

PACS numbers: 62.23.Pq, 62.25.-g, 72.20.Pa, 72.80.Rj, 73.50.Lw, 81.07.Oj, 81.40.Vw

## Термоэлектрические свойства массива углеродных нанотрубок при одноосном сжатии после отжига

**М. М. Нищенко**, Г. Ю. Михайлова, Б. В. Ковальчук, И. М. Сидорченко, В. В. Аникеев, Н. А. Шевченко, В. Н. Порошин\*, Г. П. Приходько\*\*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03142 Киев, Украина*

*\*Институт физики НАН Украины,  
просп. Науки, 46,  
03028 Киев, Украина*

*\*\*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Киев, Украина*

Изучено влияние отжига в вакууме до  $10^5$  Па в диапазоне температур 300–1150°C на электропроводность, термоэдс и упругие характеристики массива многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) при изменении его плотности. Показано, что при одноосной деформации происходит ориентированная упаковка МУНТ, что приводит к снижению коэффициента Зеебека до 15%, а отжиг при температуре до 950°C способствует его снижению на 5% для всех степеней сжатия.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, высокотемпературный отжиг, электропроводность, термоэдс, коэффициент Зеебека.

Corresponding author: HalynaYuriivna Mykhailova  
E-mail: mihajlova.halina@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

*\*Institute of Physics, N.A.S. of Ukraine,  
46 Nauky Ave., UA-03028 Kyiv, Ukraine*

*\*\*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,  
17 General Naumov Str., UA-03164 Kyiv, Ukraine*

Citation: M. M. Nischenko, H. Yu. Mykhailova, B. V. Kovalchuk, I. M. Sydorchenko, V. V. Anikeev, M. Ya. Shevchenko, V. M. Poroshyn, and G. P. Prykhodko, Thermoelectric Properties of an Array of Carbon Nanotubes under Uniaxial Compression after Annealing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 2: 169–182 (2018) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.40.02.0169.

Вивчено вплив відпалу в вакуумі до  $10^5$  Па у діапазоні температур 300–1150°C на електропровідність, термоерс і пружні характеристики масиву багатопарових вуглецевих нанотрубок (БВНТ) при зміні його густини. Показано, що при одновісній деформації відбувається орієнтовне пакування БВНТ, що призводить до зниження Зеебекового коефіцієнта до 15%, а відпал при температурі до 950°C сприяє його зниженню на 5% для всіх ступенів стиснення.

**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, високотемпературний відпал, електропровідність, термоерс, Зеебеків коефіцієнт.

The influence of annealing in a vacuum up to  $10^5$  Pa in temperature range 300–1150°C on the electrical conductivity, thermopower, and elastic characteristics of the multiwall carbon nanotubes (MWCNT) array is studied. As shown, in case of uniaxial deformation, the oriented packing of MWCNT occurs that leads to decreasing of the Seebeck coefficient up to 15%, and the annealing at a temperature under 950°C contributes to its reduction by 5% for all compression ratios.

**Key words:** carbon nanotubes, high-temperature annealing, electrical conductivity, thermopower, Seebeck coefficient.

*(Получено 27 ноября 2017 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время получение эффективных термоэлектрических материалов связывается с применением наноструктур. Оно основывается на использовании обнаруженных в наноструктурах новых физических эффектов и явлений, таких как размерное квантование, туннелирование носителей заряда, рассеяние фононов на поверхностях наноструктур, что необходимо для повышения термоэлектрической добротности ( $ZT$ ) преобразователей тепловой энергии в электрическую. Впервые возможность повышения  $ZT$  в сверхрешётках была теоретически показана в работе [1]. Возможность разработки эффективных термоэлектрических материалов на основе наноструктур в виде квантовых точек, нанопроводов, сверхрешёток и объёмных нанокомпозитов прогнозируется в [2–4]. Большой интерес вызывает подход, основанный на создании объёмных наноструктурированных термоэлектрических материалов [5]. В работах [6, 7] проведены теоретические расчёты, которые демонстрируют возможность увеличения  $ZT$  благодаря туннелированию электронов через зазор между наночастицами, а также возникновения условий, при которых длина свободного пробега фононов ограничивается размерами структурных единиц или зазором между частицами. В работе [8] увеличение значений  $ZT$  связывают с эффективным рассеиванием фононов на многочисленных границах раздела зёрен в наноматериалах, приводящих к более сильному снижению

решёточной теплопроводности, по сравнению со снижением электропроводности, что необходимо для повышения отношения  $\sigma/\lambda$ , определяющего ZT [9–11].

В этой связи представляют интерес углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают уникальной анизотропией свойств, в частности вдоль и поперёк оси проявляют металлические и полупроводниковые свойства. Для индивидуальных УНТ термоэлектрические явления пока недостаточно изучены из-за сложностей изготовления нанотермоэлемента и создания в нём контактов. При объединении отдельных трубок в связки [12–17] представляется маловероятным, что рекордно высокая теплопроводность ( $\lambda > 3000$  Вт/(м·К)) вдоль оси нанотрубок будет способствовать повышению добротности.

Однако, если соединить изолированные нанотрубки между собой точечными электропроводящими контактами, через которые проходят потоки тепла и электрического тока, то распространение тепла может быть подавлено из-за эффективного рассеяния фононов на многочисленных поверхностях УНТ.

