

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ РАЗРАБОТКИ БИОСЕНСОРОВ

Судоргин С.А., Заичкина М.А.

Волгоградский государственный аграрный университет

пр. Университетский, 26, г. Волгоград, 400002, РФ; e-mail: sergsud@mail.ru

Поступила в редакцию: 04.07.2019

Аннотация. В данной работе исследуются термоэлектрические характеристики углеродных нанотрубок. Была изучена дифференциальная термоЭДС однослойных углеродных нанотрубок типа «zig-zag», которые находятся во внешнем продольном постоянном электрическом поле. Динамика электронной подсистемы трубок описывается при помощи квазиклассического метода с использованием кинетического уравнения Больцмана. Так же выведена формула для коэффициента дифференциальной термоЭДС и показана нелинейная зависимость от величины напряженности внешнего поля. Для расчета термоэлектрических характеристик углеродных нанотрубок использовался метод разложения их периодического закона дисперсии в ряд Фурье. С его помощью определяются транспортные характеристики: электропроводность, коэффициент Холла, теплопроводность и другие. При вычислении коэффициента дифференциальной термоЭДС была использована методика по изучению зависимости дифференциальной термоЭДС от напряженности внешнего постоянного электрического поля для углеродных нанотрубок типа «зигзаг». В итоге все полученные результаты могут быть использованы для разработки биосенсоров на основе углеродных наноструктур.

Ключевые слова: нанотрубки, термоэдс, электропроводность, наноструктуры, сенсоры.

Исследование транспортных и проводящих характеристик новых материалов – является одной из ключевых задач при проектировании и модернизации компонентов наноэлектронных устройств, в том числе сенсоров, сконструированных на базе новых материалов на основе углерода: графена и нанотрубок. И графен и углеродные нанотрубки также могут использоваться в качестве сверхчувствительного сенсора для обнаружения отдельных молекул химических веществ [1]. Изучению термоэлектродвижущей силы в низкоразмерных структурах посвящено значительное число публикаций, далеко неполный перечень которых представлен в работах [2, 3].

Следует отметить, что из-за многообразия структурных особенностей термоэлектрические свойства углеродных нанотрубок (УНТ) [4] 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 [2-4]. Все вышеуказанные особенности делают изучение термоэлектрических свойств сложной и интересной задачей. В работе предложен аналитический метод расчета коэффициента дифференциальной термоЭДС углеродных нанотрубок типа «зигзаг» во внешнем сильном электрическом поле.

Значение термоэлектродвижущей силы выражается через логарифмическую производную продольной электропроводности материала при помощи формулы Мотта [2]. Выяснено также, что в ряде случаев применение этой формулы не дает корректного результата, т.к. в ряде ситуаций поведение термоэлектродвижущей силы отличается от показываемого формулой Мотта [2]. Например, было выявлено возрастание термоэлектродвижущей силы в металлических структурах при температурах, близких к температуре Кондо, а также аномальное поведение термоЭДС при электронных переходах и осцилляции в сильных внешних магнитных полях [2].

В настоящее время интерес к исследованию термоэлектрических характеристик углеродных наноструктур вызван тем, что при помощи постоянного сильного электрического поля появилась возможность управлять этими свойствами и добиваться их значительного изменения. Разработанный метод дает возможность рассчитывать коэффициент дифференциальной термоЭДС не только при слабых полях, в которых выполнено условие $eEb\tau / \hbar T \leq 1$, где b – расстояние между атомами углерода в графене; τ – время релаксации; T – абсолютная температура, но и при значительно более сильных полях, существенно больших, чем те, которые заданы таким условием.

Аналитическая модель термоэлектрических характеристик углеродных нанотрубок построена на основе квазиклассического приближения. Дисперсионное соотношение электронов в УНТ получено с использованием квантово-механических расчетов электронной динамики с использованием метода сильной связи [4]. Как правило электронное строение углеродных наночастиц отражает только движение π -электронов проводимости внутри минизоны и не учитывает переходов между энергетическими зонами (приближение Хюккеля). Используем закон дисперсии, описывающий электронные свойства однослойного графена, без учета электростатического взаимодействия электронов на одном узле, используя способ сворачивания углеродного листа в цилиндр и применяя условия квантования квазиимпульса p по окружности трубки, получим дисперсионное соотношение для зигзагообразных УНТ типа $(n, 0)$ [4]:

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

где $a = 3b/2\hbar$; $b = 0,142$ нм – среднее расстояние между атомами углерода в графене; $p = (p_x, s)$ – квазиимпульс электронов в углеродной нанотрубке; p_x – параллельная оси нанотрубки компонента квазиимпульса; $s = 1, 2, \dots, n$ – нумерует квантование компоненты импульса по окружности нанотрубки; $\gamma \approx 2,7$ эВ – интеграл перескока электронов между соседними узлами решетки кристалла [5]. Разные знаки в законе дисперсии относятся к зоне проводимости и валентной зоне соответственно. Появление разных знаков под корнем по сравнению со спектром графена [4] связано с тем, что в элементарную ячейку УНТ входит 4 атома углерода.

