

12,18

## Дифференциальная термоЭДС углеродных нанотрубок типа „zigzag“ во внешнем электрическом поле

© С.А. Судоргин<sup>1</sup>, Н.Г. Лебедев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Волгоградский государственный аграрный университет, Волгоград, Россия,

<sup>2</sup> Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия

E-mail: sergsud@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 марта 2020 г.

В окончательной редакции 15 марта 2020 г.

Принята к публикации 17 марта 2020 г.

Представлены результаты теоретического исследования термоэлектрических характеристик углеродных нанотрубок. Изучено поведение дифференциальной термоЭДС однослойных углеродных нанотрубок типа „zigzag“, находящихся во внешнем продольном постоянном электрическом поле. Динамика электронной подсистемы трубок описывается через кинетическое уравнение Больцмана в рамках квазиклассического приближения времени релаксации. Получено аналитическое соотношение для коэффициента дифференциальной термоЭДС и выявлена его нелинейная зависимость от величины напряженности поля.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, термоЭДС, электрическое поле, электропроводность.

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49926.055

### 1. Введение

Управление передачей тепла и минимизация тепловых потерь в настоящее время — одни из важнейших факторов при создании и модернизации компонентов нанoeлектронных устройств, в том числе сконструированных на базе новых углеродных материалов: нанотрубок и графена. Согласно экспериментальным данным [1], изменение температуры контактов вследствие термоэлектрического эффекта в нанoeлектронных устройствах может достигать 30% от ее величины.

Одним из важнейших параметров, определяющих термоэлектрические свойства вещества, является его дифференциальная термоЭДС, представляющая собой физическую величину, характеризующую скорость изменения индуцированной градиентом температуры разности потенциалов (ЭДС) при изменении температуры. Различие тепловых энергий электронов на концах нанотрубок вызывает дополнительный дрейф носителей тока от нагретого конца трубки к более холодному. Накопление носителей заряда на холодном конце трубки и дефицит их на нагретом вызывает появление термоЭДС. Исследованию термоЭДС в низкоразмерных структурах посвящено значительное число публикаций, далеко неполный перечень которых представлен в работах [2–5].

Следует отметить, что из-за многообразия структурных особенностей термоэлектрические свойства углеродных нанотрубок (УНТ) [6] характеризуются значительным разбросом. Наблюдающиеся в полупроводниковых нанотрубках явления локализации электронов, зачастую приводят к зависимости транспортных коэффициентов от температуры и напряженности электрического

поля, особенно в области низких температур [2–6]. Все вышеуказанные особенности делают изучение термоэлектрических свойств сложной и интересной задачей.

В настоящей работе сделан акцент на изучение термоэлектрических свойств однослойных углеродных нанотрубок. Предложен аналитический метод расчета коэффициента дифференциальной термоЭДС углеродных нанотрубок типа „zigzag“ во внешнем электрическом поле.

### 2. Модель и эффективные уравнения

Величина термоЭДС связана с логарифмической производной продольной электропроводности материала  $\sigma_{xx}(\mu, T)$  широко известной формулой Мотта [7]. В настоящий момент эта формула является основополагающей при анализе экспериментальных данных, связанных с термоэлектричеством. При этом следует отметить, что применение данной формулы не всегда оказывается корректным, т.к. обнаружен ряд ситуаций, в которых поведение термоЭДС отличается от предсказываемого формулой Мотта [2]. К их числу относится возрастание термоЭДС в металлах при температурах, близких к температуре Кондо, а также аномалии термоЭДС при электронных топологических переходах и осцилляции в сильных магнитных полях. Одной из важных причин отклонения в описанных случаях поведения термоЭДС от описываемого формулой Мотта является существенная зависимость времени релаксации носителей заряда от энергии [2].

В металлах энергия электронов практически не зависит от температуры, вследствие чего они обладают

значительно меньшей величиной термоЭДС, чем полупроводники. Интерес к исследованию термоэлектрических свойств низкоразмерных углеродных наночастиц обусловлен тем, что при помощи сильного постоянного электрического поля можно управлять эти свойствами и добиваться их существенного изменения. Предложенный метод позволяет рассчитывать дифференциальную термоЭДС не только при слабых полях, когда параметр  $eE\tau/\hbar T \leq 1$ , где  $b$  — расстояние между соседними атомами углерода в графене,  $\tau$  — время релаксации,  $T$  — температура, выраженная в энергетических единицах, но и при сильных полях, существенно больших, чем те, которые определены данным условием.

