

Механизмы возникновения термоэдс в углеграфитовых материалах с различной кристаллической структурой

Л. Ю. Мацуй, И. В. Овсиенко, Л. Л. Вовченко

Киевский университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, г. Киев, 01017, Украина
E-mail: ovsienko@mail.univ.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 22 мая 2000 г., после переработки 3 июля 2000 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований и расчетов температурной зависимости термоэдс углеграфитовых материалов с разной кристаллической структурой. Показано, что механизмы возникновения термоэдс в этих материалах различны. В крупнокристаллических графитах основной вклад в суммарную термоэдс при низких температурах дает термоэдс, связанная с фоннным увлечением носителей заряда, а вклад диффузной составляющей термоэдс при этих температурах незначителен. В мелкокристаллическом графите основной вклад в суммарную термоэдс во всем температурном интервале дает диффузная составляющая термоэдс, а вклад фонной составляющей термоэдс даже при низких температурах мал.

Подано результати експериментальних досліджень та розрахунків температурної залежності термоерс вуглеграфітових матеріалів з різною кристалічною структурою. Показано, що механізми виникнення термоерс в цих матеріалах є відмінними. В крупнокристалічному графіті основний внесок в сумарну термоерс при низьких температурах дає термоерс, пов'язана з фонним захопленням носіїв заряду, а внесок дифузної складової термоерс при цих температурах є незначним. В дрібнокристалічному графіті основний внесок в сумарну термоерс в усьому температурному інтервалі дає дифузна складова термоерс, а внесок фонної складової термоерс навіть при низьких температурах дуже малий.

PACS: 72.15.Jf

Термоэдс является величиной, особо чувствительной к изменениям параметров электронной структуры материала. Как известно, углеграфитовые материалы (УМ), полученные разными способами (пиролиз, коксование) и при различных температурах, имеют разные параметры кристаллической, а следовательно, и электронной структуры. Однако при этом все УМ в той или иной степени сохраняют структурные характеристики, присущие кристаллу графита: слоистую структуру, порядок расположения атомов в слое и т. п. Поэтому УМ представляют собой идеальный модельный материал для изучения зависимости механизмов возникновения термоэдс от параметров электронной структуры материала.

Для изучения термоэдс были выбраны образцы УМ, имеющие различные параметры кристаллической структуры: полученный методом коксования крупнокристаллический макроизотропный

графит марки В-1, терморасширенный графит (ТРГ), полученный путем предварительного интеркалирования серной кислотой высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и последующего его терморасширения при температуре 400°C, и полученный методом пиролиза мелкокристаллический анизотропный графит марки УПВ. Параметры кристаллической структуры исследуемых УМ приведены в таблице. В таблице использованы следующие обозначения: d_{002} — расстояние между соседними слоями графита; L — размер кристаллитов; γ — параметр графитации, определяемый как

$$\gamma = \frac{d_{002\max} - d_{002}}{d_{002\max} - d_{002\min}}, \quad (1)$$

где $d_{002\max} = 3,446 \cdot 10^{-10}$ м соответствует межслоевому расстоянию в полностью разупорядоченном

Параметры кристаллической структуры углеграфитовых материалов

Тип УМ	$d_{002}, 10^{-10}$ м	L , м	γ	m
ТРГ	3,352	$4 \cdot 10^{-6}$	0,97	$\sim 10^4$
В-1	3,390	$1 \cdot 10^{-7}$	0,60	~ 1
УПВ	3,400	$3 \cdot 10^{-8}$	0,30	$\sim 10^3$

УМ: $d_{002\min} = 3,35 \cdot 10^{-10}$ соответствует межслоевому расстоянию в природном монокристаллическом графите; m — параметр преимущественной ориентации, определяемый как отношение интенсивностей 002-линий графита на дифрактограммах, полученных перпендикулярно и параллельно слоям графита. Как видно из таблицы, ТРГ является крупнокристаллическим материалом с ярко выраженной анизотропией, т.е. в нем электрофизические, механические и тепловые свойства различаются вдоль разных кристаллографических направлений. В графите марки В-1 каждый кристаллит также имеет анизотропию, но большие по размерам кристаллиты в данном материале расположены хаотически относительно друг друга, поэтому в целом материал В-1 изотропен. Графит марки УПВ состоит из кристаллитов небольшого размера, однако их одинаковая взаимная ориентация приводит к тому, что мелкокристаллический графит в целом является анизотропным.