Для расчета термоэлектрических характеристик углеродных нанотрубок используем разложение их периодического закона дисперсии в ряд Фурье [6]. В рамках квазиклассического подхода функция распределения электронов $f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})$, зависящая от их импульсов и координат, находится из решения кинетического уравнения Больцмана [7], которое широко применяется для изучения процессов переноса тепла и электрического заряда в системах, в которых взаимодействие между соседними частицами можно считать пренебрежимо малым. С его помощью определяются транспортные характеристики: электропроводность, коэффициент Холла, теплопроводность и другие. Интеграл столкновений выбирается в виде, используемом в приближении времени релаксации (τ -приближении). Можно считать, что время релаксации постоянным, т.к. экспериментально установлено, что в наноструктурах уже при температурах порядка 40 К время релаксации и существенно не зависит от температуры [4].

Кинетическое уравнение Больцмана на неравновесную функцию распределения электронов однородных УНТ в τ -приближении записывается в традиционном виде [7]:

$$\frac{\partial f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial t} + \mathbf{F} \frac{\partial f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{p}} = \frac{f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r}) - f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\tau}, \quad (2)$$

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; \mathbf{F} – электростатическая сила, действующая на электрон; E – напряженность внешнего постоянного электрического поля, в котором находится нанотрубка.

При вычислении коэффициента дифференциальной термоЭДС используем методику, подробно изложенную в работе [8] и успешно примененную к расчету удельной электропроводности и коэффициента диффузии электронов бездефектных и примесных однослойных углеродных нанотрубок, однослойного графена и двухслойных графеновых нанолент [6, 9, 10]. Необходимо, чтобы функция распределения электронов $f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ должна удовлетворять условию непрерывности. Плотность тока вычисляется по формуле:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{p}, s} \mathbf{v}_s(\mathbf{p}) f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \quad (3)$$

Учитывая это, уравнение Больцмана с интегралом столкновений в полуклассическом приближении времени релаксации используется в операторном виде. В стационарном случае при отсутствии источников зарядов, дивергенция плотности тока должна быть равна нулю $\text{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}) = 0$, и решение уравнения на функцию распределения (2) примет вид:

$$f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \hat{L}_p^{-1} \left(\frac{f_{0s}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\tau} \right) \quad (4)$$

Правило нахождения обратного оператора [8]:

$$\hat{L}_{\pm \mathbf{p}}^{-1} \psi(\mathbf{p}) = \int_0^{\infty} \psi(\mathbf{p} \mp \mathbf{p}(t)) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt, \quad (5)$$

где $\mathbf{p}(t)$ является решением уравнения движения $d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F}$, с начальным импульсом равным нулю. В первом приближении разложения функция распределения имеет следующий вид:

$$f_s(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \hat{L}_p^{-1} \phi(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) + \hat{L}_p^{-1} \left\{ \frac{f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \operatorname{div} \mathbf{j}}{en} - \operatorname{div}(\mathbf{v}(\mathbf{p}) f_s^{(0)}(\mathbf{p}, \mathbf{r})) \right\} \quad (6)$$

С учетом постоянства концентрации электронов проводимости $n = \text{const}$ в первом приближении по величине градиента $\nabla_x T$ из формулы (6) выведено выражение для коэффициента дифференциальной термоэлектродвижущей силы углеродных нанотрубок во внешнем электрическом поле:

$$S(E) = \sum_s \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\partial f}{\partial T} \sum_m A_{ms} m \sum_{m'} A_{m's} m' \left\{ \frac{E^2(m^2 + m'^2) + 1}{K(E, m, m')} * \right. \\ * [EmR(E, m, m', p_x) + M(E, m, m', p_x)] + \\ \left. + \frac{E^3(m'^3 - 2m^2 m') + Em'}{K(E, m, m')} T(E, m, m', p_x) \right\} dp_x + \\ + \frac{1}{\sum_s \int_{-\pi}^{\pi} f dp_x} \sum_{s'} \int_{-\pi}^{\pi} f \sum_{s''} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\partial f}{\partial T} \sum_m A_{ms} m \sum_{m'} A_{m's} m' \frac{1}{P(E, m, m')} F(E, m, m', p_x, p_x) dp_x dp_x \quad (7)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$K(E, m, m') = [E^4(m^4 + m'^4 - 2m^2 m'^2) + 2E^2(m^2 + m'^2) + 1] [E^2 m^2 + 1], \\ P(E, m, m') = [E^2 m^2 + 1]^2 [E^2 m'^2 + 1], \\ R(m, m', p_x) = \cos(m p_x) \sin(m' p_x) + \cos(m' p_x) \cos(m p_x) - \sin(m p_x) \sin(m' p_x), \\ M(m, m', p_x) = \sin(m p_x) \sin(m' p_x) + \sin(m p_x) \cos(m' p_x) + \cos(m p_x) \sin(m' p_x), \\ T(E, m, m', p_x) = [\cos(m p_x) \cos(m' p_x) - Em \sin(m p_x) \cos(m' p_x)], \\ F(E, m, m', p_x) = [\sin(m' p_x) + Em \cos(m' p_x)] * \\ * [\sin(m p_x) + 2Em \cos(m p_x) - E^2 m^2 \sin(m p_x)],$$