Аналитическая модель термоэлектрических характеристик углеродных нанотрубок строится в квазиклассическом приближении. Закон дисперсии электронов углеродных нанотрубок получен исходя из квантовомеханического рассмотрения их динамики в рамках метода сильной связи [8]. Традиционно электронное строение углеродных наноструктур отражает только движение  $\pi$ -электронов проводимости внутри минизоны и не учитывает межзонных переходов (приближение Хюккеля). Для этой модели известен закон дисперсии, описывающий электронные свойства графена без учета кулоновского взаимодействия электронов на одном узле [6], который можно представить в удобном для дальнейших вычислений виде

$$E(\mathbf{p}) = \pm \gamma \sqrt{1 \pm 4 \cos(ap_x) \cos(ap_y/3) + 4 \cos^2(ap_y/3)}, \quad (1)$$

где  $a = 3b/2\hbar$ ,  $b = 0.142 \text{ nm}$  — характерное расстояние между соседними атомами углерода в графене,  $\mathbf{p} = (p_x, p_y)$  — двумерный импульс электронов,  $\gamma \approx 2.7 \text{ eV}$  — интеграл перескока электронов между соседними узлами кристаллической решетки [9]. Разные знаки в законе дисперсии относятся к зоне проводимости и валентной зоне соответственно. Из закона дисперсии графена видно, что его электронные свойства обладают сильной анизотропией. Получить закон дисперсии УНТ можно, используя зонную структуру графена, если учесть способ сворачивания графенового листа в цилиндр и наложить условия квантования квазиимпульса  $\mathbf{p}$  вдоль окружности трубки. Дисперсионные характеристики для данных нанотрубок известны и представлены в литературе [6]. Для зигзагообразных УНТ типа  $(n, 0)$  дисперсионное соотношение примет вид

$$E(\mathbf{p}) = \pm \gamma \sqrt{1 \pm 4 \cos(ap_x) \cos\left(\frac{\pi s}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi s}{n}\right)}, \quad (2)$$

где  $\mathbf{p} = (p_x, s)$  — квазиимпульс электронов углеродной нанотрубки,  $p_x$  — параллельная оси нанотрубки компонента квазиимпульса,  $s = 1, 2, \dots, n$  — нумерует квантование компоненты импульса по окружности нанотрубки. Геометрическая структура нанотрубок макроскопически вытянута вдоль их оси, имея при этом окру-

жность атомных размеров, что обуславливает ограниченное количество разрешенных электронных состояний по окружности трубки и большое их число вдоль оси [6].

Для расчета термоэлектрических характеристик углеродных нанотрубок используем разложение их периодического закона дисперсии в ряд Фурье [10]:

$$E_S(\mathbf{p}) = \sum_{m,s} A_{ms} \cos\left(\frac{mp_x b}{\hbar}\right), \quad (3)$$

где  $A_{ms}$  — коэффициенты разложения в ряд Фурье дисперсионного соотношения электронов

$$A_{ms} = \pm \frac{\gamma}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sqrt{1 + 4 \cos(ap_x) \cos\left(\frac{\pi s}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi s}{n}\right)} \times \cos\left(\frac{mp_x b}{\hbar}\right) dp_x. \quad (4)$$

В рамках квазиклассического подхода функция распределения электронов  $f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ , зависящая от их импульсов и координат, находится из кинетического уравнения Больцмана [11]. Уравнение Больцмана широко применяется для изучения процессов теплопереноса и переноса электрического заряда в системах, где взаимодействие между частицами можно считать малым. При помощи него определяются транспортные характеристики: теплопроводность, электропроводность, эффект Холла и другие. Интеграл столкновений выбирается в виде, используемом в приближении времени релаксации ( $\tau$ -приближении). Можно считать, что время релаксации  $\tau = \text{const}$ , так как экспериментально установлено, что в наноструктурах уже при температурах порядка 40 К время релаксации постоянно и не зависит от температуры [9].

