

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК ИЗ УГЛЕРОДНЫХ И WS₂-НАНОТРУБОК

В. К. Ксеневи¹, И. Н. Громов¹, И. А. Свито¹, М. В. Шуба²

¹⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: ksenevich@bsu.by

²⁾ НИИ Ядерных проблем, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Исследованы термоэлектрические свойства полученных методом фильтрации через пористые мембраны гибридных пленок с различным содержанием однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и полуизолирующих нанотрубок из дисульфида вольфрама (WS₂-НТ). Установлено влияние температуры и объемного соотношения между проводящей и высокоомной компонентами на коэффициент Зеебека гибридных пленок. Произведена оценка значений фактора мощности гибридных пленок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; дисульфид вольфрама; гибридные пленки; коэффициент Зеебека; фактор мощности.

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES / WS₂ NANOTUBES HYBRID FILMS

V. K. Ksenevich¹, I. N. Gromov¹, I. A. Svito¹, M. V. Shuba²

¹⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,

²⁾ Research Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus
Corresponding author: V. K. Ksenevich (ksenevich@bsu.by)

Thermoelectric properties of hybrid films with different content of single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and semiinsulating tungsten disulfide nanotubes (WS₂-NT) obtained by means of filtration through porous membranes were studied. Influence of the temperature and volume ratios between conducting and high-resistance components on the Seebeck coefficient of hybrid films was found. The values of the power factor of hybrid films were estimated.

Key words: carbon nanotubes; tungsten disulfide; hybrid films; Seebeck coefficient; power factor.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из возможных решений задачи о повышении эффективности использования тепловой энергии является применение термоэлектрических преобразователей, которые позволяют превращать тепловую энергию в электрическую [1]. При этом материалы такого рода преобразователей должны обладать высокими значениями электропроводимости и коэффициента Зеебека, а также низкими величинами коэффициента теплопроводности. Основными интегральными характеристиками материала, позволяющими оценить пригодность его использования для термоэлектрического преобразования, являются термоэлектрическая добротность ZT и фактор мощности PF , которые определяются по следующим формулам:

$$ZT = (S^2 \sigma / k) T, \quad (1)$$

$$PF = S^2 \sigma, \quad (2)$$

где S – коэффициент Зеебека материала, σ – его удельная электропроводность, k – коэффициент теплопроводности, T – температура.

В настоящее время одними из наиболее распространенных и эффективных термоэлектрических материалов являются соединения на основе Te и Bi [2]. Однако из-за высоких цен на теллур и висмут, а также токсичности теллура поиск новых эффективных материалов для термоэлектрических преобразователей является актуальной и важной задачей современного материаловедения. В качестве перспективных термоэлектрических материалов, в которых сочетаются высокие значения электропроводности и коэффициента Зеебека с низкой величиной коэффициента теплопроводности, рассматриваются в том числе и низкоразмерные структуры, например, квантовые ямы, сверхрешетки и квантовые проволоки [3]. В последние годы исследуется возможность использования в качестве термоэлектрических материалов массивов углеродных нанотрубок [4], а также нанотрубок дисульфида вольфрама [5]. Основным недостатком, препятствующем применению обладающих высокой электропроводностью углеродных нанотрубок для преобразования тепловой энергии в электрическую, является их высокая теплопроводность. Нанотрубки WS_2 напротив характеризуются низкими значениями электропроводности и теплопроводности. Поэтому в ряде работ были исследованы термоэлектрические свойства композитов на основе наноструктур из углерода и дисульфида вольфрама [6, 7]. Так, в работе [6] продемонстрировано, что композиты на основе многослойных нанотрубок из дисульфида вольфрама в интервале температур 300–800 К имеют значения коэффициента Зеебека порядка 100 мкВ/К. При этом такие композиты характеризуются достаточно низкими значениями термоэлектрической добротности. Значения коэффициента Зеебека и фактора мощности подобных материалов составляют порядка 100 мкВ/К и 10 мкВт/м K^2 соответственно. Нами ранее была разработана методика получения гибридных пленок из однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и нанотрубок дисульфида вольфрама (WS_2 -НТ), а также исследована их электропроводность [8, 9].