В нанотрубках всегда присутствуют ростовые структурные дефекты (вакансии, междоузельные атомы, пары 5–7, металлические примеси) [11, 18] и дефекты, возникающие при внешних воздействиях, например, при  $\gamma$ - и  $\beta$ -облучении [19]. Они значительно снижают их прочность и упругие свойства [19, 20], изменяют электропроводность и увеличивают коэффициент Зеебека [19, 21]. Для удаления дефектов применяется термическая обработка. В работе [15] показано, что отжиг многослойных УНТ в течение 2 ч при температуре до 550°C в атмосфере аргона приводит к уменьшению их массы на 3,5% вес., при этом электропроводность в начале нагрева в несколько раз повышается, а в диапазоне 450–550°C — падает на порядок из-за выгорания аморфного углерода и отжига дефектов.

Более эффективным методом очистки УНТ является высокотемпературный отжиг, который проводится на воздухе, в инертной среде или в вакууме [12]. Отжиг на воздухе уменьшает количество дефектов и способствует появлению закрытых УНТ [13], в то время как отжиг в вакууме дополнительно удаляет газовые примеси, металлические частицы и способствует структурной реорганизации неупорядоченных кристаллических слоёв. Высокие температуры отжига увеличивают механическую прочность, термостойкость и влияют на электронно-транспортные свойства [14]. В работе [22] впервые из однослойных УНТ (ОУНТ) были удалены металлические частицы катализатора при нагревании выше температуры кипения последнего. Чистота многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), синтезированных химическим осаждением из газовой фазы, после обработки в вакууме при 10 Па и 1500°C повысилась до 99,9% [23]. В работе [24] установлено, что при  $T > 1400^\circ\text{C}$  отжигают-

ся структурные дефекты и формируются двустенные УНТ (ДУНТ) [20]. Анализ ТЭМ-изображений отожжённых ОУНТ показал [24], что их структура слабо изменялась после отжига при температуре 800°C; но в диапазоне от 1000 до 1780°C диаметры трубок увеличивались, их стенки становились гофрированными, при 1800–1900°C выпрямлялись, при 1960°C появлялись ДУНТ, при 2000°C наряду с ОУНТ появлялись и МУНТ, а при 2400°C происходило слияние всех ОУНТ с образованием МУНТ. В работе [25] внутренний диаметр УНТ начинал увеличиваться при 2000°C в результате полного удаления внутренних слоёв трубок и остатков углерода; при этом внешний диаметр нанотрубок заметно не изменялся.

Считают, что термический отжиг сильно неупорядоченной УНТ при температуре выше 1800°C является одним из наиболее эффективных методов удаления металлических частиц и примесей, а также структурного преобразования однослойных УНТ в многослойные [26–28] и увеличения внутреннего диаметра с образованием полых сердцевин [29, 30]. При этом топологические дефекты отжигаются при температуре до 1600°C, а трансформация УНТ, связанная с ростом внутреннего диаметра МУНТ, происходит до 3000°C.

Таким образом, из сравнения методов физической и химической очистки следует, что при 2000°C происходит полное удаление катализатора, металлических частиц и дефектов, что стабилизирует состояние УНТ. С другой стороны, обработка кислотой, наоборот, приводит к нестабильности структуры и увеличивает количество структурных дефектов и примесей. В работе [31] делается заключение, что вакуумная термообработка является более эффективным методом очистки, чем химическая (кислотная) и может улучшить структуру МУНТ.

В представленной работе изучено влияние отжига в вакууме до  $10^5$  Па в диапазоне температур 300–1150°C на поперечную (перпендикулярную к оси УНТ) электропроводность, термоэдс и упругие характеристики массива УНТ при разных значениях плотности массива УНТ.

## 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Многослойные УНТ, полученные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), отжигались в вакууме  $10^4$ – $10^5$  Па при температурах 300, 550, 750, 950 и 1150°C в течение 60–90 мин. В насыпном массиве УНТ не проводят электрический ток. Однако при сжатии в диэлектрическом цилиндре они уплотняются и переходят из непроводящего в проводящее состояние при некотором критическом значении плотности  $\rho_{кр}$  [32]. Поршень и дно цилиндра, изготовленные из меди, служили электродами. УНТ сжимались до плотности  $\cong 0,8$  г/см<sup>3</sup>, затем поршень поднимали, материал испы-

тывал упругую релаксацию, и одновременно измеряли электропроводность. При обратном ходе поршня процесс завершения релаксации УНТ фиксировался по резкому падению электропроводности и разрыву электрической цепи.

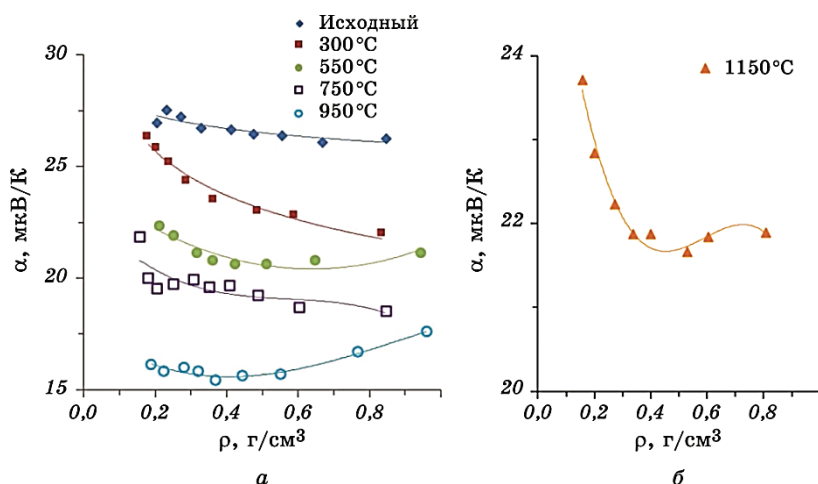
Результат воздействия высокотемпературной обработки определялся по изменению величин термоэдс, электропроводности и предела относительной деформации УНТ.

