

비평형그린함수방법에 의한 탄소나노선의 열전기 수송특성에 대한 제1원리적연구

김경환, 최현철

최근 나노구조체들이 특이한 열전기수송특성을 가지고있다[1]는것이 알려지면서 효율이 높은 열전기나노재료들에 대한 실험적 및 이론적연구들이 광범히 진행되고있다.

우리는 비평형그린함수(NEGF: non-equilibrium Green's function)방법과 밀도범함수이론(DFT: density functional theory)을 결합시킨 방법[2]을 리용하여 직경이 작은 탄소나노선(CNW: carbon nanowire)의 열전기수송특성을 제1원리적으로 연구하였다.

탄소나노선의 구조는 일정한 방향을 따라 금강석을 원통모양으로 자른것으로 본다.

우리는 CNW를 [100]방향과 [110]방향으로 성장시키고 이 두가지 경우의 열전기수송 특성량들을 계산하였다. 그것들의 직경은 다같이 5 Å이고 단위포는 [100]과 [110]방향에서 각각 21, 14개의 탄소원자들을 포함하고있다. CNW의 직경이 작기때문에 그것들의 안정성을 평가하기 위하여 밀도범함수섭동론을 리용하여 포논분산관계를 계산하였다.

CNW들의 구조최적화와 전자구조 및 전자수송특성량계산은 제1원리량자수송계산프로그램인 GPAW[3]를 리용하였다. CNW들은 매 원자에 작용하는 힘들이 0.05eV/Å보다 작아질 때까지 충분히 완화시켰다. 브릴루앙구역에서의 적분은 $2 \times 2 \times 50$ 의 k점그물을 리용하였다. 탄소원자와 수소원자에 대한 파동함수는 2중 ζ +분극토타(DZP)로 하였으며 에너르기절단반경은 150Ry로 설정하였다.

CNW[100]과 CNW[110]의 에너르기띠구조와 투과스펙트르는 그림 1과 같다.

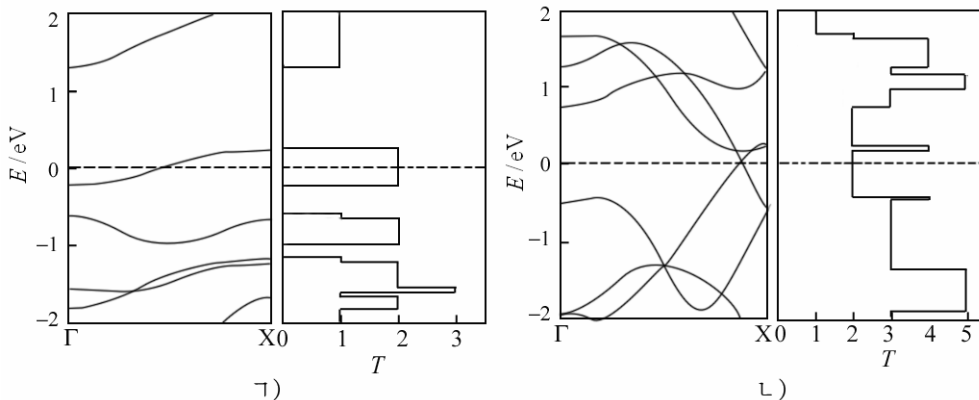


그림 1. CNW[100](a)과 CNW[110](b)의 에너르기띠구조와 투과스펙트르

그림 1에서 보는바와 같이 에너르기띠구조는 다같이 금속에 가깝지만 투과스펙트르에서는 큰 차이가 있다. CNW[100]의 투과스펙트르에서는 여러개의 금지구역이 있지만 CNW[110]의 투과스펙트르에는 금지구역이 없다.

제베크결수가 투과스펙트럼의 경사도에 관계되므로 적당히 혼입물을 넣으면 페르미 준위를 금지구역가까이로 이동시켜 열전능을 높이는데 필요한 나르개농도를 얻을수 있다. CNW의 금지구역이 페르미준위가까이로 이동할 때 우량도가 아주 높아지게 된다.

