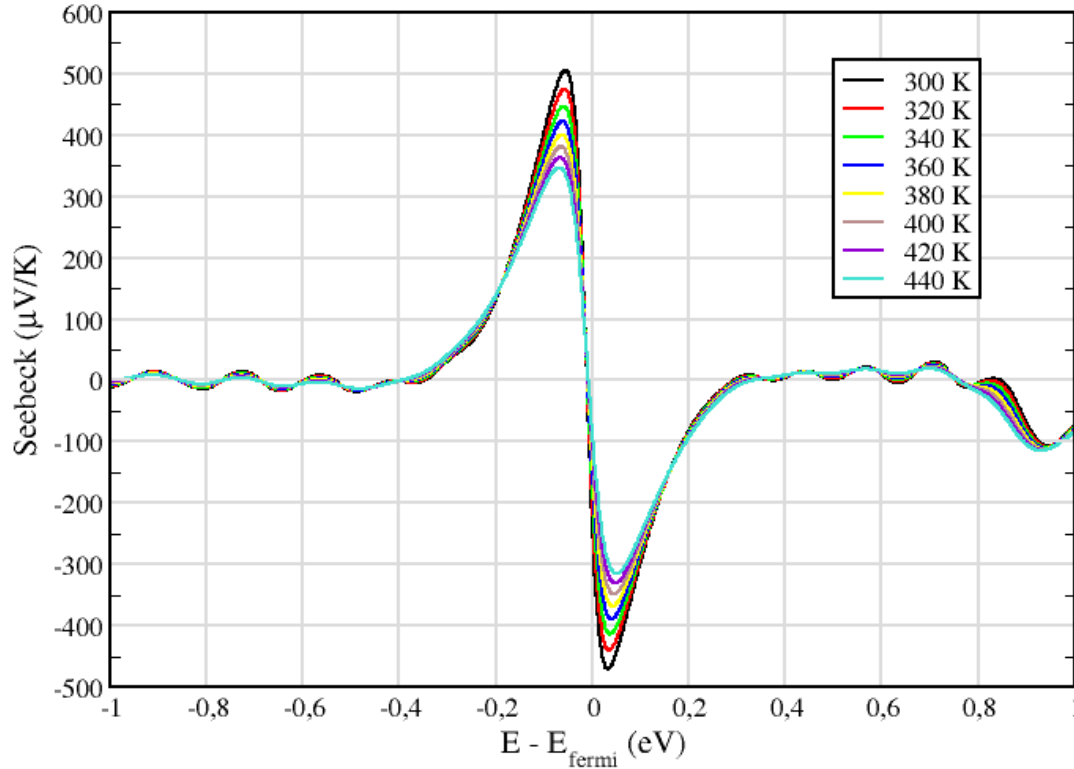
Στη συνέχεια υπολογίστηκε το κομμάτι της θερμικής αγωγιμότητας που αφορά την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για το μεταλλικό νανοςωλήνα άνθρακα (6,6) για την οποία παρατηρείται ότι παρουσιάζει μέγιστη τιμή όταν το χημικό δυναμικό είναι περίπου ίσο με -1 eV κοντά στα 9 W/(m K) και για θερμοκρασία 440 K. Για τους 300 K η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας κυμαίνεται κοντά στα 6.25 W/(m K) για την αντίστοιχη τιμή χημικού δυναμικού. Όσον αφορά τη περιοχή ενεργειών [0.4,1] ο νανοςωλήνας φαίνεται να επωφελείται περισσότερο σε σχέση με την περιοχή [-1,-0.4] καθώς η μέγιστη τιμή θερμικής αγωγιμότητας στους 440 K είναι 7.6 W/(m K), ενώ για το ίδιο χημικό δυναμικό η αντίστοιχη τιμή στους 300 K είναι 5.4 W/(m K). Στη συνέχεια κοιτάζοντας πιο προσεκτικά στην περιοχή όπου το χημικό δυναμικό είναι μηδέν παρατηρούμε μείωση της τιμής τη θερμικής αγωγιμότητας. Η μέγιστη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας για το καθαρό υλικό για το θερμοκρασιακό εύρος των 300 με 440 K

βλέποντας το παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ότι μπορεί να επιτευχθεί όταν η θερμοκρασία έχει τιμή 440 K και η τιμή αυτή για τη θερμική αγωγιμότητα βρίσκεται κοντά στα 0.45 W/(m K). Η ελάχιστη τιμή 0.05 W/(m K) λαμβάνεται για μηδενικό χημικό δυναμικό όταν η θερμοκρασία είναι ίση με 300K.



Εικόνα 1.7.8.3 Διάγραμμα θερμικής αγωγιμότητας από την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για το νανοσωλήνα (6,6) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της θερμικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

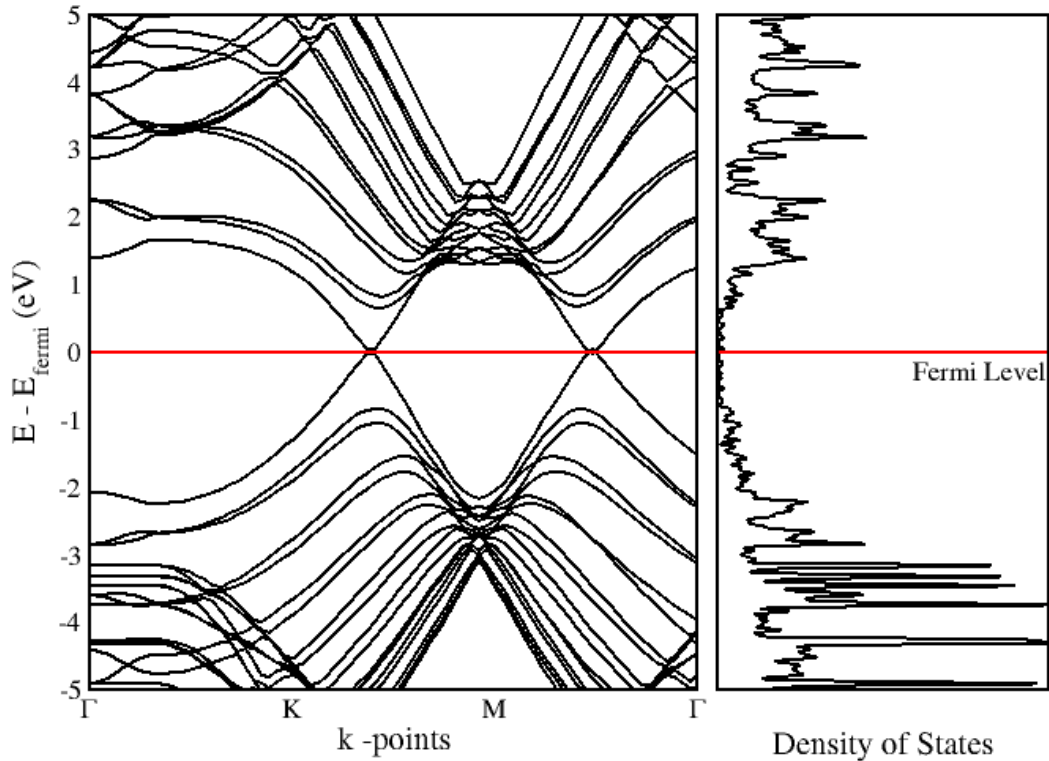
Επιπλέον υπολογίστηκε ο συντελεστής Seebeck για το μεταλλικό νανοσωλήνα (6,6) εμφανίζοντας μέγιστη τιμή για θερμοκρασία 300 K ίση με +508 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και -468 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με +0.05 eV και ελάχιστη τιμή για θερμοκρασία 440 K ίση με +344 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και -315 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με +0.05 eV όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί **Εικόνα 1.7.8.4**. Καθώς το χημικό δυναμικό κινείται μεταξύ του [-1,-0.4] και [0.4, 1] eV αντίστοιχα η τιμή του συντελεστή Seebeck παρουσιάζει διακυμάνσεις κοντά στο μηδέν.



Εικόνα 1.7.8.4 Διάγραμμα του συντελεστή Seebeck για το νανοσωλήνα (6,6) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K.