Термоэдс измерялась по стандартной методике [33]. Дифференциальная хромель-алюмелевая термопара находилась в контакте с нагреваемым поршнем и дном цилиндра, который служил термостатом. Диапазон разности температур между электродами (спаями)  $\Delta T$  изменялся от 0 до 20°. Предел относительной деформации  $\varepsilon$  массива УНТ определялся по его плотности ( $\rho_{\text{рел}}$ ), при которой завершается релаксационный переход, приводящий к разрыву электрической цепи.

Облучение проводилось  $\gamma$ -квантами на установке «кобальтовая пушка ( $\text{Co}^{60}$ )» с дозами до  $4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке 1 приведены зависимости коэффициента Зеебека массива УНТ до и после отжига при температурах от 300 до 950°C (а), а



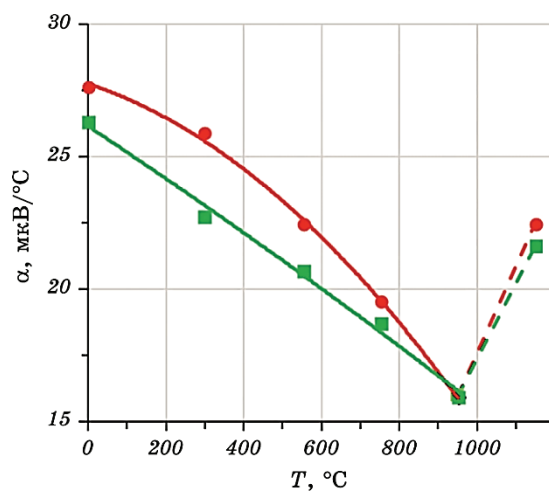
**Рис. 1.** Зависимости коэффициента Зеебека от плотности, изменяющейся при сжатии массива УНТ, до и после отжига при температурах от 300 до 950°C (а) и при 1150°C (б).

**Fig. 1.** Dependences of Seebeck coefficient on the density changed by compression of CNTs' array before and after annealing at temperatures from 300 to 950°C (a) and at 1150°C (b).

также для  $1150^{\circ}\text{C}$  (б), в зависимости от плотности  $\rho$ , изменяющейся при сжатии.

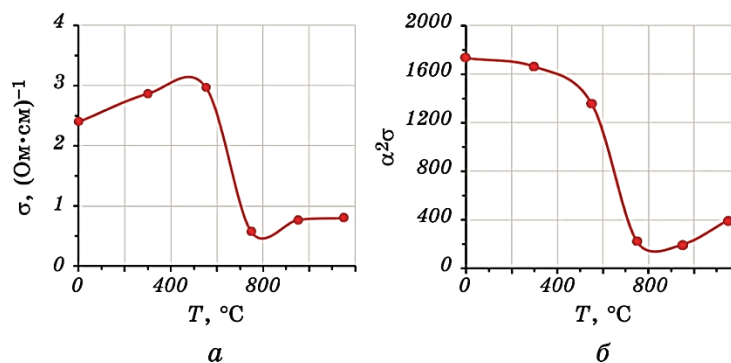
Для исходного (неотожжённого) состояния максимальное значение  $\alpha$  наблюдается в начальной стадии сжатия ( $\rho = 0,2 \text{ г/см}^3$ ) и составляет  $27,3 \text{ мкВ/К}$  (рис. 1, кривая «исходный»), а с увеличением плотности массива УНТ до  $\rho = 0,85 \text{ г/см}^3$  в процессе сжатия плавно снижается до  $26,2 \text{ мкВ/К}$  (эффект деформации  $\Delta\alpha = -1,1 \text{ мкВ/К}$ ). Отжиг массива МУНТ при температуре  $300^{\circ}\text{C}$  понижает величину  $\alpha$  при  $\rho = 0,2 \text{ г/см}^3$  до  $25,8 \text{ мкВ/К}$ , а последующая деформация до значений  $\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$  — до  $21,9 \text{ мкВ/К}$  ( $\Delta\alpha = -3,9 \text{ мкВ/К}$ ). Дальнейшее повышение температур отжига до  $950^{\circ}\text{C}$  приводит к последовательному снижению коэффициента  $\alpha$  во всём диапазоне плотностей. Для образца, отожжённого при  $1150^{\circ}\text{C}$ , коэффициент  $\alpha$ , наоборот, растёт и достигает значения  $23,7 \text{ мкВ/К}$  при  $\rho = 0,2 \text{ г/см}^3$ .

На рисунке 2 приведены зависимости коэффициентов Зеебека  $\alpha$  от температуры отжига  $T$  для двух значений плотности  $\rho = 0,2$  и  $0,8 \text{ г/см}^3$ . Как уже отмечалось, при всех плотностях  $\rho$  с увеличением температуры отжига УНТ до  $T = 950^{\circ}\text{C}$  наблюдается монотонное падение термоэдс в указанном температурном диапазоне от  $26$  до  $15,5 \text{ мкВ/К}$ , а после отжига при  $1150^{\circ}\text{C}$  происходит частичный возврат значений  $\alpha$  до  $21,5$ – $23,5 \text{ мкВ/К}$ . Падение коэффициента  $\alpha$  при отжиге можно связать с десорбцией газовых примесей и частичным отжигом дефектов, которые образовались в процессе получения УНТ (ростовых дефектов).