Кинетическое уравнение Больцмана в  $\tau$ -приближении записывается в традиционном виде [11]:

$$\frac{\partial f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial t} + F \frac{\partial f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{p}} = \frac{f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r}) - f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\tau}, \quad (5)$$

где  $f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})$  — функция распределения электронов, зависящая от импульса и координат;  $f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$  — равновесная функция распределения Ферми;  $F$  — электростатическая сила, действующая на электрон.

Поскольку углеродные нанотрубки находятся во внешнем постоянном электрическом поле, сила  $F$  в квазиклассическом приближении может быть выражена с помощью закона динамики:  $\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = e\mathbf{E}$ , где  $E$  — напряженность внешнего постоянного электрического поля, в котором находится нанотрубка.

1. Для дальнейшего вычисления коэффициента дифференциальной термоЭДС используем методику, изложенную в работе [12]. Функция распределения электронов  $f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})$  должна удовлетворять уравнению непрерывности. Учитывая это, можно записать уравнение Больцмана с интегралом столкновений в приближении времени

релаксации в операторном виде

$$\hat{L}_p f_s + \text{div}(f_s v_s) = \frac{f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\tau}, \quad (6)$$

где оператор выражается соотношением

$$\hat{L}_p = -\frac{d\mathbf{p}}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} + \frac{1}{\tau}. \quad (7)$$

Плотность тока вычисляется по формуле

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{p}, s} \mathbf{v}_s(\mathbf{p}) f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r}). \quad (8)$$

Так как в стационарном случае источники зарядов отсутствуют, то дивергенция плотности тока равна нулю  $\text{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}) = 0$ , и решение уравнения (5) примет вид

$$f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \hat{L}_p^{-1} \left( \frac{f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\tau} \right). \quad (9)$$

Обратный оператор находится по следующему правилу

$$\hat{L}_{\pm p}^{-1} \psi(\mathbf{p}) = \int_0^{\infty} \psi(\mathbf{p} \mp \mathbf{p}(t)) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt, \quad (10)$$

где  $\mathbf{p}(t)$  — решение уравнения движения  $d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F}$ , с начальным условием  $\mathbf{p}(0) = 0$ ,  $\mathbf{F} = e\mathbf{E}$  — действующая на частицу постоянная электростатическая сила.

Для соблюдения условия нормировки на концентрацию электронов и корректной итерационной процедуры нахождения функции распределения  $f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})$  в виде ряда по степеням величины  $\nabla_x n(\mathbf{r})$ , в правую часть уравнения (6) добавляем равное нулю слагаемое  $f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \text{div} \mathbf{j}/en$ . Такой прием использовался в работах по исследованию неравновесных флуктуаций в электронном газе с синусоидальным и параболическим законом дисперсии [12–14]. После добавления слагаемого уравнение (6) запишется в виде

$$\hat{L}_p f_s = \frac{f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\tau} - \text{div}(f_s v_s) + f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \text{div} \mathbf{j}/en. \quad (11)$$

В первом приближении разложения функция распределения принимает следующий вид

$$\begin{aligned} f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r}) &= f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \hat{L}_p^{-1} \phi(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \\ &= f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) + \hat{L}_p^{-1} \left\{ \frac{f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \text{div} \mathbf{j}}{en} - (\mathbf{v}(\mathbf{p}) f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r})) \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

При постоянной концентрации электронов проводимости  $n = \text{const}$  в линейном приближении по величине градиента температуры из формулы (12) получено выражение для дифференциальной термоЭДС углеродных