В представленных образцах по методике, описанной в [1], была измерена температурная зависимость термоэдс S в интервале температур 4,2–300 К. Полученные зависимости $S(T)$ представлены на рис. 1.

Как видно на рисунке, для крупнокристаллических графитов марки В-1 и ТРГ наблюдается зависимость $S(T)$, подобная зависимости $S(T)$ в ВОПГ [2]: при 30–35 К термоэдс имеет глубокий минимум, равный приблизительно -52 мкВ/К для графита марки В-1 и около -18 мкВ/К для ТРГ. При $T > 120$ К термоэдс слабо зависит от температуры, при этом термоэдс в графите марки В-1 остается отрицательной во всем температурном интервале, а в ТРГ при $T = 100$ К термоэдс изменяет знак и остается положительной при дальнейшем повышении температуры. Совершенно иной вид имеет зависимость $S(T)$ в мелкокристаллическом графите марки УПВ: термоэдс положительна во всем температурном интервале, при

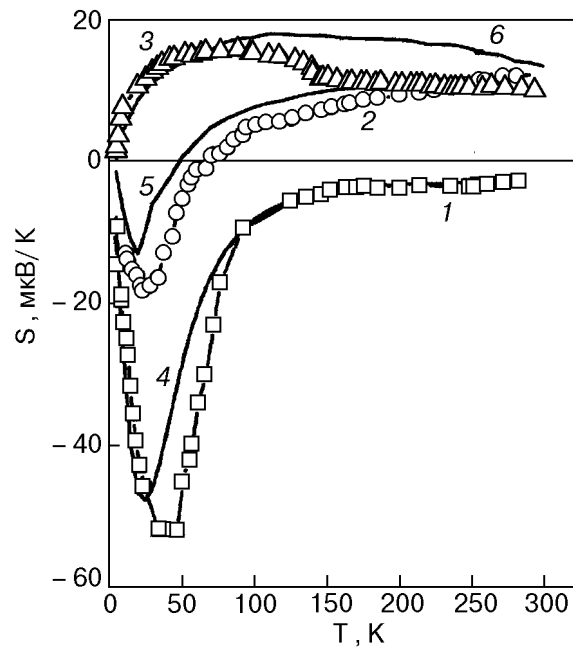


Рис. 1. Температурная зависимость термоэдс в структурно-различных УМ: графит марки В-1 (1, 4); ТРГ (2, 5), графит марки УПВ (3, 6). Эксперимент (1, 2, 3), расчет суммарной S_{calc} (4, 5, 6).

температуре 60–120 К имеет широкий максимум, а при $T > 160$ К слабо зависит от температуры.

Как известно, термоэдс S графита определяется суммой двух компонент: диффузной термоэдс S_d и термоэдс, связанной с эффектом фононного увлечения S_{ph} :

$$S = S_d + S_{\text{ph}} \quad (2)$$

Вклад фононной составляющей термоэдс существен при низких температурах, когда мало фонон-фононное рассеяние. При возрастании температуры роль фонон-фононного взаимодействия увеличивается и S_{ph} стремится к нулю. Таким образом, при комнатной температуре суммарная термоэдс определяется в основном вкладом диффузной составляющей термоэдс.