1.7.9 Νανοσωλήνας (9,9)

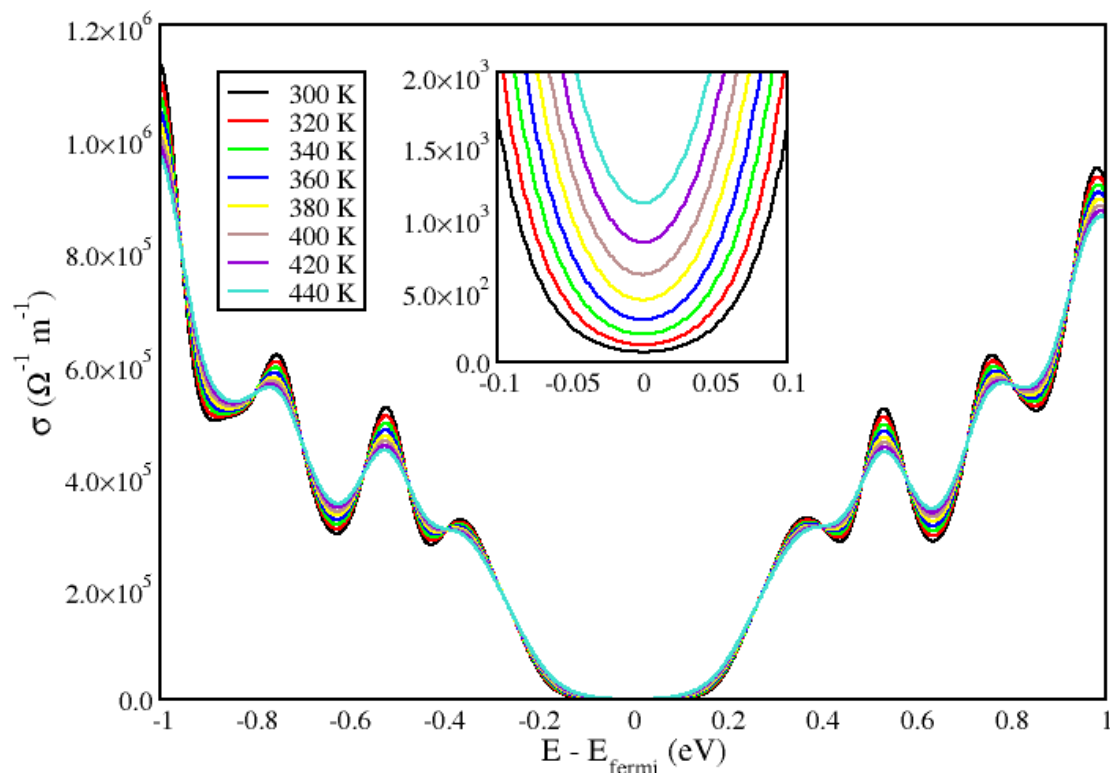
Αρχικά υπολογίστηκαν τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων και ενεργειακών ζωνών για το νανοσωλήνα τύπου armchair ($n = 9, m = 9$) με διάμετρο 12.212 Å και αποτελούμενος από 36 άτομα. Βλέποντας το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών προκύπτει ότι ο συγκεκριμένος νανοσωλήνας εμφανίζει συμπεριφορά μετάλλου καθώς δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα στο επίπεδο της ενέργειας Fermi. Επιπλέον το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών επαληθεύει τον κανόνα $|m - n| = 3k$ ή 0 που ισχύει όταν ο νανοσωλήνας που μελετάμε έχει μεταλλική συμπεριφορά.



Εικόνα 1.7.9.1 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων για το μεταλλικού τύπου νανοσωλήνα (9,9).

Όσον αφορά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του μεταλλικού νανοσωλήνα (9,9) παρατηρείται ότι όταν το χημικό δυναμικό είναι κοντά στα -1eV παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή κοντά στα 1.15×10^6 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) στους 300 K και όσο η θερμοκρασία αυξάνεται η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώνεται και τείνει προς τα 9.7×10^5 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$). Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρούμε για την περιοχή με τιμή χημικού δυναμικού 1eV όπου η μέγιστη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι 9.5×10^5 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) όταν η θερμοκρασία είναι 440 K και με την μείωση της θερμοκρασίας η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται προς τα 8.5×10^5 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.9.2**. Κοιτάζοντας σε μια πιο περιορισμένη περιοχή για το χημικό δυναμικό σε ένα εύρος -0.1 με 0.1 eV και πιο συγκεκριμένα στη τιμή του χημικού όταν αυτή είναι στο μηδέν παρατηρούμε ότι η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξάνεται με τη αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο η τιμή αυτή είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη σε σχέση με την τιμή που θα μπορούσαμε να έχουμε σε περίπτωση ενεργειακών διαφορών στα διαστήματα $[-1, -0.4]$ και $[0.4, 1]$. Πιο συγκεκριμένα η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στους

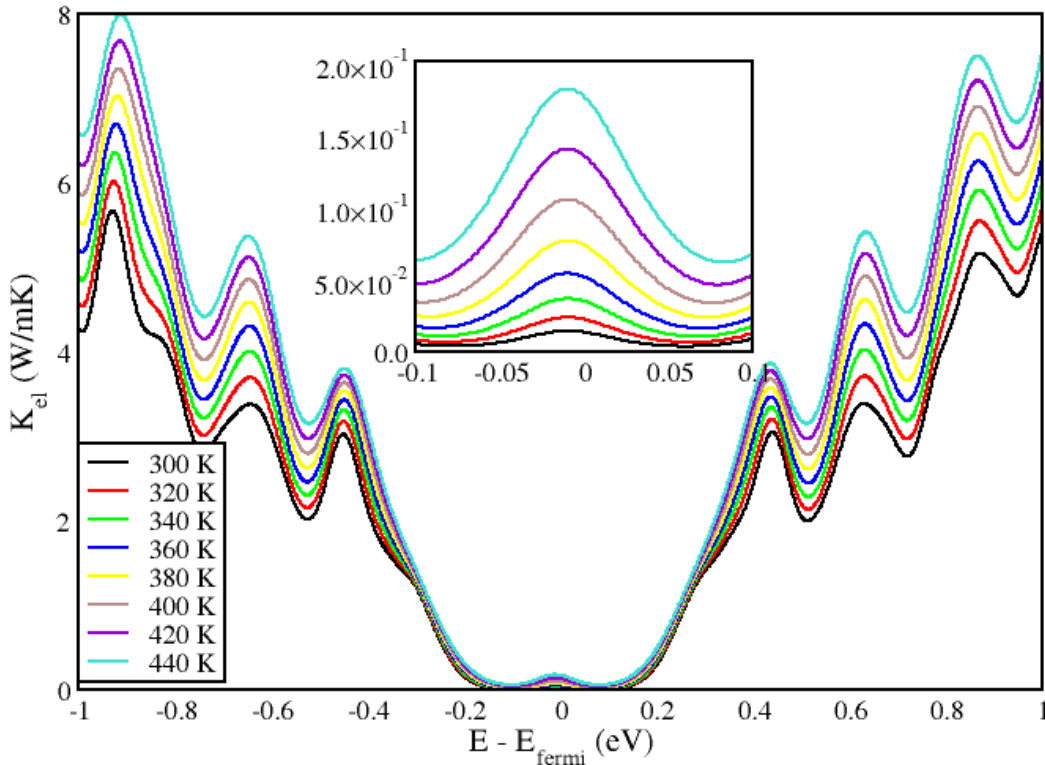
300 K είναι ίση με $71 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$, ενώ στους 440 K είναι περίπου ίση με $1100 \text{ } (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.9.2**.



Εικόνα 1.7.9.2 Διάγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το νανοσωλήνα (9,9) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

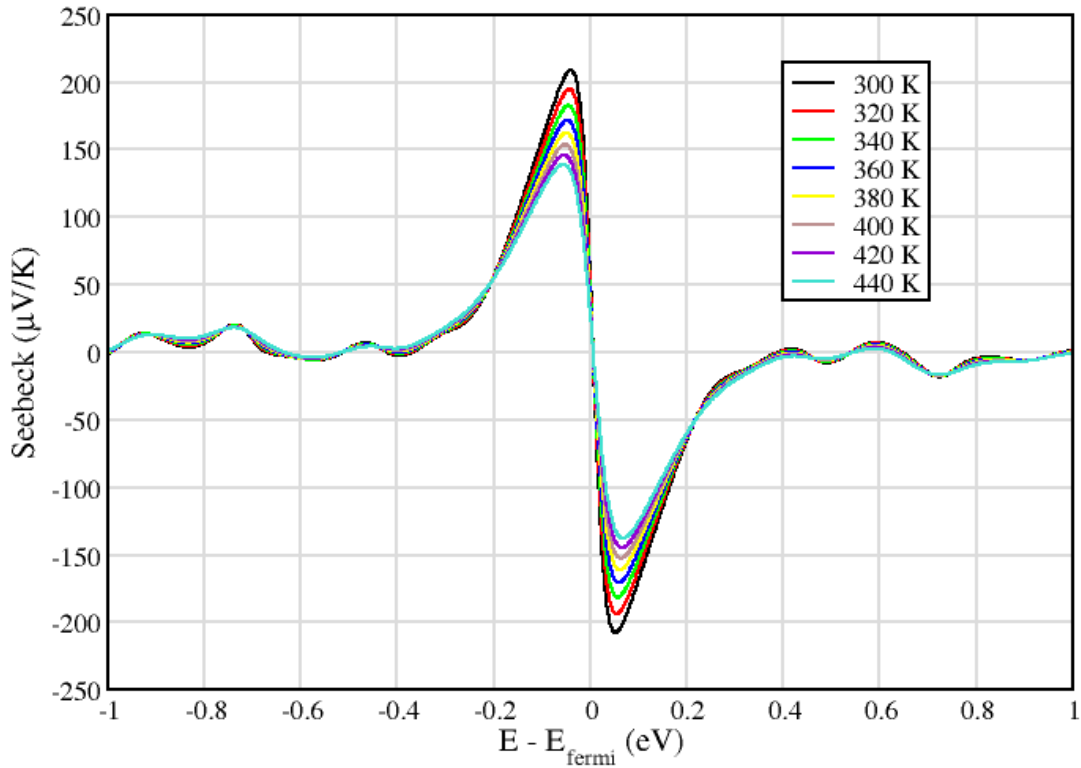
Στη συνέχεια υπολογίστηκε το κομμάτι της θερμικής αγωγιμότητας που αφορά την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για το μεταλλικό νανοσωλήνα άνθρακα (9,9) για την οποία παρατηρείται ότι παρουσιάζει μέγιστη τιμή όταν το χημικό δυναμικό είναι περίπου ίσο με -0.9 eV είναι κοντά στα $8 \text{ W}/(\text{m K})$ και για θερμοκρασία 440 K. Για τους 300 K η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας κυμαίνεται κοντά στα $5.7 \text{ W}/(\text{m K})$ για την αντίστοιχη τιμή χημικού δυναμικού. Όσον αφορά τη περιοχή ενεργειών $[0.4,1]$ ο νανοσωλήνας φαίνεται να επωφελείται περισσότερο σε σχέση με την περιοχή $[-1,-0.4]$ καθώς η μέγιστη τιμή θερμικής αγωγιμότητας στους 440 K είναι $7.5 \text{ W}/(\text{m K})$, ενώ για το ίδιο χημικό δυναμικό η αντίστοιχη τιμή στους 300 K είναι $5.16 \text{ W}/(\text{m K})$. Στη συνέχεια κοιτάζοντας πιο προσεκτικά στην περιοχή όπου το χημικό δυναμικό είναι μηδέν παρατηρούμε μείωση της τιμής τη θερμικής αγωγιμότητας. Η μέγιστη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας για το καθαρό υλικό για το θερμοκρασιακό εύρος των 300 με 440 K

