

Термоэлектродвижущая сила углеродных нанотрубок

© А.В. Мавринский[¶], Е.М. Байтингер

Челябинский государственный педагогический университет,
454080 Челябинск, Россия

(Получена 12 декабря 2007 г. Принята к печати 21 мая 2008 г.)

Представлены результаты расчетов температурной зависимости коэффициента термоэдс графита и полуметаллических углеродных нанотрубок с учетом цилиндричности их надатомного строения. Используются уравнение Больцмана и π -электронная модель полуметаллических углеродных нанотрубок. Основными параметрами расчета являлись: концентрация электронов, энергия Ферми и энергия локального уровня, обусловленного цилиндричностью углеродных нанотрубок. Результаты расчетов сопоставляются с известными экспериментальными данными.

PACS: 72.15.Jf, 73.63.Fg

1. Введение

Углеродные нанотрубки, впервые синтезированные Ижимой в 1991 году [1], относятся к классу графитоподобных материалов. Имеется ряд уникальных свойств, которые унаследовали нанотрубки от графита, — высокая термическая стойкость, низкий коэффициент термического расширения и др. Однако особое каркасное строение цилиндрической формы придает нанотрубкам свойства, часто существенно отличающие их от графита. В первую очередь это относится к электронным свойствам. В зависимости от способа скручивания образующего нанотрубку графитового слоя (графенового листа) в цилиндр она может быть либо полуметаллом (как графит), либо полупроводником [2]. В этом случае величина щели между валентной зоной и зоной свободных состояний определяется геометрическими параметрами нанотрубки: диаметром и хиральностью [2].

Известно, что электрофизические свойства углеродных нанотрубок (например, электрическое сопротивление ρ и термоэлектродвижущая сила α) весьма чувствительны к составу газовой среды, окружающей нанотрубку [3,4]. На этой особенности углеродных нанотрубок основаны разрабатываемые химические сенсоры газов [5].

Как показано в [6], углеродные нанотрубки вполне могут быть подходящим материалом для создания эффективных термоэлектрических преобразователей. Данная статья представляет развитие этого научного направления. Она состоит из краткого описания зонного строения нанотрубок в сопоставлении с аналогичным зонным строением графитового слоя, описания метода расчетов коэффициента термоэлектродвижущей силы графита и нанотрубок, сопоставления результатов с экспериментом и обсуждения.

2. Электронное строение графенового листа

Для описания термоэлектрических характеристик углеродных нанотрубок необходимо знание электронного

строения образующего их монослоя графита, часто называемого графеновым листом. Зонная структура монослоя относительно проста [7]. Графеновый лист является двумерным полуметаллом: валентная зона и зона проводимости π -электронов соприкасаются. При наличии соседних графитовых слоев (в случае объемного образца) происходит небольшое перекрытие энергетических зон, так что равновесная концентрация свободных π -электронов (и дырок) при комнатной температуре составляет незначительную величину, $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Высокая электропроводность графита обусловлена исключительно высокой подвижностью электронов и дырок вдоль слоя. Нестандартным (линейным) является закон слоевой дисперсии π -электронов вблизи краев зон (см., например, [8]):

$$E = E_0 \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_0 b \chi, \quad (1)$$

где E — энергия π -электронов, E_0 — энергия в одном из углов гексагональной зоны Бриллюэна при квазиимпульсе k_0 , $b = 0.246 \text{ нм}$ — параметр элементарной гексагональной ячейки графенового листа, γ_0 — энергетический параметр слоевого взаимодействия π -электронов (в полупирическом методе сильной связи), $\chi = k - k_0$ — волновое число π -электронов. Знаки (\pm) означают, что π -зоны зеркальны в небольшой окрестности точки их касания.