где f – функция распределения Ферми-Дирака; A_{ms} и $A_{m's}$ – коэффициенты разложения дисперсионного разложения электронов в ряд Фурье, определяемые по формуле:

$$A_{ms} = \pm \frac{\gamma}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sqrt{1 + 4 \cos(a p_x) \cos\left(\frac{\pi s}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi s}{n}\right) \cos\left(\frac{m p_x b}{\hbar}\right)} dp_x \quad (8)$$

Изучены зависимости дифференциальной термоЭДС от напряженности внешнего постоянного электрического поля для углеродных нанотрубок типа «зигзаг». В данном выражении для дифференциальной термоЭДС используются относительные безразмерные единицы (за единицу величины, отложенной по оси u , принято значение 3,1 В/К).

Дифференциальная термоЭДС однослойных УНТ нелинейно зависит от напряженности внешнего постоянного электрического поля. При увеличении значений напряженности внешнего поля дифференциальная термоЭДС сначала увеличивается по модулю, а затем снижается и стремится к постоянной величине. Такая зависимость термоЭДС от напряженности 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 мкВ/К, для УНТ (10,0) типа – при $E \approx 3,12 \cdot 10^5$ В/м составляет 97,6 мкВ/К, для УНТ (20,0) типа – при $E \approx 1,94 \cdot 10^5$ В/м составляет 347,2 мкВ/К, что находится в качественном согласовании с экспериментальными данными [12-14]. Тип носителей заряда определяет знак термоЭДС. Так как это электроны проводимости, то дифференциальная термоЭДС имеет знак «минус». При напряженности внешнего электрического поля $E > 1,2 \cdot 10^7$ В/м коэффициент термоэлектродвижущей силы однослойных УНТ можно считать практически

константой.

Изучено влияние температуры внешней среды на коэффициент дифференциальной термоэлектродвижущей силы однослойных беспримесных углеродных нанотрубок, что имеет большое значение при проектировании биосенсоров. Численный анализ температурных зависимостей термоЭДС полупроводниковых УНТ проведен для трубок типа (10,0). Исследованы 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 К до 300 К абсолютные значения термоЭДС уменьшаются более чем в 30 раз, с 3,36 мкВ/К до 97,6 мкВ/К 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 [12-14]. Данный эффект играет существенную роль при низких температурах, что можно наглядно видеть на рисунке 2. Подобная зависимость дифференциальной термоЭДС от амплитуды внешнего поля наблюдается и для других низкоразмерных структур с периодическим и ограниченным законом дисперсии, например, для сверхрешеток [8, 11], что подтверждает корректность предложенной математической модели термоэлектрических свойств углеродных нанотрубок во внешнем электрическом поле.

Экспериментальные значения дифференциальной термоЭДС для однослойных углеродных нанотрубок достигают 200-260 мкВ/К [12-14] при комнатной температуре ($T = 300$ К). Некоторая разница данных, полученных из численных расчетов по формуле (15) от полученных экспериментально, может быть объяснена тем, что использованная полуклассическая модель содержит ряд приближений: не учтено 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. В таких системах реализуется преимущественно баллистический режим транспорта электронов [15].

Кратко сформулируем основные результаты проведенного исследования и выводы:

1. Выведена формула для дифференциальной термоэлектродвижущей силы для однослойных УНТ в рамках квазиклассического подхода с использованием приближения времени релаксации в сильном внешнем электрическом поле.

2. Дифференциальная термоЭДС однослойных идеальных углеродных нанотрубок имеет знак минус вследствие того, что носителями зарядов в углеродных наночастицах являются отрицательно заряженные электроны; нелинейно и немонотонно зависит от амплитуды внешнего постоянного электрического поля, а в сильном поле стремится к постоянному значению.

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

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-42-343001).