βλέποντας το παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ότι μπορεί να επιτευχθεί όταν η θερμοκρασία έχει τιμή 440 K και η τιμή αυτή για τη θερμική αγωγιμότητα βρίσκεται κοντά στα 0.2 W/(m K). Η ελάχιστη τιμή 0.01 W/(m K) λαμβάνεται για μηδενικό χημικό δυναμικό όταν η θερμοκρασία είναι ίση με 300K (**Εικόνα 1.7.9.3**).



Εικόνα 1.7.9.3 Διάγραμμα θερμικής αγωγιμότητας από την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για το νανοσωλήνα (9,9) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της θερμικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

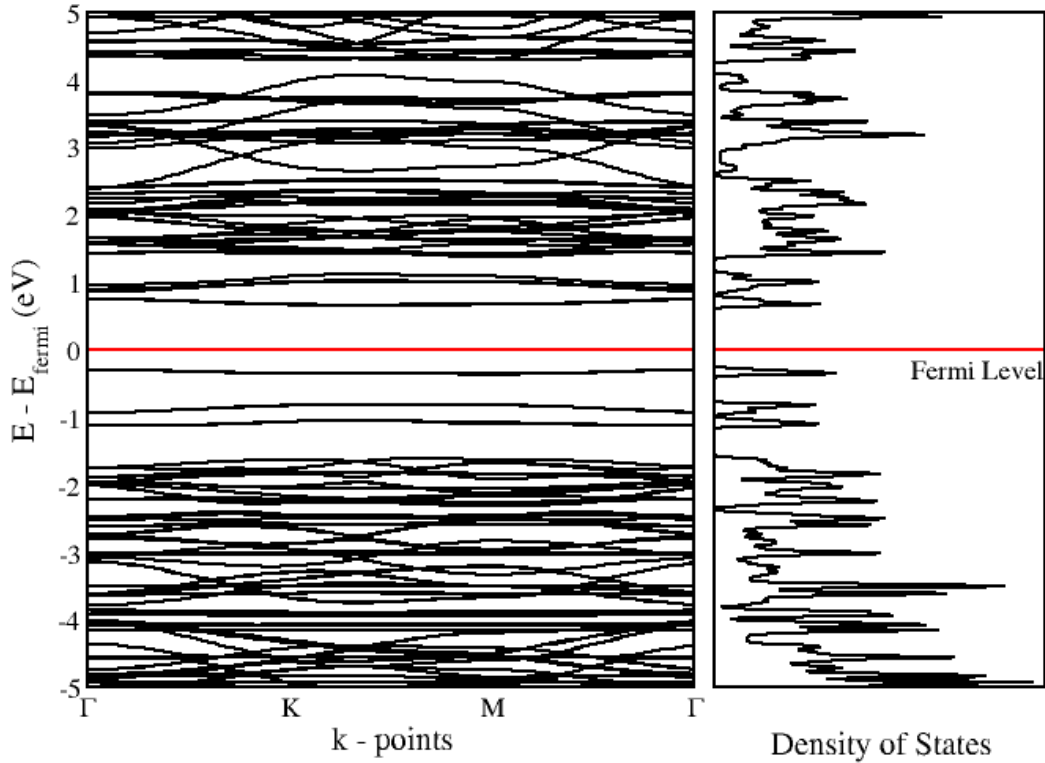
Επιπλέον υπολογίστηκε ο συντελεστής Seebeck για τον μεταλλικό νανοσωλήνα (9,9) εμφανίζοντας μέγιστη τιμή για θερμοκρασία 300K ίση με +209 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και -209 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με +0.05eV και ελάχιστη τιμή για θερμοκρασία 440K ίση με +137 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05eV καθώς και -137 $\mu\text{V/K}$ για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με +0.05eV όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί **Εικόνα 1.7.9.4**. Καθώς το χημικό δυναμικό κινείται μεταξύ του [-1,-0.4] και [0.4, 1] eV αντίστοιχα η τιμή του συντελεστή Seebeck παρουσιάζει διακυμάνσεις.



Εικόνα 1.7.9.4 Διάγραμμα του συντελεστή Seebeck για το νανοσωλήνα (9,9) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K.

1.7.10 Νανοσωλήνας (6,4)

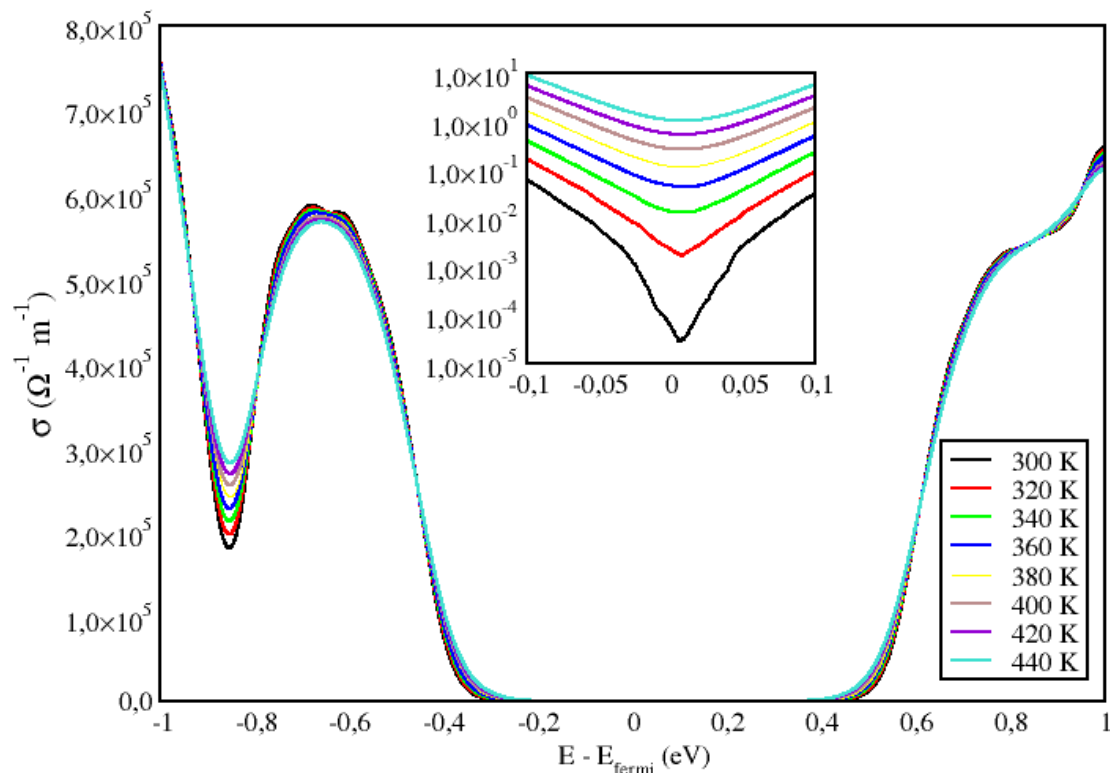
Αρχικά υπολογίστηκαν τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων και ενεργειακών ζωνών για το νανοσωλήνα τύπου chiral ($n = 6$, $m = 4$) με διάμετρο 6.8 Å και αποτελούμενος από 152 άτομα. Βλέποντας το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών προκύπτει ότι ο συγκεκριμένος νανοσωλήνας εμφανίζει συμπεριφορά ημιαγωγού καθώς υπάρχει ενεργειακό χάσμα στο επίπεδο της ενέργειας Fermi της τάξης των 0.9eV. Επιπλέον το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών επαληθεύει τον κανόνα $|m - n| = 3k + 1$ ή $3k + 2$ που ισχύει όταν ο νανοσωλήνας που μελετάμε έχει ημιαγωγική συμπεριφορά.