Для графитов, имеющих два типа носителей, к которым относятся ТРГ и графит марки В-1, термоэдс в рамках цилиндрической модели зонной структуры определяется выражением [3]

$$S_d = \frac{k_B}{e} \frac{a-b}{a+b} \left[\frac{2F_1(E_0/k_B T)}{F_0(E_0/k_B T)} - \frac{E_0}{k_B T} \right], \quad (3)$$

где k_B — постоянная Больцмана; e — заряд электрона; a — отношение концентраций дырок p к концентрации электронов n ; b — отношение подвижности электронов μ_n к подвижности дырок μ_p ; F_1 и F_0 — интегралы Ферми; E_0 — перекры-

тие валентной зоны и зоны проводимости. Для расчета диффузной составляющей термоэдс необходимо знать величину перекрытия E_0 и температурные зависимости концентраций и подвижностей носителей заряда. Для материалов с двумя типами носителей проводимость σ , коэффициент Холла R_H и магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho$ связаны с концентрациями и подвижностями электронов и дырок как [4]

$$\sigma = (en\mu_n + ep\mu_p);$$

$$R_H = \frac{1}{en} \left[\frac{p/n - (\mu_n/\mu_p)^2}{(p/n + \mu_n/\mu_p)^2} \right]; \quad (4)$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{p}{n} \mu_n \mu_p H^2,$$

где H — напряженность магнитного поля.

С использованием полученных ранее в интервале температур 77–300 К экспериментальных зависимостей $\sigma(T)$, $R_H(T)$ и $\Delta\rho/\rho(T)$ для графита марки В-1 [5,6], учитывая, что при комнатной температуре термоэдс определяется вкладом только S_d , а также то, что в графите марки В-1, как показано в [5,6], концентрации электронов и дырок можно считать равными ($a = 1$), были рассчитаны величина перекрытия E_0 ($E_0 = 0,02$ эВ), температурные зависимости концентраций и подвижностей электронов и дырок и, в итоге, темпе-

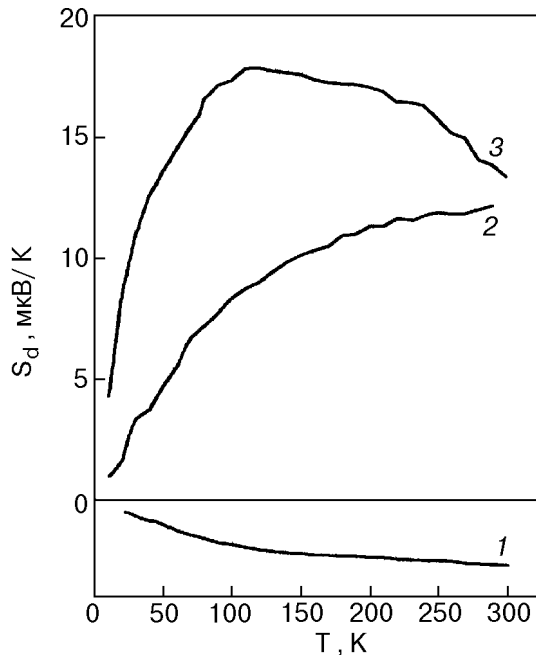


Рис. 2. Рассчитанная температурная зависимость диффузной составляющей термоэдс S_d : графит марки В-1 (1); ТРГ (2); графит марки УПВ (3).

ратурная зависимость диффузной составляющей S_d в интервале температур 77–300 К. Для расчетов S_d ниже 77 К использовался тот факт, что параметр b очень слабо зависит от температуры для крупнокристаллических графитов со структурой, значительно отличающейся от кристаллической структуры совершенного монокристаллического природного графита [7]. Рассчитанная $S_d(T)$ в температурном интервале 10–300 К представлена на рис. 2 (кривая 1). Аналогичные расчеты были сделаны и для графита ТРГ, который является материалом с параметрами кристаллической структуры (межслоевое расстояние, размеры кристаллитов), близкими к параметрам кристаллической структуры ВОПГ. Однако неполное удаление интеркалянта акцепторного типа при терморасширении приводит к тому, что в ТРГ наблюдается избыточная концентрация дырок, которая может составлять до 20%. Для расчета E_0 и S_d в ТРГ использовались значения $\sigma(T)$, $R_H(T)$ и $\Delta\rho/\rho(T)$, представленные в [8] для ТРГ, полученного методом, аналогичным нашему методу получения ТРГ, значение a выбиралось равным 1,1. Поскольку зависимость $\sigma(T)$ определена в [8] до 77 К, а R_H и $\Delta\rho/\rho$ даны только при комнатной температуре, то предполагалось, что при более низких температурах параметр b изменяется с температурой так же, как и для ВОПГ [7]. Для ТРГ рассчитанная E_0 равна 0,038 эВ. Температурная зависимость рассчитанной S_d для ТРГ представлена на рис. 2 (кривая 2). Как видно на рисунке, в ТРГ S_d положительна во всем температурном интервале, в графите марки В-1 S_d отрицательна. В обоих материалах абсолютные значения S_d монотонно уменьшаются при понижении температуры.