нанотрубок во внешнем электрическом поле

$$\begin{aligned} S(E) &= \sum_s \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\partial f}{\partial T} \sum_m A_{ms} m \sum_{m'} A_{m's} m' \left\{ \frac{E^2(m^2 + m'^2) + 1}{K(E, m, m')} \right. \\ &\times [EmR(E, m, m', p_x) + M(E, m, m', p_x)] \\ &+ \left. \frac{E^3(m'^3 - 2m^2 m') + Em'}{K(E, m, m')} T(E, m, m', p_x) \right\} dp_x \\ &+ \frac{1}{\sum_s \int_{-\pi}^{\pi} f dp_x} \sum_{s'} \int_{-\pi}^{\pi} f \sum_{s''} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\partial f}{\partial T} \sum_m A_{ms} m \sum_{m'} A_{m's} m' \\ &\times \frac{1}{P(E, m, m')} F(E, m, m', p_{x'}, p_{x''}) dp_{x'} dp_{x''}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} K(E, m, m') b &= [E^4(m^4 + m'^4 - 2m^2 m'^2) \\ &+ 2E^2(m^2 + m'^2) + 1][E^2 m^2 + 1], \end{aligned}$$

$$P(E, m, m') = [E^2 m^2 + 1]^2 [E^2 m'^2 + 1],$$

$$\begin{aligned} R(m, m', p_x) &= \cos(mp_x) \sin(m' p_x) + \cos(mp_x) \cos(m' p_x) \\ &- \sin(mp_x) \sin(m' p_x) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M(m, m', p_x) &= \sin(mp_x) \sin(m' p_x) + \sin(mp_x) \cos(m' p_x) \\ &+ \cos(mp_x) \sin(m' p_x), \end{aligned}$$

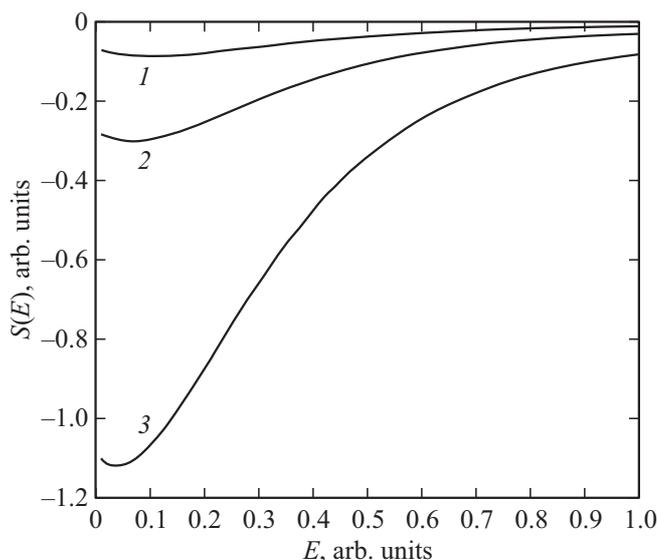
$$\begin{aligned} T(E, m, m', p_x) &= [\cos(mp_x) \cos(m' p_x) \\ &- Em \sin(mp_x) \cos(m' p_x)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F(E, m, m', p_x) &= [\sin(m' p_x) + Em \cos(m' p_x)] \\ &\times [\sin(mp_x) + 2Em \cos(mp_x) - E^2 m^2 \sin(mp_x)], \end{aligned}$$

где  $A_{ms}$  и  $A_{m's}$  — коэффициенты разложения энергии электронов в ряд Фурье;  $f$  — функция распределения Ферми–Дирака;  $T$  — абсолютная температура.

### 3. Результаты численного анализа

В данном разделе представлены результаты численных расчетов дифференциальной термоЭДС ряда однослойных УНТ типа „zigzag“ во внешнем постоянном электрическом поле. Исследованы зависимости дифференциальной термоЭДС от амплитуды внешнего постоянного электрического поля для углеродных нанотрубок типа „zigzag“. Для удобства качественной оценки и визуализации дифференциальная термоЭДС выражается в относительных безразмерных единицах. Относительная единица измерения дифференциальной термоЭДС, отложенная по оси  $y$ , равна 3.1 V/K.