С учетом (1) плотность состояний определяется как (графически представлена на вставке к рис. 1)

$$N(E) = B |E|, \quad (2)$$

где

$$B = \frac{16}{3\pi\gamma_0^2 b^2 c}. \quad (3)$$

Коэффициент пропорциональности B линейной зависимости плотности состояний π -электронов от энергии $N(E)$, как видно из формулы (3), определяется еще и параметром c — периодом элементарной ячейки в перпендикулярном слою направлении. Для идеального кристалла графита $c = 0.67 \text{ нм}$. Введение этого параметра в (2) обусловлено необходимостью сравнивать расчеты с экспериментальными результатами, получаемыми

[¶] E-mail: mavrinsky@gmail.com

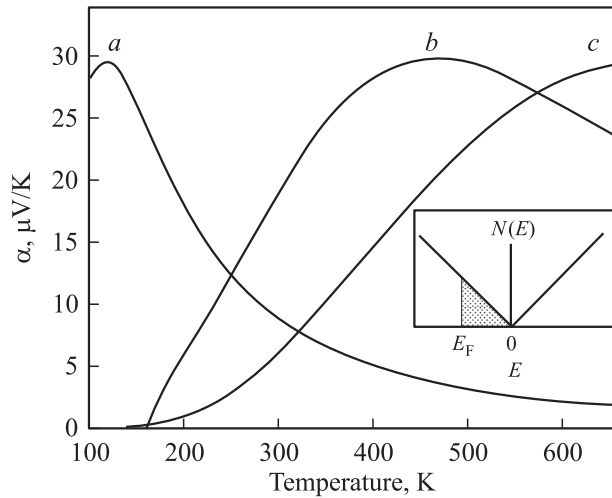


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента термоэдс α графенового листа при разных значениях энергии Ферми E_F , эВ: a — 0.02, b — 0.08, c — 0.12. На вставке — схематическое изображение зависимости плотности состояний от энергии вблизи точки касания π -зон.

чаще именно на объемных образцах, в которых могут присутствовать несколько слоев.

3. Электронное строение нанотрубок

При свертывании графенового листа (графена) в цилиндр главные особенности его зонного спектра сохраняются. Особенностью является образование мини-зон, обусловленное увеличением периодичности в перпендикулярном к оси нанотрубки направлении. Период в этом направлении становится равным диаметру трубки. Способ свертывания оказывает влияние на особенности зонного спектра, так же как и диаметр образовавшегося цилиндра.

В случае зигзагообразных трубок (зигзагообразная углеродная цепочка простирается точно вдоль цилиндрической оси нанотрубки) зонный спектр остается полуметаллическим, поскольку угол гексагональной зоны Бриллюэна графена (при энергии E_0 и квазиимпульсе k_0) как раз попадает внутрь первой мини-зоны. Следовательно, вблизи точки касания π -зон в случае зигзагообразных нанотрубок для вычисления плотности электронных состояний можно использовать выражение (2). При этом качественно картина π -зон не изменяется, изменяются лишь численные значения некоторых параметров зонного спектра. Так, в работе [9] показано, что значение параметра E_0 в формуле (1) уменьшается при уменьшении диаметра нанотрубки, т.е. π -зоны „проседают“. Уменьшается также энергетический параметр γ_0 (см. формулу (1)) при уменьшении диаметра нанотрубки. Связаны эти эффекты с искривлением графенового листа и, как следствие, с некоторым перекрытием волновых функций электронов π - и σ -типа.

В случае креслообразных нанотрубок (зигзагообразная углеродная цепочка перпендикулярна к оси нанотрубки) зонный спектр — полупроводниковый, а величина щели E_g в спектре π -электронов существенно зависит от диаметра нанотрубки ($0.1 < E_g < 0.6$ эВ) [10]. Большинство иных способов сворачивания графена в цилиндр (при этом образуются так называемые хиральные нанотрубки) также приводит к образованию щели в π -электронном спектре.

Наиболее общей особенностью, отличающей спектр π -электронов в любых нанотрубках от аналогичного спектра графита, является образование локальных резонансных максимумов плотности электронных состояний $N(E)$ на краях мини-зон (так называемые особенности Ван-Хова [11]). Обусловлены они цилиндричностью каркасной углеродной системы и возникают вследствие циклического движения электронов по поверхности нанотрубки. Особенности Ван-Хова перенормируют зонный спектр в небольших энергетических интервалах вблизи краев мини-зон. Энергия появления резонансных уровней может быть аппроксимирована простым выражением:

$$E_n = E_0(n + 1/2), \quad (4)$$

где n — целое число включая нуль, E_0 — масштабный множитель.