**Рис. 2.** Зависимости коэффициента Зеебека  $\alpha$  от температуры отжига при плотностях  $0,2 \text{ г/см}^3$  (●) и  $0,8 \text{ г/см}^3$  (■).

**Fig. 2.** Dependences of Seebeck coefficient  $\alpha$  on the annealing temperature at densities of  $0.2 \text{ g/cm}^3$  (●) and  $0.8 \text{ g/cm}^3$  (■).



**Рис. 3.** Зависимости  $\sigma_{\max}$  и электронного фактора мощности  $P(T)$  от температуры изохронного отжига  $T$ .

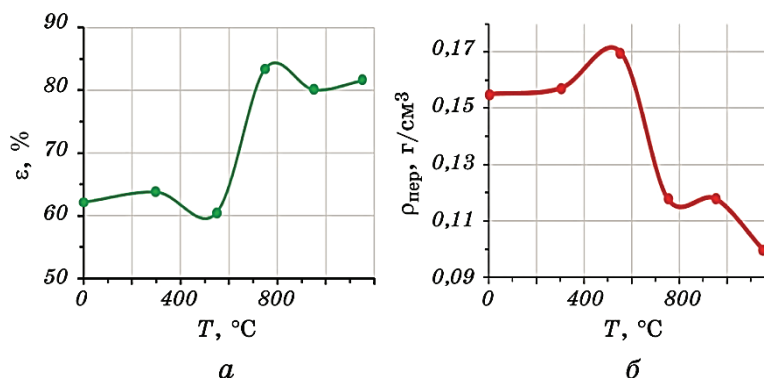
**Fig. 3.** Dependences of both  $\sigma_{\max}$  and electron power factor  $P(T)$  on the temperature of isochronous annealing  $T$ .

Изменение максимальных значений электропроводности  $\sigma_{\max}$  после отжига МУНТ в этом диапазоне температур приведено на рис. 3 (слева). Ход зависимости  $\sigma(T)$  имеет следующий вид: сначала  $\sigma$  увеличивается до  $3 (\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$  при  $550^{\circ}\text{C}$ , затем резко падает до  $0,5 (\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$  при  $750^{\circ}\text{C}$ , после чего повышается до  $0,8 (\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ .

Термоэдс и электропроводность — электронные свойства, произведение которых определяет фактор мощности  $P = \alpha^2\sigma$ , для изохронно отожжённых МУНТ монотонно снижающийся с ростом температуры отжига (рис. 3, справа); при этом форма кривой  $P(T)$  более сглажена по сравнению с  $\sigma(T)$ .

На зависимости предела упругого возврата  $\varepsilon$  массива УНТ от температуры отжига (рис. 4) в том же интервале температур  $550\text{--}750^{\circ}\text{C}$  также наблюдается особенность —  $\varepsilon$  скачком возрастает от 60% до 82%, что указывает на повышение упругости массива УНТ (рис. 4, слева). Эти изменения сопровождаются снижением значения  $\rho_{\text{кр}}$ , фиксирующего переход массива МУНТ в проводящее состояние, что обычно связано с увеличением кривизны УНТ и приводит к увеличению «рыхлости» МУНТ после отжига (рис. 4, справа).

На рисунке 5 представлена зависимость предела упругости  $\varepsilon$  от  $\rho_{\text{кр}}$  для МУНТ с ростовыми и радиационными дефектами. Видно, что повышение предела упругости  $\varepsilon$  в процессе отжига дефектов сопровождается снижением плотности упаковки  $\rho_{\text{кр}}$  МУНТ в массиве, приводящим к появлению электропроводности (б). В случае радиационных дефектов снижение предела упругости  $\varepsilon$  с увеличением дозы  $\gamma$ -облучения [20] также сопровождается снижением плотности упаковки  $\rho_{\text{кр}}$  МУНТ в массиве (а). Снижение плотности упаковки  $\rho_{\text{кр}}$  МУНТ в массиве в обоих случаях указывает на увеличение рыхлости МУНТ из-за увеличения их кривизны, то есть отклонения их



**Рис. 4.** Зависимости предела относительной деформации  $\varepsilon$  (*a*) и плотности  $\rho_{\text{кр}}$ , при которой происходит переход из непроводящего в проводящее состояние, (*б*) массива УНТ от температуры изохронного отжига  $T$ .

**Fig. 4.** Dependences of the relative strain limit  $\varepsilon$  of the CNT array (*a*) and the density  $\rho_{\text{cr}}$ , at which the CNT array moves from nonconductive state to conductive one, (*б*) on the temperature of isochronous annealing  $T$ .