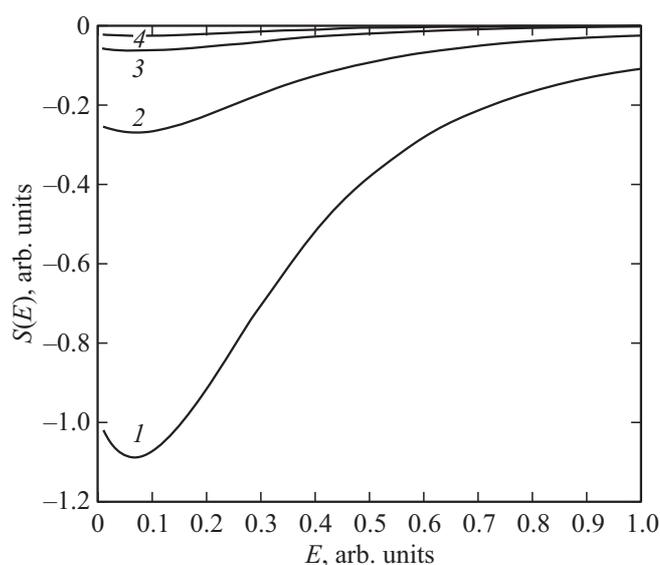
**Рис. 1.** Зависимости дифференциальной термоЭДС  $S(E)$  от напряженности внешнего электрического поля для различных УНТ: 1 — для УНТ типа (5,0); 2 — для УНТ типа (10,0); 3 — для УНТ типа (20,0).

Как следует из рис. 1, дифференциальная термоЭДС однослойных нанотрубок нелинейно зависит от амплитуды внешнего постоянного электрического поля. При увеличении амплитуды электрического поля дифференциальная термоЭДС сначала возрастает по абсолютной величине, а затем снижается и стремится к постоянному значению. Подобная зависимость термоЭДС от амплитуды поля наблюдается для всех рассмотренных типов УНТ: (5,0), (10,0) и (20,0). При температуре  $T = 300$  К для УНТ (5,0) типа максимальное по абсолютной величине значение дифференциальной термоЭДС зафиксировано при напряженности поля  $E \approx 5.06 \cdot 10^5$  В/м и составляет  $26.4 \mu\text{V/K}$ , для УНТ (10,0) типа — при  $E \approx 3.12 \cdot 10^5$  В/м составляет  $97.6 \mu\text{V/K}$ , для УНТ (20,0) типа — при  $E \approx 1.94 \cdot 10^5$  В/м составляет  $347.2 \mu\text{V/K}$ , что качественно согласуется с экспериментальными данными [15–18]. Знак термоЭДС определяется типом носителей заряда. Так как носителями заряда в рамках рассматриваемой модели являются электроны проводимости, то дифференциальная термоЭДС имеет отрицательный знак. При амплитуде внешнего электрического поля  $E > 1.2 \cdot 10^7$  В/м величину термоЭДС однослойных УНТ можно считать практически постоянной величиной. Минимум дифференциальной термоЭДС в УНТ обуславливается теми же причинами, что и максимум коэффициента диффузии электронов  $D(E)$ .

Изучено влияние температуры внешней среды на дифференциальную термоЭДС однослойных углеродных нанотрубок. Численный анализ температурных зависимостей термоЭДС полупроводниковых УНТ проведен для трубок типа (10,0). На рис. 2 показаны зависимости

дифференциальной термоЭДС  $S(E)$  от величины напряженности  $E$  внешнего постоянного электрического поля при различных температурах. При низких температурах термоЭДС значительно больше по абсолютной величине. При увеличении температуры от 50 до 300 К абсолютные значения термоЭДС уменьшаются более чем в 30 раз, с  $3.36 \mu\text{V/K}$  до  $97.6 \mu\text{V/K}$  для УНТ (10,0) типа, что происходит за счет собственной динамики носителей заряда. Такой характер зависимости дифференциальной термоЭДС от температуры в углеродных нанотрубках подтверждается результатами экспериментальных работ [15–18]. Данный эффект играет существенную роль при низких температурах, что можно наглядно видеть на рис. 2. Подобная зависимость дифференциальной термоЭДС от амплитуды внешнего поля наблюдается и для других низкоразмерных структур с периодическим и ограниченным законом дисперсии, например, для сверхрешеток [12], что подтверждает адекватность предложенной математической модели термоэлектрических свойств углеродных нанотрубок во внешнем электрическом поле.