Список литературы / References:

1. Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.V., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, pp. 652-655.
2. Варламов А.А., Кавокин А.В., Лукьянчук И.А., Шарапов С.Г. Аномальные термоэлектрические и термомангнитные свойства графена. *УФН*, 2012, т. 182, с. 1229-1234. [Varlamov A.A., Kavokin A.V., Lukyanchuk I.A., Sharapov S.G. Anomalous thermoelectric and thermomagnetic properties of graphene. *UFN*, 2012, vol. 182, pp. 1229-1234 (In Russ.)]
3. Sharapov S.G., Varlamov A.A. Anomalous growth of thermoelectric power in gapped graphene. *Phys. Rev. B.*, 2012, vol. 86, p. 035430.
4. Дьячков П.Н. *Электронные свойства и применение нанотрубок*. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2010, 488 с. [Diachkov P.N. *Electronic properties and application of nanotubes*. М.: BINOM, Laboratory of knowledge, 2010, 488 p. (In Russ.)]
5. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Acad. Press, New York, 1996, 965 p.
6. Белоненко М.Б., Лебедев Н.Г., Судоргин С.А. Коэффициенты диффузии и проводимости полупроводниковых углеродных нанотрубок во внешнем электрическом поле. *ФТТ*, 2011, т. 53, с. 1841-1844. [Belonenko M.B., Lebedev N.G., Sudorgin S.A. Diffusion and conductivity coefficients of semiconductor carbon nanotubes in an external electric field. *PoSS*, 2011, vol. 53, pp. 1841-1844. (In Russ.)]
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Физическая кинетика*. М.: Физ.-мат. лит., 1979, 528 с. [Landau L.D., Lifshits E.M. *Physical kinetics*. М.: Fiz.-mat. lit., 1979, 528 p. (In Russ.)]
8. Булыгин А.С., Шмелев Г.М., Маглеванный И.И. Дифференциальная термоэдс сверхрешетки в сильном электрическом поле. *ФТТ*, 1999, т. 41, с. 1314-1316. [Bulygin A.S., Shmelev G.M., Maglevanny I.I. Differential thermoelectric power of a superlattice in a strong electric field. *PoSS*, 1999, vol. 41, p. 1314-1316 (In Russ.)]
9. Белоненко М.Б., Лебедев Н.Г., Судоргин С.А. Электропроводность и коэффициент диффузии электронов в бислое графена. *ЖТФ*, 2012, т. 82, с. 129-133. [Belonenko M.B., Lebedev N.G., Sudorgin S.A. Electrical conductivity and diffusion coefficient of electrons in graphene bilayer. *JTF*, 2012, vol. 82, pp. 129-133 (In Russ.)]

10. Sudorgin S.A., Belonenko M.B., Lebedev N.G. Effect of an electric field on the transport and diffusion properties of bilayer graphene ribbons. *Physica Scripta*, 2013, vol. 87, p. 015602.
11. Дыкман И.М., Томчук П.М. *Явления переноса и флуктуации в полупроводниках*. Наук. думка, Киев, 1981, 320 с. [Dykman I.M., Tomchuk P.M. *Transport and fluctuation phenomena in semiconductors*. Nauk. Dumka, Kiev, 1981, 320 p. (In Russ.)]
12. Small J., Perez K., Kim P. Modulation of Thermoelectric power of Individual Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, vol. 91, p. 256801.
13. Small J., Kim P. Thermopower measurement of individual single walled nanotubes. *Microscale thermophysical engineering*, 2004, vol. 8, p. 1.
14. Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Bobenko N.G., Ponomarev A.N. Low-temperature thermopower in disordered carbon nanotubes. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2013, vol. 4, pp. 622-629.
15. Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок. *УФН*, 2009, т. 179, № 3, с. 225-242. [Eletsky A.V. Transport properties of carbon nanotubes. *UFN*, 2009, vol. 179, no. 3, pp. 225-242. (In Russ.)]

INVESTIGATION OF THERMOELECTRIC CHARACTERISTICS OF CARBON NANOTUBES FOR THE DEVELOPMENT OF BIOSENSORS

Sudorgin S.A., Zaichkina M.A.

Volgograd State Agricultural University

University ave., 26, Volgograd, 400002, Russia; e-mail: sergsud@mail.ru

Abstract. In this paper, the thermoelectric characteristics of carbon nanotubes are investigated. The differential thermo pods of single-layer carbon nanotubes of the "zig-zag" type, which are in the external longitudinal constant electric field, were studied. The dynamics of the electronic tube subsystem is described using the quasi-classical method using the Boltzmann kinetic equation. The formula for the differential thermal EMF coefficient is also derived and the nonlinear dependence on the external field strength is shown. To calculate the thermoelectric characteristics of carbon nanotubes, a method of decomposition of their periodic dispersion law into a Fourier series was used. With its help, transport characteristics are determined: electrical conductivity, Hall coefficient, thermal conductivity, and others. When calculating the coefficient of differential thermal EDC, a technique was used to study the dependence of the differential thermal EDC on the external constant electric field strength for carbon.

Key words: carbon nanotubes, thermopower, conductivity, nanostructures, sensors.