4. Термоэлектродвижущая сила графита

В приближении кинетического уравнения Больцмана [12] ранее проведено вычисление коэффициента дифференциальной термоэдс монослоя графита [13]. Учитывалась линейность спектра π -электронов (2). Выражение для коэффициента термоэдс π -электронов получено в приближении времени релаксации и с учетом стандартного механизма рассеяния на фононах:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\frac{F_0(\xi)}{F_{-1}(\xi)} = \xi \right], \quad (5)$$

где F_n — интегралы Ферми с индексами $n = 0, -1$ [14], $\xi = E_F/k_B T$ — приведенный химический потенциал (E_F — энергия Ферми), T — температура, k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона.

Выражение для коэффициента дифференциальной термоэдс (5) справедливо при наличии носителей заряда одного знака и имеет одинаковый вид для π -электронов и для дырок (с точностью до знака химического потенциала ξ). Связано это с зеркальностью π -зон. Величина E_F является параметром, который зависит от концентрации C примеси и (или) количества собственных заряженных дефектов. Поскольку щель в зонном спектре отсутствует, уровень Ферми всегда расположен в одной из зон, что приводит к вырождению одного из типов носителей заряда.

В случае смешанной проводимости коэффициент термоэдс несложно вычислялся с использованием формулы Писаренко [12] как

$$\alpha = \frac{\alpha_p \mu_p p - \alpha_n \mu_n n}{\mu_p p + \mu_n n}, \quad (6)$$

где α_p , α_n — парциальные коэффициенты термоэдс дырок и электронов (выражение (4)), μ_p , μ_n — подвижности, p , n — концентрации дырок и электронов.

Отношение подвижностей электронов и дырок может быть довольно сложной функцией температуры. Однако при не очень низких температурах (> 50 К), когда доминирует рассеяние на фононах, для графитового монослоя, как правило, $\mu_p/\mu_n \approx \text{const}$ вследствие незначительного различия в эффективных массах электронов и дырок. При дальнейших расчетах величина μ_p/μ_n приравнена к единице.

Определим отношение концентраций дырок и электронов в виде $p/n = F_0(\xi)/F_0(-\xi)$, что непосредственно следует из зонной модели монослоя.

С учетом формул (5) и (6) коэффициент термоэдс α монослоя при учете двух типов носителей заряда есть

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\frac{F_0(\xi)[\exp(-\xi) + 1] - \xi}{[F_1(\xi)/F_1(-\xi)] + 1} - \frac{\{F_0(-\xi)[\exp(\xi) + 1] + \xi\}}{[F_1(\xi)/F_1(-\xi)] + 1} \right]. \quad (7)$$

5. Термоэлектродвижущая сила полуметаллических углеродных нанотрубок

Квазиодномерность структуры углеродных нанотрубок, которая проявляется в появлении особенностей Ван-Хова $\delta N(E)$ вблизи краев мини-зон, влияет на электрофизические характеристики нанотрубок. Это же относится к величине и знаку коэффициента дифференциальной термоэдс α . Положение резонансных максимумов в плотности состояний (см. формулу (4)) связано с диаметром и хиральностью углеродных нанотрубок [2]. В данной работе предложено аппроксимировать неаналитическую функцию $\delta N(E)$ гауссианом с небольшой шириной на половине высоты $\Gamma \sim 10^{-2}$ эВ:

$$\delta N(E) = \frac{C}{\Gamma} \exp \left[-\frac{4 \ln(2)(E - E_n)^2}{\Gamma^2} \right]. \quad (8)$$

Здесь C является нормировочным множителем, совпадающим с концентрацией электронов или дырок. Выражение для плотности состояний в π -зоне полуметаллической нанотрубки с учетом резонансных эффектов представим в следующем виде:

$$N(E) = B E + \delta N(E). \quad (9)$$

Первое слагаемое в (9) есть энергетическая зависимость плотности состояний графенового листа (2).

