

ТЕРМОЭДС УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

И. В. Золотухин , И. М. Голев, Ю. Е. Калинин , Д. А. Держнёв



Member of International Editorial Board

Воронежский государственный технический университет

Московский пр-т, 14, Воронеж, 394026, Россия

Тел.: (0732) 46-66-47; e-mail: paul@zolot.vrn.ru

Results of research thermoelectrical power (S) graphite in various structural states and compact carbon nanotubes (CNT) are submitted. It is shown, that translation of graphite in nanostructure state increases S with 4 up to $23 \mu\text{V/K}$. The highest values $S = 60 \mu\text{V/K}$ are reference for floccus fractal structures formed from bundles of CNT. As nanostructure graphite, so as CNT can be used as a new thermoelectric material.

Термоэлектрические явления в твердых объемных структурах достаточно хорошо изучены. Высокие значения термоЭДС (S) характерны для полупроводниковых материалов (Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и др.), а низкие — для металлических сплавов. Возникает вопрос, в какой степени экспериментальные значения термоЭДС связаны со структурным состоянием материала? Для ответа на этот вопрос мы решили воспользоваться графитом, который достаточно легко переводится в различные наноструктурные состояния путем распыления в электрической дуге. Образцы изготавливали в виде полосок $1 \times 2 \times 0,2 \text{ мм}^3$.

ТермоЭДС измеряли по методике, описанной в работе [1].

На рис. 1, а и б представлены зависимости дифференциальной термоЭДС и проводимости σ от температуры для различных структурных состояний. Кривые 1 и 2 на рис. 1, а — моно- и поликристаллический (средний размер зерна $\sim 20 \text{ мкм}$) графит соответственно. Отметим, что S поликристаллического графита примерно в два раза больше, чем у монокристаллического.

Кривые 3 и 4 получены на образцах, имеющих нанотрубчатую (размер частиц $10\text{--}50 \text{ нм}$) и нанотрубную структуру, соответственно. В на-

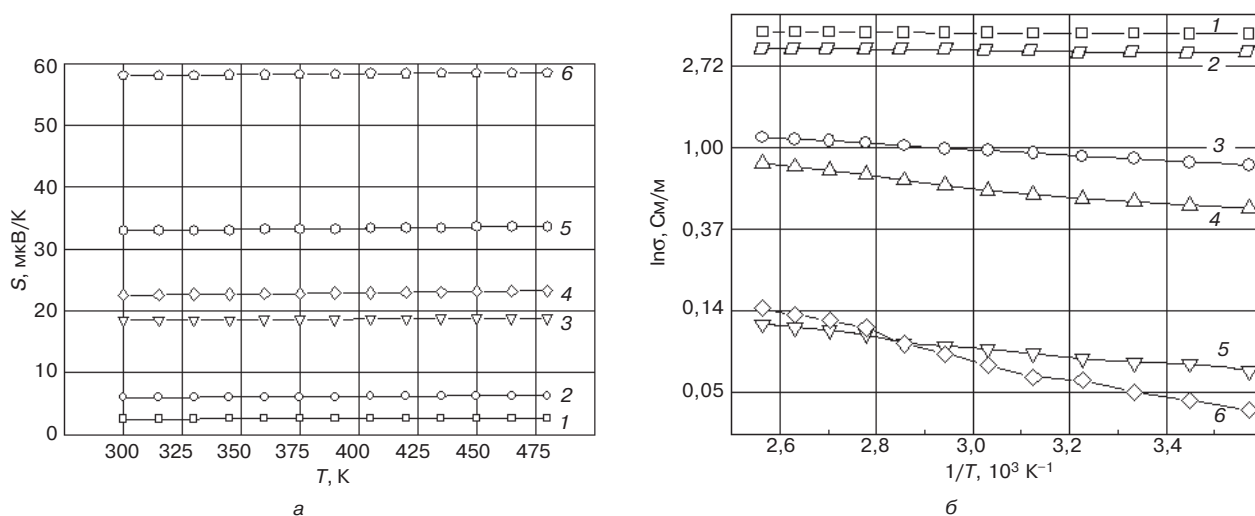


Рис. 1. Температурные зависимости дифференциальной термоЭДС (а) и проводимости σ (б) для различных структурных состояний углерода: 1, 2 — моно- и поликристаллический графит соответственно; 3, 4 — нанотрубчатый и нанотрубный депозит; 5 — скомпактированные углеродные нанотрубки; 6 — углеродный депозит в виде хлопьевидных гранул, образованных из связок нанотрубок, имеющих фрактальную структуру

Статья поступила в редакцию 21.05.2005. The article has entered in publishing office 21.05.2005.