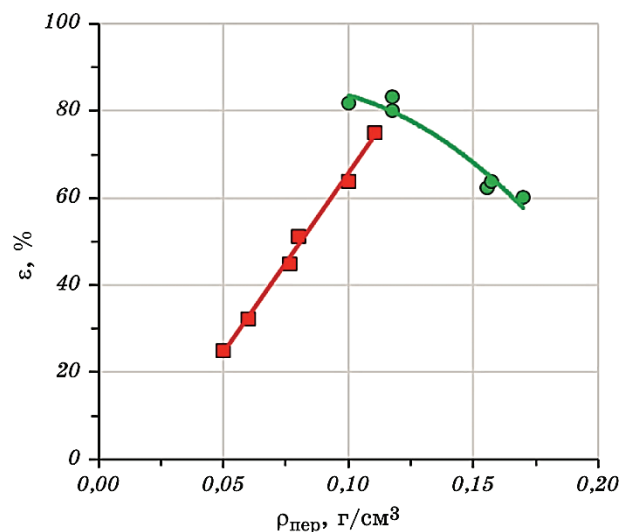
формы от прямой, характерной для бездефектных УНТ [34]. Однако к этому приводят два разных процесса: 1) отжиг ростовых дефектов и 2) накопление радиационных дефектов. При этом в первом случае предел относительной деформации  $\varepsilon$  растёт, а во втором — падает, что указывает на различное влияние ростовых и радиационных дефектов на МУНТ.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Из рисунка 1 видно, что для всех МУНТ при любой их плотности в массиве знак  $\alpha$  положительный (нагретый конец заряжается отрицательно, а холодный — положительно), Положительный знак  $\alpha$  указывает на преимущественно дырочный вклад в электропроводность, возникающий при уменьшении концентрации электронов и смещении уровня Ферми в валентную зону [34]. Это может происходить в результате локализации части  $\pi$ -электронов на дефектах акцепторного типа или электроотрицательных атомах (например, кислорода).

Одноосная деформация массива УНТ под поршнем приводит к снижению коэффициента Зеебека на 5–15%. В этом случае, кроме сжатия массива и увеличения его плотности, происходит переориентация УНТ преимущественно в плоскости электрода и перпендикулярно относительно поля и потока фононов. Последнее вызывает подавление эффекта увлечения дырок фононами. С увеличением плотности массива и ориентации нанотрубок преимущественно





**Рис. 5.** Зависимость предела упругости  $\varepsilon$  массива УНТ от плотности  $\rho_{\text{кр}}$  для случаев изменения концентрации дефектов путём:  $\gamma$ -облучения (■) [20] (а) и вакуумного отжига (●) (б).

**Fig. 5.** Dependence of the elastic limit  $\varepsilon$  of the CNT array on the density  $\rho_{\text{cr}}$  for two cases of defect concentration changes, notably by:  $\gamma$ -irradiation (■) [20] (a) and vacuum annealing (●) (б).

перпендикулярно линиям тока увеличивается число и площадь контактов между ними, через которые проходит туннельный ток [21]. Если МУНТ в массиве ориентированы случайным образом, то те из нанотрубок, чья ориентация не совпадает с направлением поля, снижают электропроводность массива по сравнению с максимально возможным значением [35]. Появление поперечной (радиальной) проводимости массива МУНТ обусловлено преимущественной ориентацией нанотрубок перпендикулярно полю. Она приводит к увеличению туннельной составляющей тока, который проходит через «контакты» между нанотрубками, и к уменьшению составляющей тока вдоль оси нанотрубки. Поскольку вероятность туннелирования экспоненциально зависит от расстояния, то перенос заряда определяется участками, где расстояние между нанотрубками минимально (ван-дер-ваальсово расстояние 0,34 нм).

Из рисунка 1 видно, что одноосная деформация неотожжённых МУНТ под поршнем до плотности 0,8 г/см<sup>3</sup> приводит к снижению коэффициента Зеебека  $\alpha$  на величину  $\Delta\alpha = -1,1$  мкВ/К. Деформация отожжённых МУНТ при 300°C увеличивает это значение до -3,9 мкВ/К. Это может быть связано с частичным удалением при 300°C адсорбированной примеси с наружной поверхности МУНТ [36], связывающей между собой нанотрубки в области контакта и пре-

пятствующей их переориентации при деформации. При повышении температуры отжига до 550 и 750°C влияние деформации снижается и  $\Delta\alpha \cong -1$  мкВ/К. При этом растёт предел относительной деформации  $\varepsilon$  (на 40%) и снижается критическая плотность  $\rho_{кр}(T)$ , зависящие от концентрации дефектов [37] и наличия адсорбированных газовых примесей.

Разная взаимная ориентация двух кривых  $\varepsilon(\rho_{кр})$  на рис. 5 для случаев изменения концентрации дефектов при  $\gamma$ -облучении и отжиге в вакууме может быть вызвана конкурирующим действием двух механизмов: влиянием топологических дефектов, искажающих форму МУНТ и отклоняющих её от прямолинейной, и влиянием адсорбированных газовых примесей с большим дипольным моментом, например,  $H_2O$  и  $CO$ , которые снижают поверхностную энергию Гиббса (капиллярный эффект) и увеличивают внутреннее давление, выпрямляющее нанотрубки [38]. Изменение соотношения этих двух процессов после десорбции газовых примесей происходит в направлении увеличения внутренних напряжений, обусловленных влиянием топологических дефектов, увеличивающих степень изгиба УНТ в массиве при отжиге, что наблюдается в эксперименте (рис. 5).