Применив формализм уравнения Больцмана, по аналогии с расчетами в графите получим выражение для коэффициента термоэдс полуметаллических нанотрубок:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left\{ \left[\frac{F_0(\xi) + \vartheta_1(\xi)}{F_{-1}(\xi) + \vartheta_0(\xi)} - \xi \right] \frac{p}{n} - \left[\frac{F_0(-\xi) + \vartheta_1(-\xi)}{F_{-1}(-\xi) + \vartheta_0(-\xi)} + \xi \right] \right\} / \left[\frac{p}{n} + 1 \right]. \quad (10)$$

Здесь

$$\vartheta_j(\xi) = \frac{C}{\Gamma} \int_0^\infty \varepsilon^j \frac{\exp[(4 \ln 2 / \Gamma^2)(k_B T)^2(\varepsilon - \Delta)^2 + \varepsilon - \xi]}{\exp(\varepsilon - \xi) + 1} d\varepsilon. \quad (11)$$

В формуле (11) $j = 0$ или 1 , а $\varepsilon = E/k_B T$ — приведенная энергия π -электронов. Видно, что в выражении для коэффициента термоэдс (10) в числителе появляется дополнительный член (11), обусловленный кривизной поверхности нанотрубки. Его роль невелика только в случае, если энергия Ферми существенно меньше, чем энергия локального уровня (4), т.е. $E_F \ll E_n$ ($n = 0$). В случае, если $E_F = E_n$ концентрация носителей может существенно увеличиться, что приводит к уменьшению α . Особый интерес представляет случай, когда энергия химического потенциала E_F немного меньше, чем E_n ($E_F < E_n$).

6. Сопоставление с экспериментальными результатами

Хорошо известны результаты изучения термоэдс графита и графитоподобных материалов со слоевым и межслоевым строением [15]. Представленные на рис. 1 расчетные данные для термоэдс графенового листа (использована формула (7)) в принципе повторяют главные особенности экспериментально определенного температурного поведения коэффициента дифференциальной термоэдс неупорядоченных графитов: близки как численные значения, так и температурный ход α . Качественная интерпретация результатов базируется на π -электронной модели, описываемой формулами (1), (2) и (3).

Уровень Ферми, согласно этой модели, располагается в валентной зоне, что свидетельствует о вырожденном состоянии свободных носителей (дырок). Смещение уровня Ферми в валентную зону обусловлено локализацией части π -электронов на структурных дефектах слоя (см., например, [13]). Положительный знак и небольшие значения коэффициента термоэдс ($\alpha \leq 30$ мкВ/К) обусловлены именно этим фактом. Для вырожденного состояния носителей характерно медленное возрастание α при увеличении температуры. Кривая α на рис. 1, соответствующая $E_F = 0.12$ эВ, как раз и отражает такую зависимость. При отжиге дефектов в графите часть

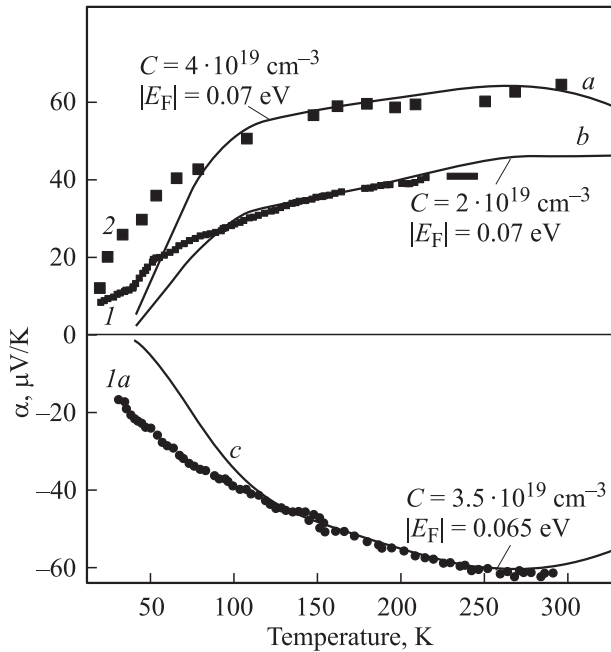


Рис. 2. Сравнение расчетных (a, b, c) и экспериментальных ($1, 1a, 2$) температурных зависимостей коэффициента термоэдс углеродных нанотрубок. $1, 1a$ — данные [16], 2 — данные [17]. Параметры расчета: $|E_n| = 0.1$ эВ, $\Gamma = 0.01$ эВ, значения C и $|E_F|$ указаны.