DFT계산결과로부터 투과도는 전기전압 V_b 와 에너기의 함수로서 다음과 같이 표시된다.

$$T(E, V_b) = \text{Tr}[\Gamma_L(E, V_b) \mathbf{G}_C^+(E) \Gamma_R(E, V_b) \mathbf{G}_C(E)]$$

투과도로부터 전기전도도(G)와 제베크결수(S), 열전도도(κ_e), 우량도(ZT), 열전능(S^2G)을 얻을수 있다. 이때 로렌츠함수

$$L_n(\mu, T) = \frac{2}{h} \int dE T_e(E) \times (E - \mu)^n \times \left[-\frac{\partial f(E, \mu, T)}{\partial E} \right]$$

를 리용하였다.

$$G = -\frac{I}{V} \Big|_{\Delta T=0} = -\frac{1}{V} \times \Delta \mu \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE T(E) \frac{\partial f}{\partial \mu} = e^2 L_0$$

$$S = -\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \Big|_{I=0} = \frac{L_1}{eTL_0}$$

$$\kappa_e = -\frac{I_Q}{\Delta T} \Big|_{I=0} = \frac{1}{T} \times \left(L_2 - \frac{L_1^2}{L_0} \right), \quad ZT = \frac{GS^2T}{\kappa_e + \kappa_{ph}}$$

포논의 투과도와 열전도도는 란다우공식에 의해서

$$T_{ph}[E] = \text{Tr}(G^T \Gamma_L G^a \Gamma_R), \quad \kappa_{ph} = \frac{1}{2\pi} \int d\omega \hbar \omega T_{ph}[E] \left[\frac{\partial f(\omega, T)}{\partial T} \right].$$

300K의 온도에서 CNW[100]과 CNW[110]의 열전기수송특성량들을 화학포텐셜의 함수로 그림 2에 보여주었다.