Εικόνα 1.7.10.1 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων για τον ημιαγώγιμο τύπου νανოსωλήνα (6,4).

Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγώγιμου νανοςωλήνα (6,4) παρατηρείται ότι όταν το χημικό δυναμικό είναι κοντά στα -0.7eV για την περιοχή με p-τύπου ντοπάρισμα παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή κοντά στα $5.9 \times 10^5 (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ στους 300 K και όσο η θερμοκρασία αυξάνεται η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώνεται και τείνει προς τα $5.65 \times 10^5 (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρούμε για την περιοχή με τιμή χημικού δυναμικού 1eV που αναφέρεται σε n-τύπου ντοπάρισμα και όπου η μέγιστη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι $6.6 \times 10^5 (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ όταν η θερμοκρασία είναι 440 K και με την μείωση της θερμοκρασίας η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται προς τα $6.3 \times 10^5 (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.10.2**. Κοιτάζοντας σε μια πιο περιορισμένη περιοχή για το χημικό δυναμικό σε ένα εύρος -0.1 με 0.1 eV και πιο συγκεκριμένα στη τιμή του χημικού δυναμικού όταν αυτή είναι στο μηδέν παρατηρούμε ότι η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξάνεται με τη αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο η τιμή αυτή είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη σε σχέση με την τιμή που θα μπορούσαμε να έχουμε σε περίπτωση που θα είχαμε ντοπάρει το υλικό μας. Πιο

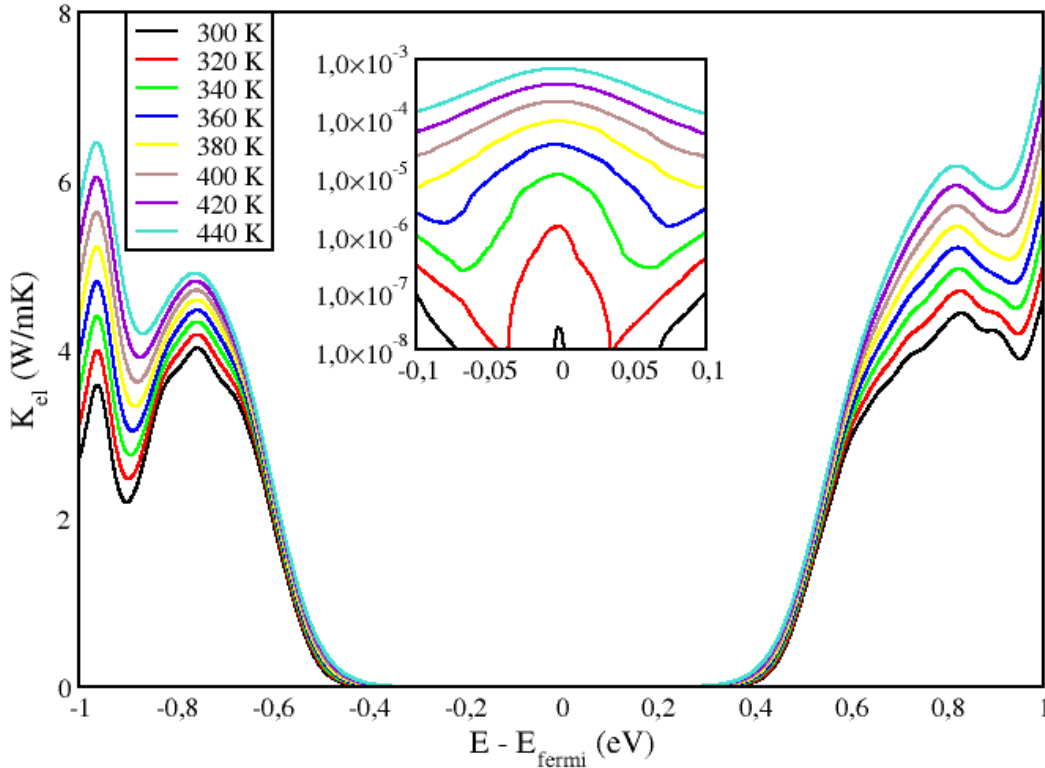
συγκεκριμένα η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στους 300 K είναι ίση με $4.1 \times 10^{-5} \text{ } (\Omega^{-1} \text{ m}^{-1})$, ενώ στους 440 K είναι περίπου ίση με $1.3 \text{ } (\Omega^{-1} \text{ m}^{-1})$, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7.10.2**.



Εικόνα 1.7.10.2 Διάγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το νανοσωλήνα (6,4) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε το κομμάτι της θερμικής αγωγιμότητας που αφορά την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για τον ημιαγωγίμο νανοσωλήνα άνθρακα (6,4) για την οποία παρατηρείται ότι παρουσιάζει μέγιστη τιμή όταν το χημικό δυναμικό είναι περίπου ίσο με -1 eV για την περιοχή που αντιπροσωπεύει p-τύπου ντοπάρισμα κοντά στα $6.45 \text{ W}/(\text{m K})$ και για θερμοκρασία 440K. Για τους 300K η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας κυμαίνεται κοντά στα $3.6 \text{ W}/(\text{m K})$ για την αντίστοιχη τιμή χημικού δυναμικού. Όσον αφορά την περιοχή n-τύπου ντοπάρισματος ο νανοσωλήνας φαίνεται να επωφελείται περισσότερο σε σχέση με τη p-τύπου περιοχή καθώς η μέγιστη τιμή θερμικής αγωγιμότητας στους 440 K είναι $7.3 \text{ W}/(\text{m K})$, ενώ για το ίδιο χημικό δυναμικό η αντίστοιχη τιμή στους 300 K είναι $4.62 \text{ W}/(\text{m K})$. Στη συνέχεια κοιτάζοντας πιο προσεκτικά στην περιοχή όπου το χημικό δυναμικό είναι μηδέν παρατηρούμε μείωση της τιμής τη θερμικής αγωγιμότητας. Η μέγιστη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας για το

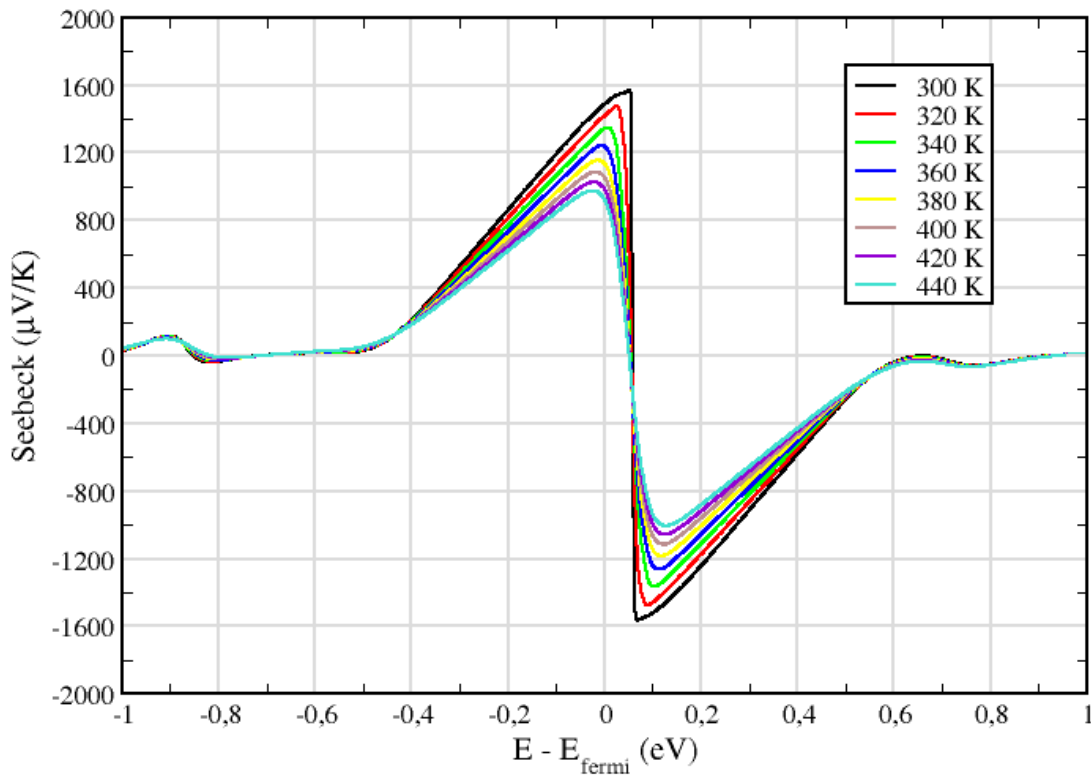
καθαρό υλικό για το θερμοκρασιακό εύρος των 300 με 440 K βλέποντας το παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ότι μπορεί να επιτευχθεί όταν η θερμοκρασία έχει τιμή 440 K και η τιμή αυτή για τη θερμική αγωγιμότητα βρίσκεται κοντά στα 7.5×10^{-4} W/(m K). Η ελάχιστη τιμή 2.5×10^{-8} W/(m K) λαμβάνεται για μηδενικό χημικό δυναμικό όταν η θερμοκρασία είναι ίση με 300 K.