π -электронов „возвращается“ в зону и энергия Ферми уменьшается. При этом вырождение частично снимается и становится возможной активация некоторой части π -электронов в зону проводимости. Это является причиной появления максимума на температурной зависимости α (рис. 1, кривая b). Дальнейшее уменьшение числа дефектов способствует смещению максимума в сторону меньших температур. На кривой a (рис. 1) максимум смещен в область криогенных температур. При криогенных температурах ($T < 100$ К) на величину и знак α влияют эффекты увлечения фононами. Поскольку эти эффекты не учтены в данном моделировании, поведение термоэдс в области температур ниже 100 К не рассматривается.

Особенностью нанотрубок является существование локальных резонансных уровней (4), которые могут быть как акцепторами, так и донорами свободных носителей заряда. Это изменяет форму кривой температурной зависимости коэффициента термоэдс, а также величину α . Симметрия относительно изменения знака коэффициента термоэдс (т.е. относительно изменения знака химического потенциала) при этом сохраняется, что связано с симметричным зонным строением полуметаллических нанотрубок. На рис. 2 представлены расчетные значения температурной зависимости коэффициента термоэдс $\alpha(T)$ вместе с экспериментальными данными [16,17]. Численные значения расчетных параметров для каждой кривой указаны. Для всех расчетных величин приняты: $|E_n| = 0.1$ эВ (при $n = 0$), а ширина на

половине высоты гауссиана составляет малую величину, $\Gamma = 0.01$ эВ. Для кривой c знак энергии Ферми отрицателен.

Как экспериментальные, так и расчетные кривые $\alpha(T)$ симметричны относительно оси абсцисс. При температурах выше 100 К наблюдается удовлетворительное соответствие данных расчета и эксперимента. Расчетные кривые $\alpha(T)$ для нанотрубок имеют, как правило, два максимума (кривая a на рис. 2 и 3). Численные значения коэффициента дифференциальной термоэдс нанотрубок в максимуме достигают 60 мкВ/К. Максимум в экспериментальных зависимостях $\alpha(T)$ также обнаружен в [18].

В реальных образцах, как правило, присутствует смесь нанотрубок с разной хиральностью. Не исключены также многочисленные межтрубочные соединения, обладающие повышенным тепловым и электрическим сопротивлением. Вследствие этого расчетные параметры, приведенные на рис. 2, необходимо считать эффективными. На это указано, например, в работе [19], в которой для индивидуальной однослойной нанотрубки при комнатной