Графит марки УПВ представляет собой разупорядоченный мелкокристаллический графит, в котором, как показано в [8], концентрация дырок превышает концентрацию электронов за счет осаждения электронов на «ловушках» — границах кристаллитов, точечных дефектах и т. п. То есть для графита марки УПВ $a \neq 1$, а E_0 становится малым по сравнению с $k_B T$ или вообще отсутствует. Для таких материалов формула (3) приобретает следующий вид [7]:

$$S_d = \frac{k_B}{e} \left[\frac{a}{a+b} \left(\delta^+ - \frac{\Delta}{k_B T} \right) - \frac{b}{a+b} \left(\delta^- + \frac{\Delta}{k_B T} \right) \right], \quad (5)$$

$$\delta^\pm = \frac{2F_1(\pm \Delta/k_B T)}{F_0(\pm \Delta/k_B T)},$$

где Δ — смещение уровня Ферми в валентную зону. Параметр a связан со смещением уровня Ферми соотношением

$$a = \frac{\ln [1 + \exp (\Delta / k_B T)]}{\ln [1 + \exp (-\Delta / k_B T)]} . \quad (6)$$

Для расчетов $S_d(T)$ в графите марки УПВ использовались определенные в работе [9] значения концентрации и подвижности электронов и дырок в УПВ. Как показано в [9], концентрация дырок в 3,5–5 раз превышает концентрацию электронов, причем при возрастании температуры от 180 К до 300 К отношение концентраций a уменьшается в 1,5 раза, а отношение подвижностей b сохраняется постоянным и составляет 2,5 раза. Рассчитанное по формуле (6) значение смещения уровня Ферми в глубь валентной зоны $\Delta \approx 0,002$ эВ. Рассчитанная зависимость $S_d(T)$ для графита марки УПВ представлена на рис. 2 (кривая 3). Как видно на рисунке, $S_d(T)$ для УПВ существенно отличается от зависимости $S_d(T)$ для крупнокристаллических графитов: в УПВ $S_d(T)$ имеет слабо выраженный широкий максимум при температуре ~ 100 – 120 К.

Из проведенных расчетов диффузной составляющей термоэдс следует, что в крупнокристаллических графитах при низких температурах рассчитанная $S_d(T)$ отличается от экспериментально измеренной $S(T)$, в то время, как в графите марки УПВ $S_d(T)$ практически полностью совпадает с видом экспериментально измеренной $S(T)$. Такие различия в температурных зависимостях термоэдс свидетельствуют о том, что при низких температурах в крупнокристаллических графитах (графите марки В-1, ТРГ, так же, как и в ВОПГ) основным механизмом возникновения термоэдс является не диффузный механизм, а фоновый. В мелкокристаллическом графите УПВ, для которого рассчитанная $S_d(T)$ совпадает с измеренной термоэдс, вклад фоновый термоэдс при низких температурах может быть только незначительным.