нотрубном депозите имелись многостеночные углеродные нанотрубки (МСУНТ), содержание которых не превышало 5 об. %. В первом случае S в шесть раз выше, чем в монокристаллическом графите. Наличие МСУНТ также приводит к росту S (кривая 4).

Кривая 5 (см. рис. 1, а) получены на образцах размером $2 \times 5 \times 0,1$ мм³ скомпактированных углеродных нанотрубок, диаметром 2–7 нм, длиной несколько микрон и зольностью 11–14 вес. %*. Для них $S = 33$ мкВ/К. Кривая 6 (см. рис. 1, а) получена с углеродного депозита, состоящего из хлопьевидных клубков размером 15–20 мкм, которые сформированы в виде катодного осадка из углеродных наносвязок диаметром 50–60 нм, длиной 0,5–2 мкм, покрытых слоем аморфного углерода. Для таких структур наблюдаются максимальные значения S 58–60 мкВ/К [2].

Сравнение значений S для моно- и поликристаллического графита показывает, что наличие границ зерен повышает S , хотя объемная доля зернограничной компоненты не превышает $3 \cdot 10^{-4}$ (при подсчете использовано выражение $\Delta V/V \approx 6\delta/d$, где $\delta \approx 1$ нм — ширина границы; d — средний диаметр зерна [3]). Для фрактального депозита, имеющего более мелкозернистую структуру, $\Delta V/V \approx 10^{-1}$ при $d = 50$ нм и $S = 23$ мкВ/К.

Как известно, кристаллический графит состоит из плоских гексагональных сеток C_6 . При переходе в поли- и тем более в нанокристаллическое состояние формируются графеновые структуры, плоские гексагональные сетки с большим количеством периферийных атомов, имеющих ненасыщенные связи. В монокристаллическом графите валентная зона имеет электронную проводимость, а зона проводимости — дырочную [4]. Зоны перекрываются с энергией перекрытия 0,03 эВ. Уровень Ферми находится внутри области перекрытия, разделяя пространство дырок и электронов. Сформированные ненасыщенные связи границ раздела между графитовыми кристалликами приводят к образованию дырочной проводимости, о чем свидетельствуют данные по термоЭДС, которая отрицательна во всех случаях.

Из анализа зависимостей рис. 1, б (кривые 1–4) определена энергия активации носителей заряда W , которая возрастает от 0,1 эВ для поликристаллического графита до 0,23 эВ для фрактального депозита с примесью МСУНТ. Таким образом, если формирование графитизированной структуры сопровождается разрывом связей C_6 , то формируется зона дырочной проводимости, которая отделена от валентной проводящей зоны энергетической щелью $E_g = 0,10 \dots 0,23$ эВ. Такая структура является слабым полупроводником $S = 20 \dots 25$ мкВ/К.

В отношении углеродных нанотрубных структур (кривые 5, 6) ситуация иная. Известно, что

при синтезе 2/3 углеродных нанотрубок являются полупроводниками (вследствие хиральности) с $E_g = 0,05 \dots 0,6$ эВ [5]. В [6] показано, что даже случайная сетка углеродных нанотрубок является хорошим материалом для создания полупроводникового полевого транзистора с коэффициентом усиления 10^5 . Хорошие полупроводниковые свойства обеспечиваются высокой подвижностью зарядов. В полупроводниках наблюдаются более высокие значения S , когда уровень Ферми находится глубоко внутри запрещенной зоны, хотя проводимость при этом резко снижается. Оптимальным является случай, когда уровень Ферми находится вблизи края зоны проводимости [7]. Поскольку УНТ являются 1D материалом, вблизи краев зоны проводимости возрастает плотность электронных состояний в виде сингулярностей Ван-Хове [8], что способствует увеличению значений дифференциальной термоЭДС до 58 мкВ/К.