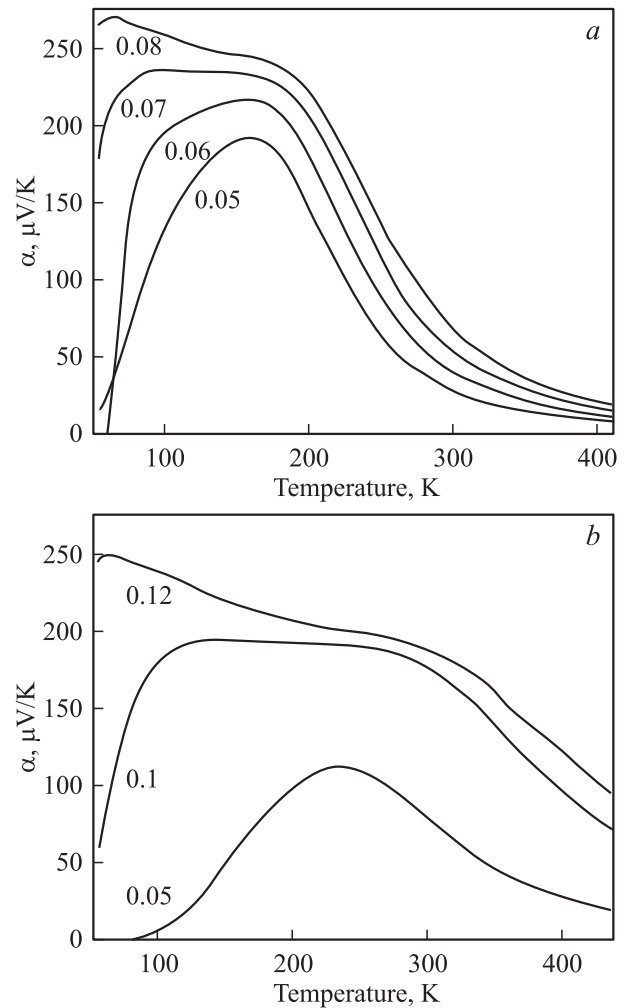


Рис. 3. Расчетные температурные зависимости коэффициента термоэдс полуметаллических нанотрубок при $C = 10^{21}$ см $^{-3}$, $E_n = 0.1$ (a) и 0.14 эВ (b). Приведены значения энергии Ферми $|E_F|$ в эВ.

температуре получено значение коэффициента термоэдс ~ 200 мкВ/К. Это вполне реальная величина, что следует из рассмотрения результатов, приведенных на рис. 3.

На рис. 3 представлены расчетные температурные зависимости коэффициента термоэдс полуметаллических нанотрубок при $C = 10^{21}$ см $^{-3}$ и при значениях энергии $E_n = 0.1$ (a) и 0.14 (b). Значения энергии Ферми E_F (в эВ) приведены около кривых. Все температурные зависимости имеют один или два максимума. Если $|E_n|$ существенно превышает $|E_F|$, что означает фактически отсутствие влияния цилиндричных траекторий на величину коэффициента термоэдс, то наблюдается один максимум, как и в случае плоского графенового листа.

Величина α в максимуме может достигать $\alpha_{\max} = 250$ мкВ/К. Температурный интервал, в котором коэффициент термоэдс близок к максимальному, достаточно широк. При увеличении $|E_F|$ один из максимумов медленно смещается в область больших температур (как и в случае графита — см. рис. 1), а другой — в сторону меньших температур.

7. Обсуждение результатов и заключение

Применение π -электронной модели позволило количественно описать температурную зависимость коэффициента термоэдс $\alpha(T)$ полуметаллических углеродных нанотрубок при условии рассеяния π -электронов на тепловых колебаниях. При расчетах использованы следующие параметры: концентрация C π -электронов (или дырок), локализованных при энергии E_n , а также энергия Ферми E_F . Вариация этих трех параметров существенно изменяет величину и температурное поведение α . Видно качественное сходство с результатами, полученными с помощью аналогичных вычислений ранее [20].

Для нанотрубок значение параметра $C = 10^{20} - 10^{21}$ см $^{-3}$ (см. рис. 3) не является очень большим. Легко оценить, что при диаметре нанотрубки 2 нм и концентрации электронов $C = 10^{21}$ см $^{-3}$ на участке длиной 0.3 нм локализован лишь один π -электрон (или, возможно, пара с противоположными спинами). В работе [21], в которой исследовали пространственное распределение электронной плотности вдоль однослойной нанотрубки (диаметр 2–3 нм), расстояние между локальными максимумами электронной плотности как раз оказалось 0.2–0.3 нм.

Роль локального уровня невелика, если $|E_F| \ll |E_n|$. Однако если вследствие разных причин уровень Ферми окажется локализованным вблизи особенности Ван-Хова, то возможно частичное перераспределение заряда между локальными и проводящими состояниями. Это является причиной изменения как термоэлектрических характеристик, так, возможно, и других электрофизических свойств углеродных нанотрубок. Причиной смещения уровня Ферми в область повышенных локальных плотностей заряда может быть легирование (или функционализация [22]) углеродных нанотрубок, а также

их всевозможные деформации, в том числе изменение диаметра.