Для более детального анализа механизмов возникновения термоэдс при низких температурах были проведены расчеты фоновой составляющей термоэдс в исследуемых УМ. Для расчетов S_{ph} использовались уравнения, предложенные в работе [10] для анализа фоновой составляющей термоэдс в ВОПГ:

$$S_{ph}^{(i)} = \pm \frac{k_B}{e} \frac{[k^{(i)}]^2}{\pi^2 N} \left(\frac{k_B T}{\hbar v_s} \right) F_{(i)} T ,$$

$$\frac{\hbar v_s q_s^{(i)}}{k_B T}$$

$$F_i(T) = \int_0^\infty dZZ^2 \frac{\exp(Z)}{[\exp(Z) - 1]^2} R_i , \quad Z = \frac{\hbar v_s q_s}{k_B T} , \quad (7)$$

$$R_i = \frac{a_i q_s}{v_s / L + a_i q_s + B q_s T^3} (< 1) ,$$

где знак «+» и $i \equiv h$ соответствует дыркам, знак «-» и $i \equiv e$ соответствует электронам; $k^{(i)}$ — волновые векторы электронов и дырок; q_s — волновой вектор фононов; v_s — скорость звука; L — размер кристаллита; N — суммарная концентрация электронов и дырок; a_i и B — регулирующие параметры. По формуле (7) были рассчитаны фоновые составляющие S_{ph} для крупнокристаллических графитов марки В-1 и ТРГ и мелкокристаллического графита марки УПВ. Для вычислений использовались такие значения параметров:

суммарная концентрация носителей $N = n + p$. Для В-1 и ТРГ из экспериментальных зависимостей $\sigma(T)$, $R_H(T)$ и $\Delta\rho/\rho(T)$ [5,6,8] определены $N_{В-1} \approx 1,2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $N_{ТЕГ} \approx 5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, для УПВ значение взято из работы [9];

значения волновых векторов $k^{(i)}$ для В-1 и ТРГ такие же, как и в [10], для УПВ значение $k^{(e)}$ такое же, как и в [10], а соотношение между значениями $k^{(e)}$ и $k^{(h)}$ выбиралось равным отношению концентраций электронов и дырок в этом материале;

максимальное значение q_{\max} определено из условия максимально эффективного взаимодействия носителей заряда и фононов: $q_{\max}^{(i)} = 2k^{(i)}$;

v_s для графита марки В-1 и ТРГ определено в [10], а для УПВ — в [1];

параметр a_i выбирался таким же, как и в [10], а параметр B , который в [10] является подгоночным, также подбирался (используемое в наших вычислениях значение B незначительно отличается от значения B в [10]).

Рассчитанные зависимости $S_{ph}(T)$ представлены на рис. 3. Как видно на рисунке, для графитов с различными параметрами кристаллической структуры наблюдается различный вид фоновой составляющей термоэдс. Для крупнокристаллических графитов $S_{ph}(T)$ отрицательна, имеет глубокий минимум при $T \sim 35$ К. Абсолютные значения S_{ph} при низких температурах в этих графитах существенно больше значений S_d при этих же температурах. Наибольшие абсолютные значения в минимуме имеет S_{ph} для графита марки В-1. Абсолютное значение S_{ph} в минимуме для ТРГ несколько меньше. Это связано с избыточной кон-

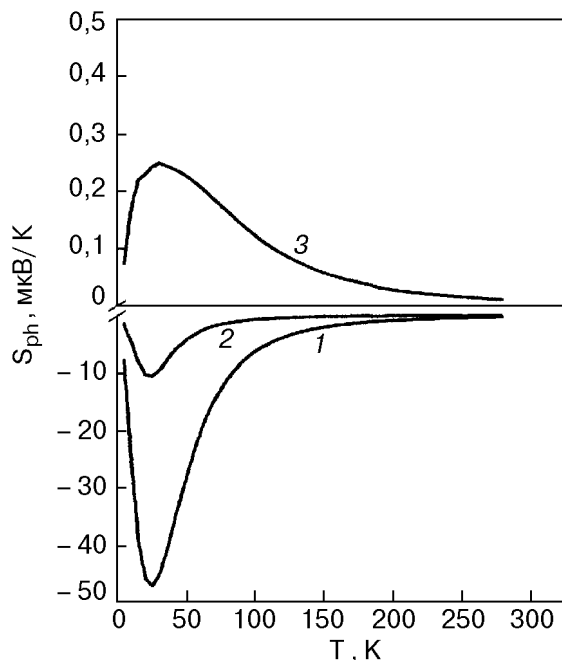


Рис. 3. Рассчитанная температурная зависимость фоновой составляющей термоэдс S_{ph} : графит марки В-1 (1); ТРГ (2); графит марки УПВ (3).