Резкое изменение хода кривой после отжига при 1500°C может быть вызвано следующим обстоятельством. Известно [39], что десорбция водорода в вакууме ( $\sim 10^{-6}$  Па) начинается из УНТ (полученных методом пиролиза ацетилена) при 150°C и достигает максимума при  $T = 440-590^\circ C$ . При этом в масс-спектрах (кроме линий  $H$  и  $H_2$ ) присутствуют линии  $H_2O$  и  $CO$ , появление которых может быть связано с рекомбинацией атомов водорода и углерода с атомами кислорода, находящимися внутри МУНТ. Они приводят, очевидно, к скачку разных физических величин  $\varepsilon(T)$ ,  $\rho_{кр}(T)$ ,  $\sigma(T)$  и  $\sigma\alpha^2$  при температуре отжига в 750°C. Основную роль в этих процессах играют примеси атомов кислорода р-типа, являющиеся акцепторами электронов и приводящие к повышению положительного значения коэффициента Зеебека. При рекомбинации атомов кислорода с атомами водорода и углерода и последующей десорбции в виде нейтральных молекул освобождаются электроны, которые заполняют валентную зону в МУНТ и снижают таким способом коэффициент  $\alpha$  (рис. 1).

Дальнейшее увеличение температуры отжига последовательно уменьшает коэффициент  $\alpha(\rho)$  (рис. 1), который достигает минимума при всех значениях плотности  $\rho$  после отжига при  $T = 950^\circ C$  (рис. 1). При этой температуре положительный коэффициент  $\alpha$  имеет наименьшее значение (16,1 мкВ/К при  $\rho = 0,2$  г/см<sup>3</sup>). Ситуация принципиально изменяется после отжига при 1150°C, в результате чего коэффициент  $\alpha$  возрастает от 16,1 до 23,7 мкВ/К (рис. 1), очевидно, из-за десорбции примесей в анионном состоянии, например,

в виде  $(\text{OH})^-$  или  $\text{O}^{2-}$ , энергия адсорбции которых больше, чем атомов или молекул в нейтральном состоянии.

## 5. ВЫВОДЫ

Положительный знак коэффициента Зеебека  $\alpha$  указывает на преимущественно дырочный вклад в электропроводность, возникающий при смещении уровня Ферми в валентную зону за счёт примесей  $p$ -типа и локализации части  $\pi$ -электронов на структурных ростовых дефектах.

При одноосной деформации происходит преимущественная упаковка МУНТ в плоскости электродов, что приводит к снижению коэффициента Зеебека на 5–15%.

После вакуумного отжига при 300°C коэффициент Зеебека массива МУНТ при всех плотностях снижается на 5%. По данным масс-спектрометрии изохронный отжиг в диапазоне 300–950°C приводит к уменьшению концентрации водорода и кислорода и к неполному выгоранию углерода с образованием  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}$ , десорбции этих элементов с поверхности МУНТ. Основную роль в этом процессе играет кислород, являющийся акцептором электронов (примесь  $p$ -типа), в результате десорбции которого возрастает заполнение электронами валентной зоны, что приводит к снижению положительного коэффициента  $\alpha$ . Дальнейший рост температуры от 950 до 1150°C вызывает рост коэффициента  $\alpha$  от 16,1 до 23,7 мкВ/К.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **47**, No. 19: 12727 (1993).
2. G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (New York: Springer-Verlag: 2001).
3. А. В. Дмитриев, И. П. Звягин, *УФН*, **180**, № 8: 821 (2010).
4. C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, and M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.*, **22**: 3970 (2010).
5. А. А. Снарский, А. К. Сарычев, И. В. Безсуднов, А. Н. Лагарьков, *Физика и техника полупроводников*, **46**, вып. 5: 677 (2012).
6. А. В. Елецкий, *УФН*, **172**, № 4: 401 (2002).
7. Л. П. Булат, Д. А. Пшеная-Северин, *ФТТ*, **52**, вып. 3: 452 (2010).
8. А. В. Шевельков, *Успехи химии*, **77**, № 1: 3 (2008).
9. Л. П. Булат, Л. В. Бочкова, И. А. Нефедова, Р. Ахыска, *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, № 4: 48 (2014).
10. H. Kajiwara, A. Nandyala, and A. Bezryadin, *Carbon*, **43**: 1317 (2005).
11. Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, *Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: Учебное пособие* (Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина: 2009).
12. А. С. Лобач, Н. Г. Спицына, С. В. Терехов, Е. Д. Образцова, *ФТТ*, **44**, вып. 3:

- 457 (2002).
13. П. Н. Гневко, А. В. Окотруб, Л. Г. Булушуева, И. В. Юшина, *ФТТ*, **48**, вып. 5: 947 (2006).
  14. Е. А. Ковальская, Н. Т. Картель, Г. П. Приходько, Ю. И. Семенцов, *ХФТП*, **3**, № 1: 20 (2012).
  15. Д. А. Усанов, А. В. Скрипаль, А. В. Романов, *Журнал технической физики*, **84**, вып. 6: 86 (2014).
  16. Р. А. Браже, В. С. Нефёдов, *ФТТ*, **54**, вып. 7: 1435 (2012).
  17. А. В. Мавринский, Е. М. Байтингер, *Физика и техника полупроводников*, **43**, вып. 4: 501 (2009).
  18. Е. А. Беленков, Ю. А. Зинатулина, *Вестник Челябинского государственного университета*, № 25: 32 (2005).
  19. Г. Ю. Михайлова, М. М. Нищенко, И. М. Сидорченко, В. В. Аникеев, Б. В. Ковальчук, В. М. Лазоренко, В. Н. Пименов, Ю. Ф. Суская, В. И. Товтин, Д. Э. Азнакаева, В. Н. Порошин, Г. П. Приходько, *Сборник научных трудов VI Международной научной конференции «Функциональная база нанoeлектроники» (30 сентября–4 октября 2013, Алушта)*, с. 32.
  20. Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **398**, Nos. 1–3: 87 (2004).
  21. М. М. Нищенко, Г. Ю. Михайлова, Е. И. Архипов, В. Ю. Кода, Г. П. Приходько, Ю. И. Семенцов, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **7**, № 3: 717 (2009).
  22. Y. Wang, J. Wu, and F. Wei, *Carbon*, **41**, No. 15: 2939 (2003).
  23. M. Yudasaka, H. Kataura, and T. Ichihashi, *Nano Lett.*, **1**, No. 9: 487 (2001).
  24. A. Koshio, M. Yudasaka, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. C*, **111**, No. 1: (2007).
  25. M. Yudasaka, T. Ichihashi, D. Kasuya, H. Kataura, and S. Iijima, *Carbon*, **41**, No. 6: 487 (2003).
  26. R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, and E. C. Dickey, *Carbon*, **39**: 1681 (2001).
  27. W. Huang, Ya. Wang, G. Luo, and F. Wei, *Carbon*, **41**: 2585 (2003).
  28. Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Osawa, M. S. Dresselhaus, and M. Endo, *Chem. Phys. Lett.*, **380**, No. 3: 319 (2003).
  29. I. Mazov, V. L. Kuznetsov, I. A. Simonova, A. I. Stadnichenko, A. V. Ishchenko, A. I. Romanenko, E. N. Tkachev, and O. B. Anikeeva, *Appl. Surf. Sci.*, **258**: 6272 (2012).
  30. Л. И. Анатычук, *Термоэлементы и термоэлектрические устройства* (Киев: Наукова думка: 1979).
  31. Y. Wang, J. Wu, and F. Wei, *Carbon*, **41**, No. 15: 2939 (2003).
  32. В. В. Аникеев, Б. В. Ковальчук, В. М. Лазоренко, Г. Ю. Михайлова, М. М. Нищенко, В. Н. Пименов, Г. П. Приходько, С. И. О. Садыхов, В. И. Товтин, *Перспективные материалы*, № 11: 26 (2015).
  33. V. V. Anikeev, B. V. Kovalchuk, V. M. Lazorenko, G. Yu. Mikhailova, M. M. Nishchenko, V. N. Pimenov, I. M. Sidorchenko, Yu. F. Suskaya, and V. I. Tovtin, *Inorganic Materials: Applied Research*, **5**, Iss. 2: 138 (2014).
  34. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature Letters*, **438**, No. 10: 197 (2005).
  35. Э. Р. Блайт, Д. Блур, *Электрические свойства полимеров* (Москва: Физматлит: 2008) (пер. с англ.).
  36. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko, V. G. Manzhelii, N. A. Vinnikov, R. M. Basnukaeva, I. I. Yaskovets, I. Yu. Uvarova, and B. A. Danilchenko, *Low*

- Temp. Phys.*, **40**: 246 (2014).
37. В. В. Аникеев, Б. В. Ковальчук, В. М. Лазоренко, Г. Ю. Михайлова, М. М. Нищенко, В. Н. Пименов, Г. П. Приходько, С. И. О. Садыхов, В. И. Товтин, *Перспективные материалы*, № 11: 48 (2015).
  38. С. В. Ельцов, Н. А. Водолазкая, *Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие* (Харьков: Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина: 2005).
  39. М. М. Нищенко, Н. А. Шевченко, В. И. Патока, В. Л. Свечников, И. Е. Фоменко, Д. В. Щур, А. Г. Дубовой, *VIII Международная конференция ICHMS (14–20 сентября 2003, Судак, Украина)*, с. 614.

## REFERENCES

1. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **47**, No. 19: 727 (1993).
2. G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (New York: Springer-Verlag: 2001).
3. A. V. Dmitriev and I. P. Zvyagin, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **180**, No. 8: 821 (2010) (in Russian).
4. C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, and M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.*, **22**: 3970 (2010).
5. A. A. Snarskij, A. K. Sarychev, I. V. Bezsudnov, and A. N. Lagar'kov, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **46**, Iss. 5: 677 (2012) (in Russian).
6. A. V. Elets'kiy, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **172**, No. 4: 401 (2002) (in Russian).
7. L. P. Bulat and D. A. Pshenaj-Severin, *Fizika Tverdogo Tela*, **52**, Iss. 3: 452 (2010) (in Russian).
8. A. V. Shevel'kov, *Uspekhi Khimii*, **77**, No. 1: 3 (2008) (in Russian).
9. L. P. Bulat, L. V. Bochkova, I. A. Nefedova, and R. Akhyska, *Nauchno-Tekhnicheskii Vestnik Informatsionnykh Tekhnologiy, Mekhaniki i Optiki*, No. 4: 48 (2014) (in Russian).
10. H. Kajiura, A. Nandyala, and A. Bezryadin, *Carbon*, **43**: 1317 (2005).
11. N. A. Azarenkov, V. M. Beresnev, and A. D. Pogrebnyak, *Nanomaterialy, Nanopokrytiya, Nanotekhnologii: Uchebnoe Posobie* (Kharkov: KhNU im. V. N. Karazina: 2009) (in Russian).
12. A. S. Lobach, N. G. Spitsyna, S. V. Terekhov, and E. D. Obratsova, *Fizika Tverdogo Tela*, **44**, Iss. 3: 457 (2002) (in Russian).
13. P. N. Gnevko, A. V. Okotrub, L. G. Bulushueva, and I. V. Yushina, *Fizika Tverdogo Tela*, **48**, Iss. 5: 947 (2006) (in Russian).
14. E. A. Koval'skaya, N. T. Kartel', G. P. Prikhod'ko, and Yu. I. Sementsov, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **3**, No. 1: 20 (2012) (in Russian).
15. D. A. Usanov, A. V. Skripal', and A. V. Romanov, *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, **84**, Iss. 6: 86 (2014) (in Russian).
16. R. A. Brazhe and V. S. Nefyodov, *Fizika Tverdogo Tela*, **54**, Iss. 7: 1435 (2012) (in Russian).
17. A. V. Mavrinskiy and E. M. Baytinger, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **43**, Iss. 4: 501 (2009) (in Russian).
18. E. A. Belenkov and Yu. A. Zinatulina, *Vestnik Chelyabinskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, No. 25: 32 (2005) (in Russian).
19. G. Yu. Mikhailova, M. M. Nishchenko, I. M. Sidorchenko, V. V. Anikeev, B. V. Kovalchuk, V. M. Lazorenko, V. N. Pimенов, Yu. F. Syskaya,