Термоэлектрическая эффективность устройства, использующего такие нанотрубки, может быть высока [23]. По этой причине нанотрубки вполне могут быть использованы для получения углеродсодержащих термоэлектрических преобразователей.

Работа была осуществлена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант № PD02-1.2-170).

Список литературы

- [1] S. Iijima. Nature, **354**, 56 (1991).
- [2] K.H. An, J.H. Lee. NANO: Brief Reports and Reviews, **1** (2), 115 (2006).
- [3] M. Krüger, I. Widmer, T. Nussbaumer, M. Buitelaar, C. Schönberger. New J. Phys., **5**, 138 (2003).
- [4] B.K. Pradhan, G.U. Sumanasekera, K.W. Adu, H.E. Romero. Physica B, **323**, 115 (2002).
- [5] Э.Г. Раков. Успехи химии, **70** (10), 934 (2001).
- [6] N.G. Mensah, G.K. Nkrumah-Buandoh, S.Y. Mensah, F.K.A. Allotey, A.K. Twum. http://www.ictp.it/~pub_off (Miramare-Trieste, 2005) p. 15.
- [7] J.W. McClure. In: Proc. on the Physics of Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors (Dallas, Texas, 1970) p. 127.
- [8] S. Reich, C. Thomsen. Phys. Rev. B, **62** (7), 4273 (2000).
- [9] М.М. Бржезинская, Е.М. Байтингер, В.И. Кормилец. ЖЭТФ, **91**, 393 (2000).
- [10] H.W. Postma, M. de Jonge, Z. Yao, C. Dekker. Phys. Rev. B, **R62**, 10 653 (2000).
- [11] P. Avouris, J. Appenzeller, R. Martel, S.J. Wind. Proc. IEEE, **91** (11), 1772 (2003).
- [12] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников (М., Наука, 1990).
- [13] Е.М. Байтингер. Электронная структура конденсированного углерода (Свердловск, Изд-во Урал. ун-та, 1988).
- [14] Дж. Блекмор. Статистика электронов в полупроводниках (М., Мир, 1964).
- [15] С.В. Шулепов. Физика углеродных материалов (Челябинск, Металлургия, 1990).
- [16] K. Bradley, S.-H. Jhi, P.G. Golling, J. Hone. Phys. Rev. Lett., **85** (20), 4361 (2000).
- [17] J. Hone, I. Ellwood, M. Muno, A. Mizel, Marvin L. Cohen, A. Zettl, Andrew G. Rinzler, R.E. Smalley. Phys. Rev. Lett., **80** (5), 1042 (1998).
- [18] W.J. Kong, L. Lu, H.W. Zhu, B.Q. Wei, B.Q. Wu. J. Phys.: Condens. Matter, **17**, 1923 (2005).
- [19] J.P. Small, P. Kim. Microscale Thermophysical Engin., **8**, 1 (2004).
- [20] S.Y. Mensah, F.K. Allotey, N.G. Mensah, G. Nkrumah. J. Phys.: Condens. Matter, **13**, 5653 (2001).
- [21] H. Kim, J. Lee, S.J. Kahng. Phys. Rev. Lett., **90** (21), 216 107 (2003).
- [22] N. Plank, R. Cheung. Microelectronic Engin., **73–74**, 578 (2004).
- [23] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. Nature, **413**, 597 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Thermoelectric power of carbon nanotubes

A.V. Mavrinskiy, E.M. Baitinger

Chelyabinsk State Pedagogical University,
454080 Chelyabinsk, Russia

Abstract In the article, there are presented the results of calculations of the temperature dependence of the thermoelectric power for graphite and semimetal carbon nanotubes with taking into account their cylindrical shape. Boltzman equation and the electronic model of the semimetal carbon nanotubes is used. Basic parameters of calculation are: electron concentration, Fermi energy and energy of the local level due to the cylindrical shape of a carbon nanotube. Results of the calculations are compared with the known experimental data.