Целью данной работы являлось исследование влияния соотношения между ОУНТ и WS_2 -НТ на термоэлектрические свойства полученных из них гибридных пленок.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Гибридные пленки получались на основе однослойных углеродных нанотрубок диаметром 0,8–1,2 нм и длиной в диапазоне 100 нм–1 мкм, а также многослойных нанотрубок дисульфида вольфрама диаметром 20–180 нм и длиной 1–30 мкм. Изготовление гибридных пленок производилось методом фильтрации через пористые мембраны с размерами пор 0,22 мкм [8]. Для синтеза каждой пленки в фильтровальной ячейке изготавливался 1%-ый водный раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ) додецилсульфата натрия, куда затем добавлялись нанотрубки обоих типов в разных объемных соотношениях. Полученные суспензии подвергались ультразвуковой обработке на протяжении 1 ч на частоте ультразвука, равной 44 кГц для формирования равномерного распределения нанотрубок в растворе. Присутствовавшие в суспензиях агломераты и пучки ОУНТ, а также каталитические частицы, удалялись центрифугированием раствора при ускорении равном 12 000 g в течение 10 минут. В результате были получены гибридные пленки со следующими объемными соотношениями углеродной и WS_2 компонент: 1 мл ОУНТ : 10 мл WS_2 -НТ, 2 мл ОУНТ : 10 мл WS_2 -НТ и

5 мл ОУНТ : 10 мл WS₂-НТ. Образцы с различным соотношением в них ОУНТ и WS₂-НТ обозначены далее нами как HF1, HF2 и HF5 соответственно. После процесса фильтрации полученные пленки промывались дистиллированной водой для удаления ПАВ. Отделение пленки от мембранного фильтра производилось с помощью органического растворителя.

Перед измерениями гибридные пленки переносились на изолирующие подложки из Al₂O₃. Контакты к пленкам формировались с использованием серебряного лака. Измерения электропроводности и коэффициента Зеебека гибридных пленок в диапазоне температур 2–300 К проводились в гелиевом криостате с замкнутым циклом охлаждения Cryogenic Ltd.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами ранее было установлено, что увеличение содержания ОУНТ в гибридных пленках приводило к увеличению их электропроводности [9]. При этом температурные зависимости сопротивления $R(T)$ всех гибридных пленок могут быть аппроксимированы в области низких температур 2–20 К в рамках механизма прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, а в области высоких температур ~20–300 К – в рамках модели флуктуационно-индуцированного туннелирования носителей заряда [9]. На рисунке 1 представлены пересчитанные из зависимостей $R(T)$ с учетом геометрических размеров пленок температурные зависимости электропроводности образцов в диапазоне температур 2–300 К.

Измеренные в диапазоне температур 2–300 К температурные зависимости коэффициента Зеебека гибридных пленок с разным соотношением в них между углеродными и WS₂ нанотрубками представлены на рисунке 2.

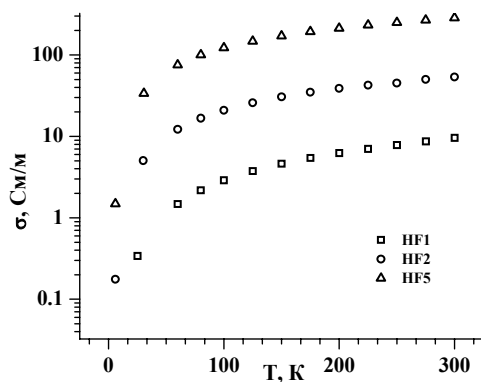


Рисунок 1. Температурные зависимости электропроводности гибридных пленок из ОУНТ и WS₂-НТ

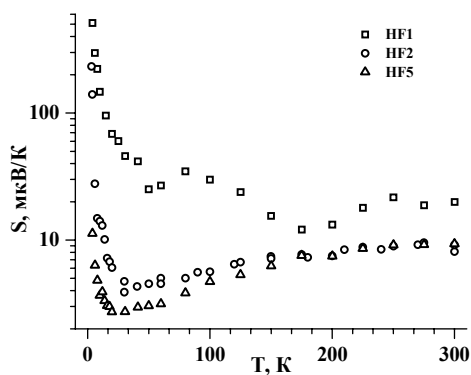


Рисунок 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека гибридных пленок из ОУНТ и WS₂-НТ

Для всех трех образцов в области низких температур, в которых механизмом электропроводности является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка [9], наблюдается резкое уменьшение коэффициента Зеебека с ростом температуры. При этом для характеризующихся более высокой электропроводностью гибридных пленок HF2 и HF5 в области высоких температур коэффициент Зеебека S увеличивается при повышении температуры (с тенденцией к насыщению в диапазоне

200-300 К). Поведение коэффициента Зеебека S высокоомной пленки HF1 при этом характеризуется слабой зависимостью от температуры. Также видно, что увеличение объемного содержания ОУНТ в пленках приводит к уменьшению их коэффициента Зеебека. При температурах выше 40 К значения S пленок находятся в интервале 2–45 мкВ/К, что как минимум на порядок ниже значений характерных для других композитов, содержащих полупроводниковые наноструктуры дисульфида вольфрама [6, 7]. Это свидетельствует о влиянии уменьшения теплопроводности гибридных пленок при увеличении в них объемной доли неорганических WS_2 -НТ.