- V. I. Tovtin, D. E. Aznakaeva, V. N. Poroshin, and G. P. Prikhodko, *Sbornik Nauchnykh Trudov VI Mezhdunarodnoy Nauchnoy Konferentsii 'Funktional'naya Baza Nanoelektroniki' (30 September–4 October, 2013, Alushta)*, p. 32 (in Russian).
20. Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **398**, Nos. 1–3: 87 (2004).
  21. M. M. Nishchenko, G. Yu. Mikhaylova, E. I. Arkhipov, V. Yu. Koda, G. P. Prikhod'ko, and Yu. I. Sementsov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **7**, No. 3: 717 (2009) (in Russian).
  22. Y. Wang, J. Wu, and F. Wei, *Carbon*, **41**, No. 15: 2939 (2003).
  23. M. Yudasaka, H. Kataura, and T. Ichihashi, *Nano Lett.*, **1**, No. 9: 487 (2001).
  24. A. Koshio, M. Yudasaka, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. C*, **111**, No. 1: (2007).
  25. M. Yudasaka, T. Ichihashi, D. Kasuya, H. Kataura, and S. Iijima, *Carbon*, **41**, No. 6: 487 (2003).
  26. R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, and E. C. Dickey, *Carbon*, **39**: 1681 (2001).
  27. W. Huang, Ya. Wang, G. Luo, and F. Wei, *Carbon*, **41**: 2585 (2003).
  28. Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Osawa, M. S. Dresselhaus, and M. Endo, *Chem. Phys. Lett.*, **380**, No. 3: 319 (2003).
  29. I. Mazov, V. L. Kuznetsov, I. A. Simonova, A. I. Stadnichenko, A. V. Ishchenko, A. I. Romanenko, E. N. Tkachev, and O. B. Anikeeva, *Appl. Surf. Sci.*, **258**: 6272 (2012).
  30. L. I. Anatyshuk, *Termoelementy i Termoelektricheskie Ustroystva* (Kiev: Naukova Dumka: 1979) (in Russian).
  31. Y. Wang, J. Wu, and F. Wei, *Carbon*, **41**, No. 15: 2939 (2003).
  32. V. V. Anikeev, B. V. Kovalchuk, V. M. Lazorenko, G. Yu. Mikhailova, M. M. Nishchenko, V. N. Pimenov, G. P. Prikhod'ko, S. I. O. Sadykhov, and V. I. Tovtin, *Perspektivnye Materialy*, No. 11: 26 (2015) (in Russian).
  33. V. V. Anikeev, B. V. Kovalchuk, V. M. Lazorenko, G. Yu. Mikhailova, M. M. Nishchenko, V. N. Pimenov, I. M. Sidorchenko, Yu. F. Suskaya, and V. I. Tovtin, *Inorganic Materials: Applied Research*, **5**, Iss. 2: 138 (2014).
  34. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature Letters*, **438**, No. 10: 197 (2005).
  35. A. R. Blythe and D. Bloor, *Elektricheskie Svoystva Polimerov* [Electrical Properties of Polymers] (Moscow: Fizmatlit: 2008) (Russian translation).
  36. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko, V. G. Manzhelii, N. A. Vinnikov, R. M. Basnukaeva, I. I. Yaskovets, I. Yu. Uvarova, and B. A. Danilchenko, *Low Temp. Phys.*, **40**: 246 (2014).
  37. L. I. Ivanov, V. M. Lazorenko, G. Yu. Mikhailova, M. M. Nishchenko, Yu. M. Platov, S. I. O. Sadykhov, and V. I. Tovtin, *Perspektivnye Materialy*, No. 1: 48 (2013) (in Russian).
  38. S. V. El'tsov and N. A. Vodolazkaya, *Fizicheskaya i Kolloidnaya Khimiya: Uchebnoe Posobie* (Kharkov: Khar'kovskiy Natsional'nyy Universitet im. V. N. Karazina: 2005) (in Russian).
  39. M. M. Nishchenko, N. A. Shevchenko, V. I. Patoka, V. L. Svechnikov, I. E. Fomenko, D. V. Schur, and A. G. Dubovoy, *VIII International Conference ICHMS (14–20 September, 2003, Sudak, Ukraine)*, p. 614 (in Russian).