Εικόνα 1.7.10.3 Διάγραμμα θερμικής αγωγιμότητας από την συνεισφορά των ηλεκτρονίων για το νανοσωλήνα (6,4) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση της θερμικής αγωγιμότητας στη περιοχή -0.1 με 0.1 eV.

Επιπλέον υπολογίστηκε ο συντελεστής Seebeck για τον ημιαγωγό νανοσωλήνα (6,4) εμφανίζοντας μέγιστη τιμή για θερμοκρασία 300 K ίση με $+1563 \mu\text{V/K}$ (για τον p-τύπου ημιαγωγό) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και $-1549 \mu\text{V/K}$ (για τον n-τύπου ημιαγωγό) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με $+0.05$ eV και ελάχιστη τιμή για θερμοκρασία 440 K ίση με $+965 \mu\text{V/K}$ (για τον p-τύπου ημιαγωγό) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με -0.05 eV καθώς και $-985 \mu\text{V/K}$ (για τον n-τύπου ημιαγωγό) για την τιμή χημικού δυναμικού ίση με $+0.05$ eV και ελάχιστη τιμή όπως φαίνεται στο διάγραμμα που

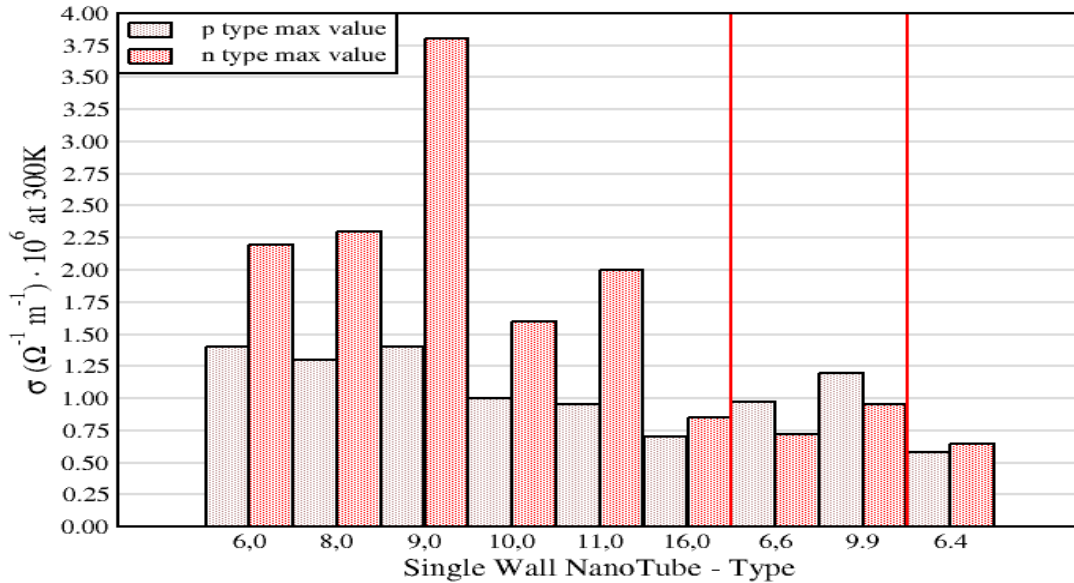
ακολουθεί **Εικόνα 1.7.10.4**. Καθώς το χημικό δυναμικό κινείται σε εύρη τιμών $[-1, -0.45]$ και $[+0.6, 1]$ eV αντίστοιχα η τιμή του συντελεστή Seebeck είναι κοντά στο μηδέν.



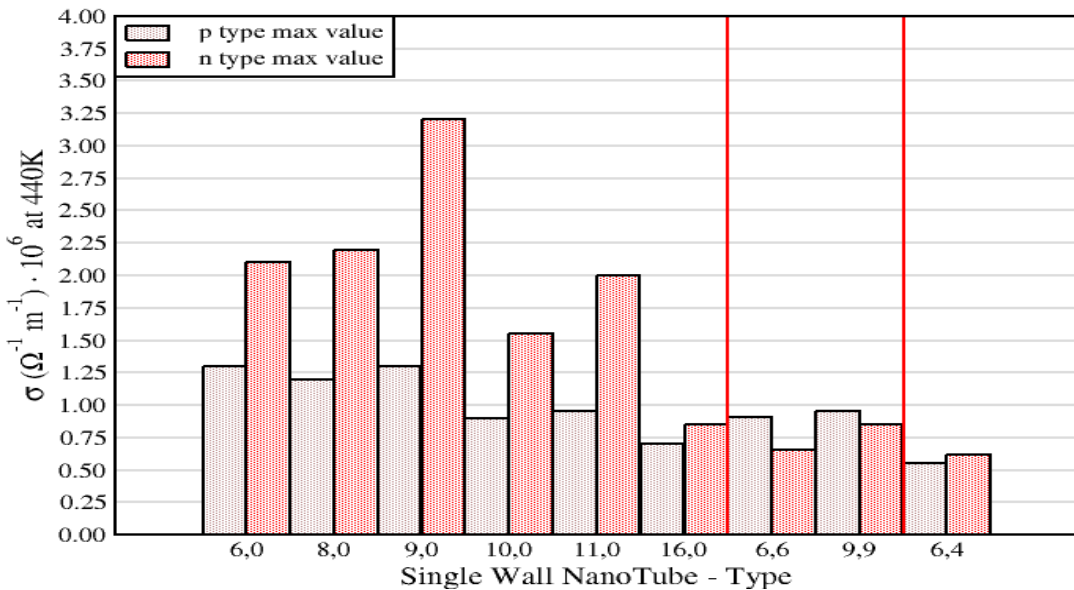
Εικόνα 1.7.10.4 Διάγραμμα του συντελεστή Seebeck για το νανοσωλήνα (6,4) για τιμές χημικού δυναμικού -1 με 1 eV και θερμοκρασιακό εύρος 300 με 440 K.

1.8 Συγκεντρωτικά διαγράμματα

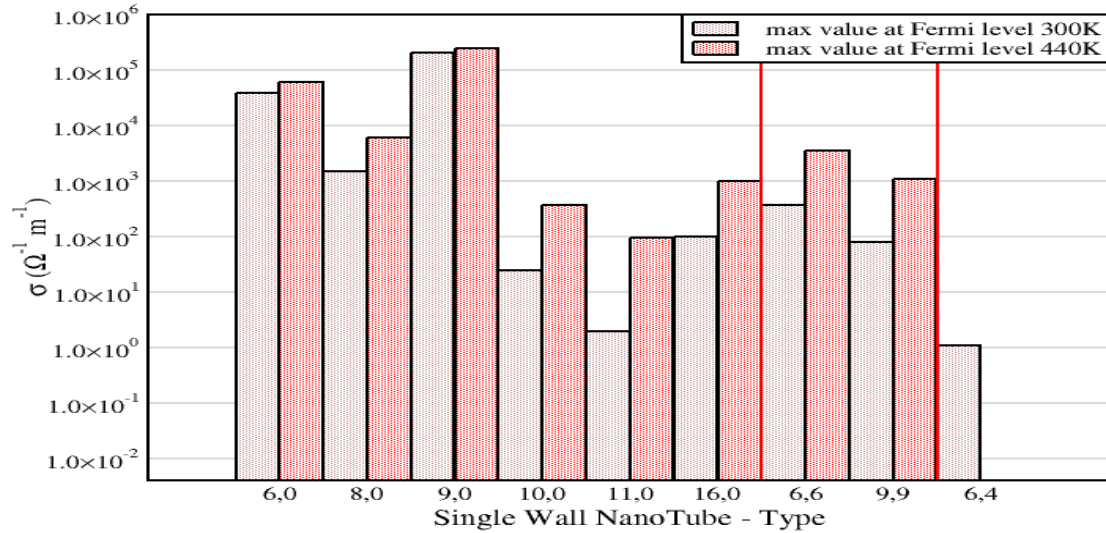
Στη συνέχεια παρουσιάζονται σε συγκεντρωτικά ιστογράμματα οι τιμές της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας καθώς και του συντελεστή Seebeck για τα παραπάνω συστήματα νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος. Στα διαγράμματα που παρουσιάζονται καταδεικνύονται οι μέγιστες τιμές των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων στη p-τύπου και n-τύπου περιοχή ντοπαρίσματος για τους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs) που μελετήθηκαν στο παρόν έργο καθώς και οι τιμές αυτών στο επίπεδο της ενέργειας Fermi που αναφέρονται στο καθαρό υλικό.