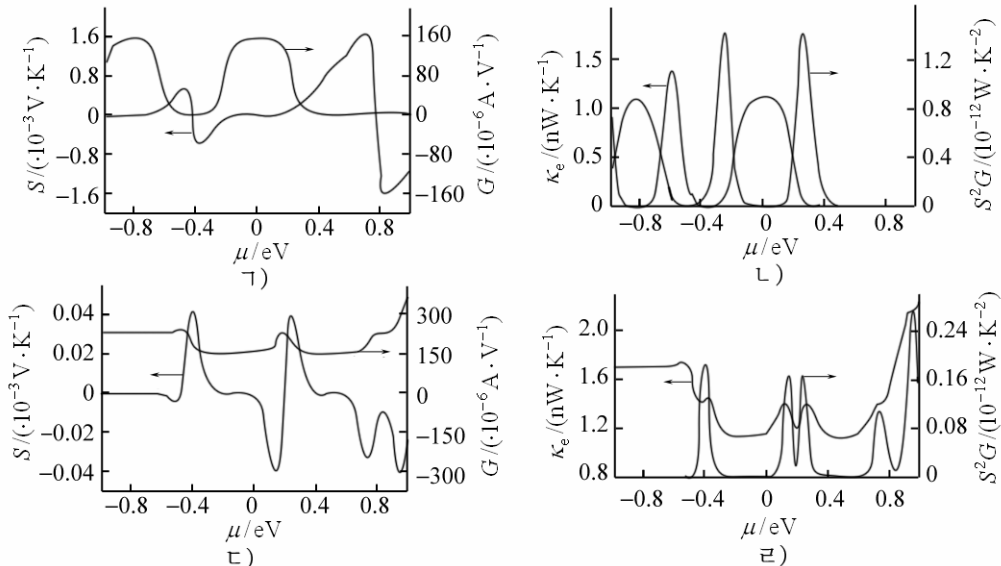


그림 2. CNW[100](ㄱ, ㄴ)과 CNW[110](ㄷ, ㄹ)의 열전기수송특성량

그림 2의 c), d)에서 보는바와 같이 CNW[110]의 제베크결수가 아주 작은 화학포텐셜위치에서 전기전도도가 크고 열전능은 매우 작다. 이것은 CNW[110]의 투과함수가 금지구역이 없이 거의 연속적이기때문이다. 따라서 CNW[110]은 열전기재료로서 적합치 않다는것을 보여준다. CNW[100]이 금지구역가까이에서 제베크결수의 절대값이 상대적으로 크고 전기전도도의 봉우리가 예리해지는데 이로 하여 열전능이 최대로 된다. 이때 전자열전도도는 금지구역모서리에서 상대적으로 작다.

배향이 각이한 CNW들의 우량도가 최대로 되는 화학포텐셜값에서 열전기수송특성량들을 표에 보여주었다.

표. 배향이 각이한 CNW들의 열전기수송특성량

구조	화학포텐셜 μ/eV	제베크결수 $S/(\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1})$	전기전도도 $G/(\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1})$	열전능 $S^2G/(\text{pW} \cdot \text{K}^{-2})$	전자열전도도 $\kappa_e/(\text{nW} \cdot \text{K}^{-1})$	포논열전도도 $\kappa_{ph}/(\text{nW} \cdot \text{K}^{-1})$	우량도 ZT
CNW[100]	0.30	305.3	11.5	1.08×10^{-12}	0.027	0.044	4.62
CNW[110]	-0.41	319.6	20.2	0.27×10^{-12}	1.429	0.220	0.04
P-CNW[100]	0.39	307.8	5.75	0.54×10^{-12}	0.014	0.023	4.55
P-CNW[110]	0.12	269.1	16.5	1.73×10^{-12}	0.041	0.093	3.80

표에서 보는바와 같이 나노선들의 열전도도는 배향에 관계되는데 여기서 CNW[110]의 열전도도는 CNW[100]의 거의 5배나 된다. 이것은 주로 음향학적포논모드의 군속도에 원인이 있으며 또한 CNW[100]이 가지는 표면거치름성이 포논을 산란시켜 나노선의 열전도도를 줄이기때문이다. [100]의 포논열전도도는 CNW[110]의것보다 훨씬 작으며 비슷한 직경을 가진 탄소나노관의것보다도 매우 작다.

CNW의 작은 열전도도는 이것들이 높은 우량도를 가질수 있다는것을 보여준다.

그림 2에서 보는바와 같이 금지구역의 모서리에서 큰 열전능과 작은 전자열전도도를 얻을수 있다. 이것은 화학포텐셜과 페르미준위를 접근시키는 적당한 p형, n형혼입물에 의해 실현될수 있다.

탄소나노관과 같은 다른 구조체들과 비교해볼 때 CNW의 열전도도는 거의 1/10정도 인데 이로 하여 열전능이 좀 작음에도 불구하고 우량도가 증가하게 된다.

우량도의 배향의존성은 CNW[100]이 페르미준위근방에서 금지구역을 가지는데 있다. 그리하여 나르개농도는 상대적으로 큰 열전능과 작은 열전도도를 가지도록 최적화된다.

CNW[100]의 최대우량도값은 4.62로서 다른 열전기재료보다 훨씬 크다. 이것은 CNW[100]을 리용하면 좋은 에네르기변환장치를 만들수 있다는것을 보여준다. 만일 CNW의 직경이 증가하면 열전도도가 그에 따라 증가하므로 우량도값은 감소한다. 그러나 수소화에 의한 동위원소혼입물을 리용하면 직경이 큰 CNW에 대해서도 열전도도를 감소시킬수 있다. 우리는 표면의 탄소원자들을 부분적으로 피동화한 일반적인 경우에 대하여 계산하였다.