Полученные экспериментально значения дифференциальной термоЭДС для однослойных УНТ достигают  $200\text{--}260 \mu\text{V/K}$  [15–18] при комнатной температуре ( $T = 300$  К). Некоторое отличие данных численных расчетов термоЭДС по формуле (15) от зафиксированных экспериментально, объясняется тем, что использованная квазиклассическая модель содержит ряд приближений: не учитывается электрон-фононное взаимодействие, взаимодействие с магнитным полем, наличие контактов и т.д. Следует отметить, что электрон-фононное взаимодействие в углеродных нанотрубках, как в однослойных, так и в многослойных, проявляется достаточно слабо.



**Рис. 2.** Зависимости дифференциальной термоЭДС  $S(E)$  от напряженности внешнего электрического поля для УНТ типа (10,0) при разных температурах: 1 — для  $T = 50$  К; 2 — для  $T = 100$  К; 3 — для  $T = 200$  К; 4 — для  $T = 300$  К.

В таких системах реализуется преимущественно баллистический режим транспорта электронов [19].

#### 4. Выводы

В заключение кратко сформулируем основные результаты проведенного исследования.

1. Получено аналитическое соотношение для коэффициента дифференциальной термоЭДС однослойных идеальных углеродных нанотрубок в квазиклассическом приближении времени релаксации во внешнем постоянном электрическом поле.

2. Дифференциальная термоЭДС однослойных идеальных углеродных нанотрубок нелинейно и немонотонно зависит от амплитуды внешнего постоянного электрического поля, а в сильном поле для всех рассмотренных наночастиц стремится к постоянному значению.

3. Дифференциальная термоЭДС углеродных наночастиц имеет знак минус вследствие того, что носителями зарядов в углеродных наночастицах являются отрицательно заряженные электроны.

4. Показано, что с ростом диаметра УНТ дифференциальная термоЭДС возрастает по абсолютной величине, что объясняется увеличением числа квантовых состояний электронов в зоне проводимости.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-42-343001.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] K.L. Grosse, M.H. Bae, F. Lian, E. Pop, W.P. King. *Nature Nanotechnol.* **6**, 287 (2011).
- [2] А.А. Варламов, А.В. Кавокин, И.А. Лукьянчук, С.Г. Шарпов. *УФН* **182**, 1229 (2012).
- [3] K. Behnia, M.A. Measson, Y. Kopelevich. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 076603 (2007).
- [4] S.G. Sharapov, A.A. Varlamov. *Phys. Rev. B* **86**, 035430 (2012).
- [5] А.В. Мавринский, Е.М. Байтингер. *ФТП* **43**, 501 (2009).
- [6] П.Н. Дьячков. *Электронные свойства и применение нанотрубок*. БИНОМ, Лаборатория знаний, М. (2010). 488 с.
- [7] N.F. Mott, H. Jones. *The theory of the properties of metals and alloys*. Clarendon Press, Oxford (1936). 326 p.
- [8] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Acad. Press, N.Y. (1996). 965 p.
- [9] R.A. Jishi, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* **48**, 385 (1993).
- [10] М.Б. Белоненко, Н.Г. Лебедев, С.А. Судоргин. *ФТТ* **53**, 1841 (2011).
- [11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Физическая кинетика*. Наука, М. (1979). 528 с.
- [12] А.С. Булыгин, Г.М. Шмелев, И.И. Маглеванный. *ФТТ* **41**, 1314 (1999).
- [13] И.М. Дыкман, П.М. Томчук. *Явления переноса и флуктуации в полупроводниках*. Наук. думка, Киев (1981). 320 с.
- [14] А.А. Тарасенко, А.А. Чумак. *ЖЭТФ* **72**, 625 (1977).
- [15] J. Small, L. Shi, P. Kim. *Solid. State. Commun.* **127**, 181 (2003).
- [16] J. Small, K. Perez, P. Kim. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 256801 (2003).
- [17] J. Small, P. Kim. *Microscale Thermophys. Eng.* **8**, 1 (2004).
- [18] V.E. Egorushkin, N.V. Melnikova, N.G. Bobenko, A.N. Ponomarev. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics* **4**, 622 (2013).
- [19] А.В. Елецкий. *УФН* **179**, 225 (2009).

*Редактор Ю.Э. Кутаев*