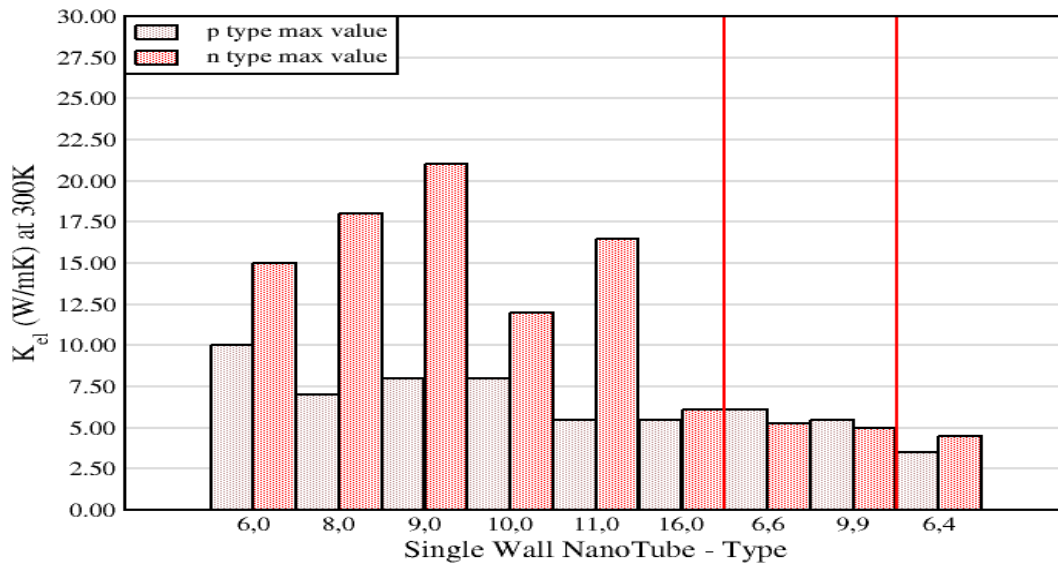
Εικόνα 1.8.1 Στο παραπάνω ιστόγραμμα εμφανίζονται οι μέγιστες τιμές για την ηλεκτρική αγωγιμότητα για όλους τους νανοσωλήνες που μελετήθηκαν στο εύρος χημικού δυναμικού -1 με +1 eV με p-τύπου και n-τύπου ντοπάρισμα αντίστοιχα. Αριστερά από την πρώτη κόκκινη γραμμή βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου zig-zag, ενώ δεξιά βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου armchair. Επιπλέον δεξιά από τη δεύτερη κόκκινη γραμμή βρίσκεται η τιμή για την ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγικού νανοσωλήνα τύπου chiral για θερμοκρασία των 300 βαθμών Kelvin. Ο χρόνος χαλάρωσης για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας θεωρήθηκε ίσος με 10^{-14} s.



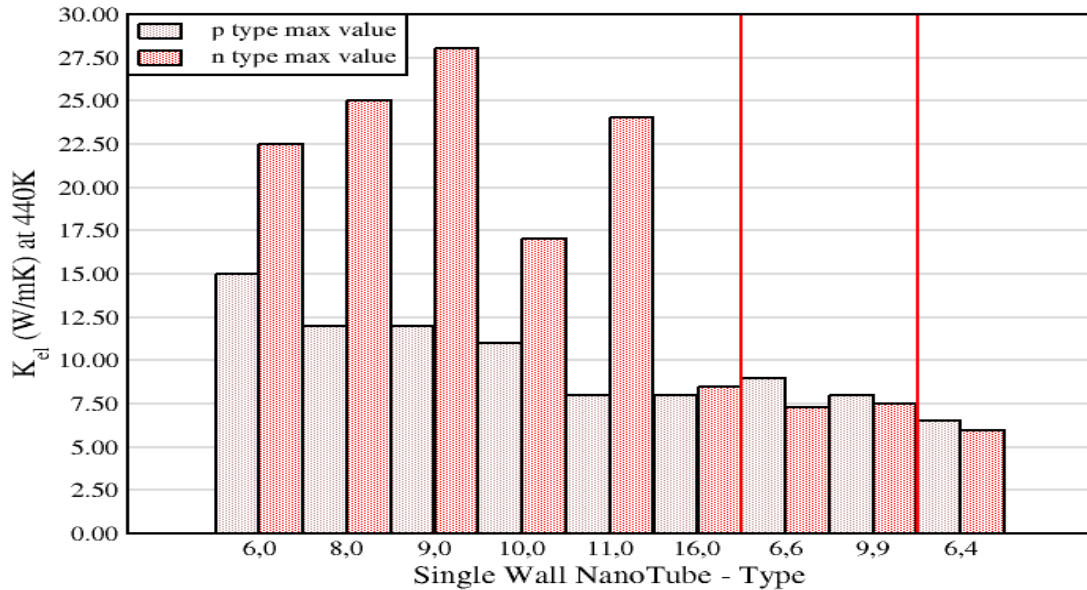
Εικόνα 1.8.2 Στο παραπάνω ιστόγραμμα εμφανίζονται οι μέγιστες τιμές για την ηλεκτρική αγωγιμότητα για όλους τους νανοσωλήνες που μελετήθηκαν στο εύρος χημικού δυναμικού -1 με +1 eV p-τύπου και n-τύπου ντοπάρισμα αντίστοιχα. Αριστερά από την πρώτη κόκκινη γραμμή βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου zig-zag, ενώ δεξιά βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου armchair. Επιπλέον δεξιά από τη δεύτερη κόκκινη γραμμή βρίσκεται η τιμή για την ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγικού νανοσωλήνα τύπου chiral για θερμοκρασία των 440 βαθμών Kelvin. Ο χρόνος χαλάρωσης για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας θεωρήθηκε ίσος με 10^{-14} s.



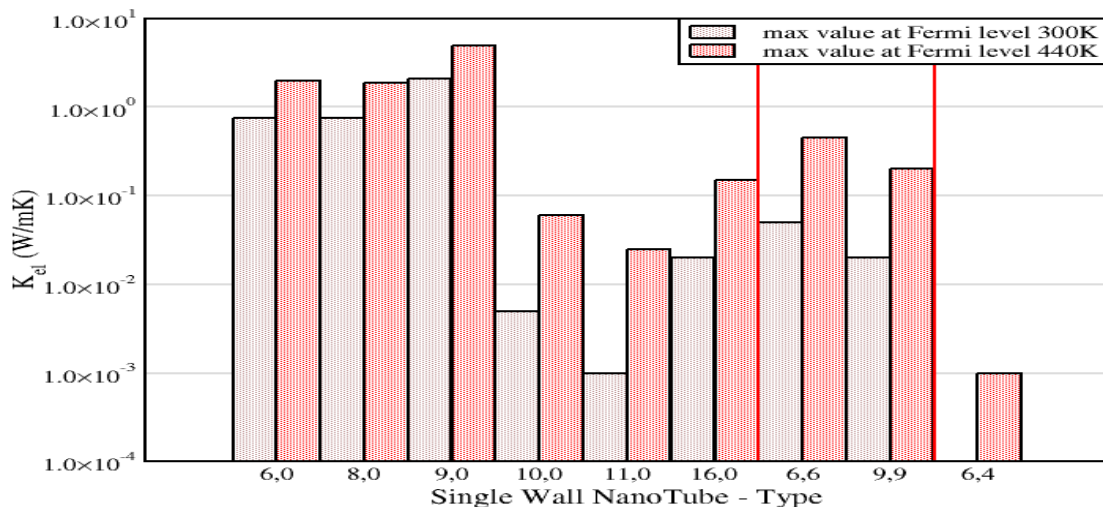
Εικόνα 1.8.3 Στο παραπάνω ιστόγραμμα εμφανίζονται οι μέγιστες τιμές για την ηλεκτρική αγωγιμότητα για όλους τους νανοσωλήνες που μελετήθηκαν για την τιμή όπου το χημικό δυναμικό είναι ίσο με μηδέν στις θερμοκρασίες των 300 και των 440 K. Αριστερά από την πρώτη κόκκινη γραμμή βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου zig-zag, ενώ δεξιά βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου armchair. Επιπλέον δεξιά από τη δεύτερη κόκκινη γραμμή βρίσκεται η τιμή για την ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγικού νανοσωλήνα τύπου chiral. Ο χρόνος χαλάρωσης για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας θεωρήθηκε ίσος με 10^{-14} s. Σημειώτεον για το νανοσωλήνα (6,4) η ηλεκτρική αγωγιμότητα για τους 440K είναι μικρότερη από το $10^{-4} \Omega^{-1}m^{-1}$.