부분적으로 피동화된 CNW(P-CNW)의 에네르기띠구조와 투과스펙트르를 그림 3에 보여주었다.

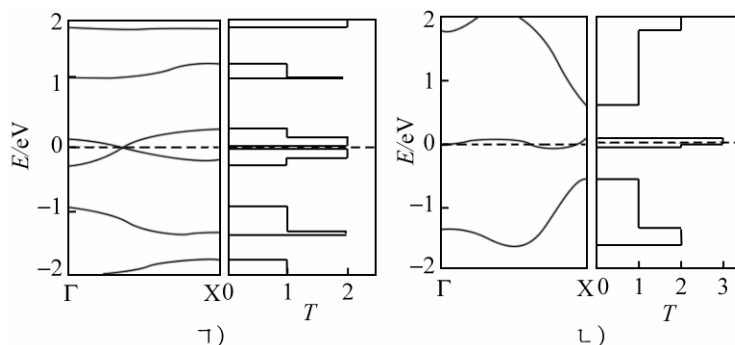


그림 3. P-CNW[100](a)과 P-CNW[110](b)의 에너지띠구조와 투과스펙트럼

P-CNW들은 페르미준위근방에 2개 또는 3개의 금지구역이 있는데 이것은 적당한 혼입물을 주입하여 우량도를 높일수 있다는것을 보여준다.

표에 P-CNW들의 열전기수송특성량들도 제시하였다. 이것은 표면원자들을 부분적으로 피동화할 때 포논열전도도가 현저히 감소한다는것을 보여준다. 그 원인은 추가된 무질서와 탄소원자와 수소원자의 질량차에 의한 산란변화에 있다.

한편 표로부터 P-CNW[100]의 투과결수가 작아져 열전능과 전자열전도도가 약간 감소하는 반면에 P-CNW[110]에 대해서는 금지구역들이 많아져 열전능이 커지고 전자열전도도는 작아진다는것을 알수 있다.

결과 P-CNW[110]의 우량도는 3.8까지 증가한다. 그러나 P-CNW[100]에 대해서는 수소원자의 부분피동화에 의하여 열전도도와 열전능이 다같이 감소하므로 우량도는 여전히 4.6정도로 남아있게 된다.

맺 는 말

배향이 [100]인 탄소나노선이 투과스펙트럼에 금지구역을 가지고있는것으로 하여 그 모서리에서 큰 열전능과 작은 전자열전도도를 가지며 결국 4.0이상의 큰 우량도를 가진다. 반면에 배향이 [110]인 탄소나노선은 금지구역이 없고 우량도가 작지만 부분적인 수소원자피동화에 의하여 그것의 열전도도를 50%정도 줄이고 우량도는 3.0이상으로 올릴수 있다.

참 고 문 헌

- [1] K. Koumoto et al.; Thermoelectric Nanomaterials, Springer, 255~280, 2013.
- [2] K. Stokbro; Journal of Physics : Condensed Matter, 20, 064216, 2008.
- [3] J. Chen et al.; Phys. Rev., B 86, 085103, 2012.

주체105(2016)년 3월 5일 원고접수

First Principle Study on Thermoelectric Transport Properties of Carbon Nanowires using Non-Equilibrium Green's Function Method

Kim Kyong Hwan, Choe Hyon Chol

Thermoelectric transport properties of carbon nanowires with small diameter studied using the non-equilibrium Green's function method combined with density functional theory. Our calculation showed that nanowires with orientation [100] have the zero transmission windows, so can exhibit a large thermopower and a small electron derived thermal conductance at the edge of them, resulting to a large figure of merit larger than 4.0. In other hand, nanowires with orientation [110] have not zero transmission windows, leading to a small figure of merit, but by partial hydrogen passivation its thermoconductivity can be decreased about 50% and the figure of merit can be increased above 3.0.

Key words: non-equilibrium Green's function, thermoelectric transport