центрацией дырок в ТРГ. Избыточная концентрация дырок в ТРГ не изменяет знак S_{ph} , а только уменьшает значение S_{ph} в минимуме, поскольку взаимодействие фононов с электронами эффективнее, чем с дырками. Значения S_{ph} в графите марки УПВ даже при низких температурах невелики и в максимуме при $T = 30$ К составляют $\sim 0,25$ мкВ/К. Следует отметить, что несмотря на то, что при расчетах S_d и S_{ph} в исследуемых материалах использовался ряд параметров, определенных для ВОПГ, суммарная рассчитанная термоэдс $S_{calc} = S_d + S_{ph}$ для графитов марки В-1 и ТРГ неплохо описывает экспериментально измеренную для этих материалов $S(T)$ (рис. 1, кривые 4, 5). Для УПВ экспериментально измеренная $S(T)$ во всем температурном интервале практически полностью описывается рассчитанной зависимостью $S_d(T)$ (рис. 1, кривая 6).

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования и расчеты термоэдс в УМ с разной кристаллической структурой показали, что механизмы возникновения термоэдс в этих материалах различны. В крупнокристаллических графитах основной вклад в суммарную термоэдс при низких температурах дает термоэдс, связан-

ная с фоновым увлечением носителей заряда, а вклад диффузной составляющей термоэдс при этих температурах незначителен. При повышении температуры фоновая составляющая термоэдс стремится к нулю. При этом макроизотропность материала не влияет на вид зависимостей $S_d(T)$ и $S_{ph}(T)$. Ухудшение кристаллической структуры графита, уменьшение размеров кристаллитов и увеличение межплоскостного расстояния приводит к изменению вида зависимости $S_d(T)$ и $S_{ph}(T)$. В мелкокристаллическом графите основной вклад в суммарную термоэдс во всем температурном интервале дает диффузная составляющая термоэдс, а вклад фоновой составляющей термоэдс даже при низких температурах мал.

Работа выполнена при поддержке УНТЦ в рамках проекта 1089.

1. Л. Л. Вовченко, И. В. Дворкина, Л. Ю. Мацуй, *ФНТ* **20**, 463 (1994).
2. К. Sugihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 1465 (1977).
3. С. Ayache and L. Spain, *Carbon*, **17**, 277 (1979).
4. И. Л. Бонч-Бруевич, С. Т. Калашников, *Физика полупроводников*, Наука, Москва (1977).
5. Ю. И. Семенцов, Е. И. Харьков, Л. Ю. Вавилина, *УФЖ* **23**, 616 (1978).
6. Е. И. Харьков, Л. Ю. Мацуй, *УФЖ* **26**, 1371 (1981).
7. Л. С. Семко, И. Г. Черныш, Л. Л. Вовченко, Л. Ю. Мацуй, *Пластические массы*, № 8, 20 (1991).
8. Ю. И. Семенцов, Автореф. дисс. . . канд. физ.-мат. наук, Львов (1983).
9. С. А. Klein, *J. Appl. Phys.* **35**, 2947 (1964).
10. К. Kobayashi, К. Sugihara, Н. Oshima, and Т. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 4393 (1993).

Mechanisms of thermoelectric power generation in carbon-graphite materials with different crystalline structure

L. Yu. Matzui, I. V. Ovsienko, and L. L. Vovchenko

The measured and calculated results on thermoelectric power in carbon-graphite materials with different crystalline structure are considered. It is shown that the mechanisms of thermoelectric power generation in these materials are different. In large crystalline graphite the main contribution to the total thermopower at low temperatures is made by the phonon drag thermopower, and the contribution of the diffusion thermopower is insignificant. In fine crystalline graphite the main contribution to the total thermopower in the whole temperature range is made by the diffusion thermopower, and the contribution of the phonon drag thermopower is very small even at low temperature.