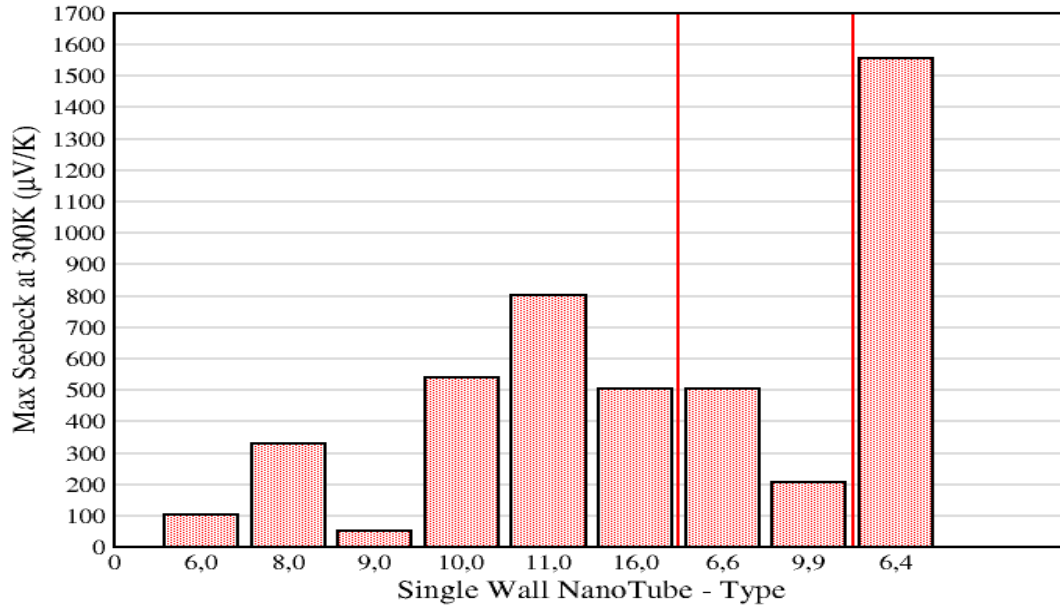
Εικόνα 1.8.4 Στο παραπάνω ιστόγραμμα εμφανίζονται οι μέγιστες τιμές για τη θερμική αγωγιμότητα από τη συνεισφορά των ηλεκτρονίων για όλους τους νανοσωλήνες που μελετήθηκαν στο εύρος χημικού δυναμικού -1 με +1 eV για p-τύπου και n-τύπου ντοπάρισμα αντίστοιχα. Αριστερά από την πρώτη κόκκινη γραμμή βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου zig-zag, ενώ δεξιά βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου armchair. Επιπλέον δεξιά από τη δεύτερη κόκκινη γραμμή βρίσκεται η τιμή του ημιαγωγικού νανοσωλήνα τύπου chiral για τη θερμοκρασία των 300 βαθμών Kelvin. Ο χρόνος χαλάρωσης για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας θεωρήθηκε ίσος με 10^{-14} s



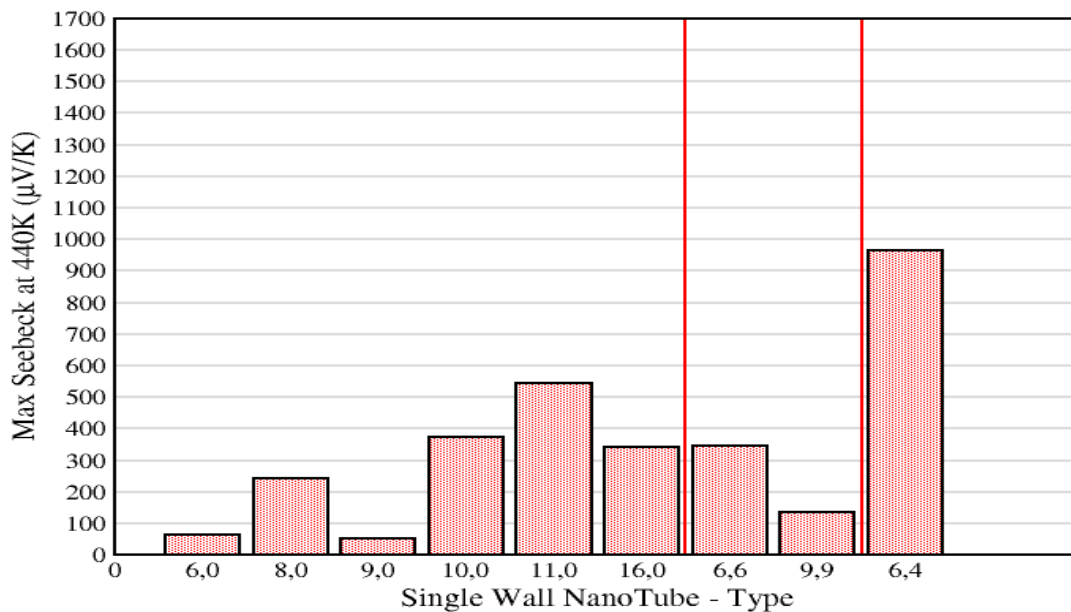
Εικόνα 1.8.5 Στο παραπάνω ιστόγραμμα εμφανίζονται οι μέγιστες τιμές για τη θερμική αγωγιμότητα από τη συνεισφορά των ηλεκτρονίων για όλους τους νανοσωλήνες που μελετήθηκαν στο εύρος χημικού δυναμικού -1 με +1 eV για p-τύπου και n-τύπου ντοπάρισμα αντίστοιχα. Αριστερά από την πρώτη κόκκινη γραμμή βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου zig-zag, ενώ δεξιά βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου armchair. Επιπλέον δεξιά από τη δεύτερη κόκκινη γραμμή βρίσκεται η τιμή του ημιαγωγικού νανοσωλήνα τύπου chiral για τη θερμοκρασία των 440 βαθμών Kelvin. Ο χρόνος χαλάρωσης για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας θεωρήθηκε ίσος με 10^{-14} s.



Εικόνα 1.8.6 Στο παραπάνω ιστόγραμμα εμφανίζονται οι μέγιστες τιμές για τη θερμική αγωγιμότητα από τη συνεισφορά των ηλεκτρονίων για όλους τους νανοσωλήνες που μελετήθηκαν για τη τιμή όπου το χημικό δυναμικό είναι ίσο με μηδέν στις θερμοκρασίες των 300 και των 440 K. Αριστερά από την πρώτη κόκκινη γραμμή βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου zig-zag, ενώ δεξιά βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου armchair. Επιπλέον δεξιά από τη δεύτερη κόκκινη γραμμή βρίσκεται η τιμή για τη θερμική αγωγιμότητα του ημιαγωγικού νανοσωλήνα τύπου chiral. Η τιμή ηλεκτρονιακής θερμικής αγωγιμότητας είναι της τάξης του 10^{-8} (W/m K) στους 440K. Ο χρόνος χαλάρωσης για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας θεωρήθηκε ίσος με 10^{-14} s.



Εικόνα 1.8.7 Στο παραπάνω ιστόγραμμα εμφανίζονται οι μέγιστες τιμές του συντελεστή Seebeck για όλους του νανοσωλήνες που μελετήθηκαν σε θερμοκρασία 300K. Η αριστερά από την πρώτη κόκκινη γραμμή βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου zig-zag, ενώ δεξιά βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου armchair. Επιπλέον δεξιά από τη δεύτερη κόκκινη γραμμή βρίσκεται η τιμή του συντελεστή Seebeck για ημιαγωγίμου νανοσωλήνα τύπου chiral.



Εικόνα 1.8.8 Στο παραπάνω ιστόγραμμα εμφανίζονται οι μέγιστες τιμές του συντελεστή Seebeck για όλους του νανοσωλήνες που μελετήθηκαν σε θερμοκρασία 440K. Η αριστερά από την πρώτη κόκκινη γραμμή βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου zig-zag, ενώ δεξιά βρίσκονται οι νανοσωλήνες τύπου armchair. Επιπλέον δεξιά από τη δεύτερη κόκκινη γραμμή βρίσκεται η τιμή του συντελεστή Seebeck για ημιαγωγίμου νανοσωλήνα τύπου chiral.

1.9 Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί με σκοπό τη μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής των αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα όπως το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (Single Wall Carbon Nano-Tubes-SWCNTs) που παρουσιάζουν τεχνολογικό ενδιαφέρον σε θερμοηλεκτρικές εφαρμογές. Μελετήθηκαν η πυκνότητα καταστάσεων και η δομή των ενεργειακών ζωνών με στόχο την περιγραφή της μεταλλικής ή ημιαγωγικής συμπεριφοράς του κάθε συστήματος με χρήση θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας (DFT). Οι παραπάνω υπολογισμοί σε συνδυασμό με την κλασική θεωρία μεταφοράς Boltzmann κατέστησαν δυνατή τη μελέτη μεταφορικών ιδιοτήτων ηλεκτρονίων με κύριο τον συντελεστή Seebeck αλλά και για τη θερμική και ηλεκτρική τους αγωγιμότητα.

Στην αρχή της εργασίας έγινε μελέτη των θερμοηλεκτρικών συντελεστών του γραφενίου και πιο συγκεκριμένα υπολογίστηκε η τιμή του συντελεστή Seebeck στα 193 $\mu\text{V/K}$ που βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τη βιβλιογραφική που βρέθηκε ότι είναι κοντά στα 150 $\mu\text{V/K}$ [36].