Зависимость S от энергии активации носителей заряда W представлена на рис. 2. Для образцов, содержащих УНТ, наблюдается сильная зависимость S от W . Это свидетельствует о возможности создания углеродных структур на основе нанотрубок, имеющих большие значения W [5], с высокой дифференциальной термоЭДС. Учитывая также «рыхлость» (слабую объемную заполняемость) подобных нанотрубных структур и, как следствие, низкую теплопроводность, следует ожидать высокую термоэлектрическую добротность.

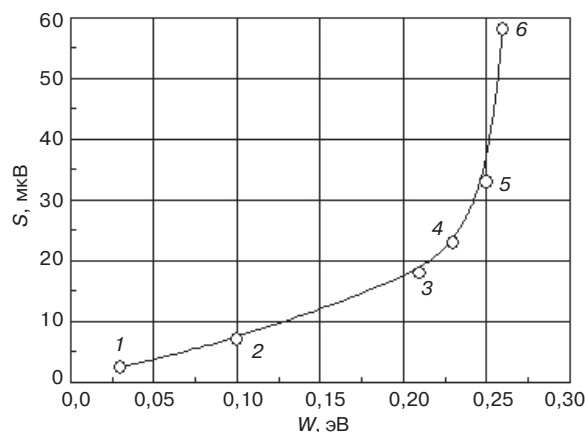


Рис. 2. Значения дифференциальной термоЭДС для углеродных структур в зависимости от энергии активации носителей заряда (1–6 — номера образцов, см. рис. 1)

Таким образом, экспериментально показано, что изменяя структурное состояние графита, т. е. создавая структуру нанокристаллического состояния, можно значительно увеличить термоэлектрические свойства. Перспективными также являются углеродные полупроводниковые нанотрубки с высокими значениями W , которые могут служить в качестве термоэлементов нового поколения.

* Углеродные нанотрубки любезно предоставлены проф. Э. Г. Раковым (Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва).

Список литературы

1. Zolotukhin I. V., Golev I. M., Popov A. A., Ievlev V. P. Thermoelectric properties of nanotubular and fractal carbon deposits // *Tech. Phys. Lett.* 2002. Vol. 28, No. 8. P. 678–679.
2. Золотухин И. В., Голев И. М., Белоногов Е. К., Иевлев В. П., Держнев Д. А., Маркова А. Е. Структура и термоЭДС нанотрубного углеродного депозита, образованного в плазме электрической дуги // *Письма в ЖТФ.* 2003. Т. 29, № 23. С. 84–89.
3. Гусев А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // *УФН.* 1998. Т. 168, № 1. С. 55–83.
4. Chung D. D. Review graphite // *Mater. Science.* 2002. Vol. 37. P. 1475–1489.
5. Adu K. W., Sumanasekera I. U., Pradhan B. K. et. al. Thermoelectric study of hydrogen storage in carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 65. P. 035408/1-035408/5.
6. Snow E. S., Novak J. P., Campbell P. M., Park D. Random networks of carbon nanotubes as an electronic material // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82, No. 13. P. 2145–2145.
7. Chen G., Shakouri A. Heat transfer in nanostructures for solid-state energy conversion // *Transactions of ASME.* 2002. Vol. 124, No 4. P. 242–252.
8. Dresselhaus M. S., Lin Y. M., Rabin O. et al. Nanowires and nanotubes // *Material Science and Engineering.* 2003. Vol. 23. P. 129–140.



III Международный симпозиум по безопасности и экономике водородного транспорта

Саров – Нижний Новгород – Макарьевский монастырь
21–25 августа, 2006



Третий международный Симпозиум по безопасности и экономике водородного транспорта состоится в августе 2006 года в г. Сарове Нижегородской области и Нижнем Новгороде. Из Нижнего Новгорода участники Симпозиума отправятся на теплоходе в Макарьевский монастырь для проведения выездной сессии.

<http://www.hydrogen.ru>



Макарьевский монастырь