Στη συνέχεια μακροσκελείς προσομοιώσεις DFT συνεπικουρούμενες από επιλύσεις της Boltzmann Transport Equation έλαβαν επίσης χώρα για τη μελέτη νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT) και των θερμοηλεκτρικών τους ιδιοτήτων. Πέραν του συντελεστή Seebeck παρουσιάζονται επίσης σε διάφορες θερμοκρασίες και για διαφορετικές τιμές χημικού δυναμικού οι τιμές της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Από τα συγκεντρωτικά διαγράμματα για την ηλεκτρική αγωγιμότητα οι νανοσωλήνες τύπου Zig-Zag έχουν μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σχέση με τους νανοσωλήνες τύπου Armchair και Chiral με τη μέγιστη τιμή να παρουσιάζει ο μεταλλικός νανοσωλήνας (9,0) τόσο στους 300 K όσο και τους 440 K καθώς και στο επίπεδο της ενέργειας Fermi. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και για τη θερμική αγωγιμότητα που αφορά στην συνεισφορά των ηλεκτρονίων και αξίζει να σημειωθεί ότι ο ημιαγωγικός νανοσωλήνας τύπου chiral εμφανίζει τιμή ηλεκτρονιακής θερμικής αγωγιμότητας της τάξης του 10^{-8} (W/m K) που θεωρητικά έχει προοπτικές να έχει αυξημένη τιμή στο συντελεστή θερμοηλεκτρικής απόδοσης ZT σε σχέση με τους υπόλοιπους νανοσωλήνες. Εξετάζοντας τα διαγράμματα του συντελεστή Seebeck βλέπουμε πως οι

μεταλλικοί νανοσωλήνες έχουν αρκετά χαμηλές τιμές στην περιοχή τιμών 100-200 $\mu\text{V}/\text{K}$ με εξαίρεση τον τύπου Armchair νανοσωλήνα (6,6) που έχει τιμή για τον συντελεστή Seebeck κοντά στα 500 $\mu\text{V}/\text{K}$ που είναι αρκετά κοντά σε σχέση με τους ημιαγωγίμους νανοσωλήνες στους 300 K με το αντίστοιχο φαινόμενο να παρατηρείται και στους 440 K. Επίσης για το εύρος θερμοκρασιών 300 K - 440 K οι ημιαγωγίμοι νανοσωλήνες παρουσιάζουν τιμές του συντελεστή Seebeck σε εύρος 500-1600 $\mu\text{V}/\text{K}$ (το 1600 $\mu\text{V}/\text{K}$ ελήφθηκε για τον chiral (6.4) νανοσωλήνα) που είναι σημαντικά υψηλότερες σε σχέση με τους μεταλλικούς κάτι που τους καθιστά υποψήφιους για θερμοηλεκτρικές εφαρμογές.

Παράρτημα

Στο παράρτημα που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα αρχείο εισαγωγής SCF υπολογισμού για το μεταλλικό νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος (6,6).

```
&CONTROL
  calculation = "scf"
  forc_conv_thr = 1.0e-04
  etot_conv_thr = 1.0e-05
  pseudo_dir = "/opt/quantum_espresso/qe-6.6/pseudo"
  prefix = BoltzTraP
  outdir = "/StorageHDD/QE_SIMS/SWNT66"
!  tstress = .TRUE.
!  verbosity = "high"
/

&SYSTEM
  ecutrho = 600
  ecutwfc = 60
  ibrav = 0
  nat = 24
  ntyp = 1
  occupations = "smearing"
  smearing = "gaussian"
  degauss = 0.002
  input_dft = "PBE"
/

&ELECTRONS
  conv_thr = 1.d-8
  diagonalization = "david"
  electron_maxstep = 200
  mixing_beta = 0.7
  startingpot = "atomic"
  startingwfc = "atomic+random"
/

CELL_PARAMETERS {angstrom}
11.51730 0.00000 0.00000
-5.75865 9.97427 0.00000
-0.00000 -0.00000 2.46200

&ELECTRONS
  conv_thr = 1.d-8
  diagonalization = "david"
  electron_maxstep = 200
  mixing_beta = 0.7
  startingpot = "atomic"
  startingwfc = "atomic+random"
/

CELL_PARAMETERS {angstrom}
11.51730 0.00000 0.00000
-5.75865 9.97427 0.00000
-0.00000 -0.00000 2.46200

K_POINTS {automatic}
4 4 10 0 0 0

ATOMIC_SPECIES
C 12.01070 C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF

ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
C 6.96451 4.98714 0.00000
C 6.71747 6.38653 0.00000
C 6.41744 7.02987 1.23100
C 5.50354 8.11806 1.23100
C 4.92192 8.52501 0.00000
C 3.58649 9.01076 0.00000
C 2.87932 9.07260 1.23100
C 1.47997 8.82524 1.23100
C 0.83673 8.52501 0.00000
C -0.25165 7.61137 0.00000
C -0.65879 7.02987 1.23100
C -1.14424 5.69431 1.23100
C -1.20586 4.98714 0.00000
C -0.95882 3.58775 0.00000
C -0.65879 2.94441 1.23100
C 0.25511 1.85621 1.23100
C 0.83673 1.44926 0.00000
C 2.17216 0.96351 0.00000
C 2.87932 0.90167 1.23100
C 4.27868 1.14904 1.23100
C 4.92192 1.44926 0.00000
C 6.01030 2.36291 0.00000
C 6.41744 2.94441 1.23100
C 6.90289 4.27996 1.23100
```

Βιβλιογραφία

1. Zebarjardi, M., et al., *Perspectives on Thermoelectrics: From Fundamentals to Device Applications*. Energy Environmetal Science, 2012. **5**(1): p. 5147-5162.
2. Seebeck, T., *Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz*. Annalen der Physik, 1823. **82**(3): p. 265-373.
3. Kasap, S.O., *Principles of electronic materials and devices*. 2002: McGraw-Hill.
4. *Thermoelectrics*. Univercity of Oslo, Department of Physics, 2013.
5. Karamitaheri, H., *Thermal and Thermoelectric Properties of Nanostructures*, in *School of Electrical Engineering and Informatics*. 2013, Wien Univercity.
6. Nolas, G., J. Sharp, and H. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*. 2001: Springer.
7. Sattler, K.D., *Carbon nanomaterials sourcebook. Graphene, fullerenes, nanotubes, and nanodiamonds* 2016: CRC Press.
8. Sebastien, W.W., et al., *Targeted delivery of amphotericin b to cells by using functionalized carbon nanotubes*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(39): p. 6358-6362.
9. Karam, Z., et al., *Development of Surface-Engineered Tape-Casting Method for Fabricating Freestanding Carbon Nanotube Sheets Containing Fe₂ O₃ Nanoparticles for Flexible Batteries*. Advanced Engineering Materials., 2018. **20**(6): p. 1701019.
10. de las Casas, C. and W. Li, *A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material*. Journal of Power Sources, 2012. **208**: p. 74-85.
11. Volder, M.F.L., et al., *Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications*. Science, 2013. **339**(6119): p. 535-539.
12. Guldi, D.M., et al., *Single-Wall Carbon Nanotubes as Integrative Building Blocks for Solar-Energy Conversion*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **117**(13): p. 2015-2018.
13. T. Hung, N., A. R. T. Nugraha, and R. Saito, *Thermoelectric Properties of Carbon Nanotubes*. Energies, 2019. **12**(23): p. 4561.
14. Merkoç, A., et al., *New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2005. **24**(9): p. 826-838.
15. Chen, J.H., et al., *Diffusive Charge Transport in Graphene on SiO₂*. Solid State Communications, 2009. **149**(27-28): p. 1080-1086.
16. Saito, R., G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. 1998, London, UK: Imperial College Press. 272.
17. Μιάρης, Α., *Μελέτη ιδιοτήτων εκπομπής πεδίου τρισδιάστατων καθόδων οξειδίου του γραφενίου*, in *Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών*. 2014, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα.
18. Samsonidze, G.G. and *Photophysics of Carbon Nanotubes*. 2006, MIT: USA.
19. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. 864-871.
20. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. 1133-1138.
21. Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur quantentheorie der molekeln*. Annalen der Physik, 1927. **389**(20): p. 457-484.

22. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
23. Madsen, G.K.H. and J.S. David, *BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities*. Computer Physics Communications, 2006. **175**(1): p. 67-71.
24. Sakurai, J.J. and J. Napolitano, *Modern Quantum Mechanics*. 2011: Addison - Wesley.
25. Kittel, C. and P. McEuen, *Introduction to Solid State Physics*. 2005: Wiley & Sons.
26. Fermi, E., *Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico*. Rend. Lincei, 1926. **3**: p. 145-149.
27. Dirac, P.A.M., *On the Theory of Quantum Mechanics*. Proc. R. Soc. Lond. A, 1926. **112**(762): p. 661-677.
28. Heinz, P., *First principles study of thermoelectric properties of Zinc-Oxide Nanowires*. 2010, Texas State University-San Marcos, San Marcos, Texas.
29. Snyder, G. and E. Toberer, *Complex thermoelectric materials*. Nature Materials, 2008. **7**: p. 105-114.
30. Wang, X. and Z.M. Wang, *Nanoscale Thermoelectrics. Thermoelectrics Handbook*. 2014: Springer.
31. Giannozzi, P., et al., *Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2017. **29**(46): p. 465901.
32. Giannozzi, P., et al., *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(39): p. 395502.
33. Giannozzi, P., et al., *Quantum ESPRESSO toward the exascale*. The Journal of Chemical Physics, 2020. **152**(15): p. 154105.
34. Balandin, A.A., *Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials*. Nature Materials, 2011. **10**: p. 569–581.
35. Nika, D.L. and A.A. Balandin, *Two-dimensional phonon transport in graphene*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2012. **24**(23): p. 233203.
36. Twombly, C., *A study of thermoelectric properties of graphene materials*, MSc. Thesis, Physics Dept. Colorado School of Mines. 2015.