По данным измерений температурных зависимостей электропроводности [9] и коэффициента Зеебека гибридных пленок была произведена оценка значений фактора мощности PF образцов согласно формуле (2). Полученные температурные зависимости $PF(T)$ гибридных пленок представлены на рисунке 3.

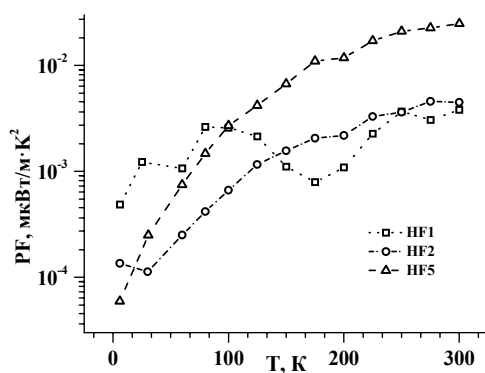


Рисунок 3. Температурные зависимости фактора мощности гибридных пленок из ОУНТ и WS_2 -НТ

Видно, что значения фактора мощности для гибридных пленок из ОУНТ и WS_2 -НТ составляют величины порядка 10^{-4} – 10^{-2} мкВт/м·К², что существенно меньше значений фактора мощности для подобных материалов на основе наноструктур из углерода и дисульфида вольфрама [4, 7]. Такие низкие значения PF обусловлены в первую очередь малыми значениями коэффициента Зеебека гибридных пленок, а также низкой электропроводностью в случае высокоомных образцов. При этом наиболее высокое значение фактора мощности наблюдается у наиболее проводящего образца, что обусловлено частичной компенсацией низких

значений коэффициента Зеебека относительно высокой электропроводностью.

Можно сделать вывод, что метод фильтрации через пористые мембраны характеризующихся высокими значениями электро- и теплопроводности ОУНТ, а также низкими значениями параметров σ и k WS_2 -НТ, предполагающий их перемешивание в различных пропорциях, не является достаточно эффективным для формирования термоэлектрических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследований термоэлектрических свойств гибридных пленок с различным объемным содержанием углеродных и WS_2 нанотрубок в диапазоне температур 2–300 К. Обнаружено, что наибольшим значением фактора мощности характеризуются гибридные пленки с наибольшим содержанием в них ОУНТ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Shakouri, A. Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials / A. Shakouri // Ann. Rev. Mater. Res. — 2011. — Vol. 41. — P. 399–431.
2. Enhanced electrical properties of stoichiometric $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ film with high crystallinity via layer-by-layer in-situ Growth / X. Mu [et al.] // Nano energy. — 2017. — Vol. 33 — P. 55–64.
3. Quantum wells and quantum wires for potential thermoelectric applications / M.S. Dresselhaus [et al.] // Semicond. Semimet. — 2001. — Vol. 71 — P. 1-121.

4. Структурные и термоэлектрические свойства оптически прозрачных тонких пленок на основе одностенных углеродных нанотрубок / И.А. Тамбасов [и др.] // Физика твердого тела. — 2018. — Т.60, вып. 12. — С. 2456-2462.
5. Thermoelectric properties of WS₂ nanotube networks / H. Kawai [et al.] // Appl. Phys. Expr. — 2017. — Vol. 10 — P. 015001 (3 pp.).
6. Enhanced thermoelectric properties of tungsten disulfide-multiwalled carbon nanotube composites / Daewoo Suh [et al.] // Journal of Materials Chemistry. — 2012. — Vol. 22, № 40. — P. 21376-21381.
7. Enhanced Thermoelectric Properties of WS₂/Single-Walled Carbon Nanohorn Nanocomposites / J.H. Kim [et al.] // Crystals. — 2020. — Vol. 10, №. 4. — P. 140-150.
8. Electrical properties of carbon nanotubes/WS₂ nanotubes (nanoparticles) hybrid films / V.K. Ksenevich [et al.] // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. — 2016. — Vol. 7, № 3. — P. 37—43.
9. Комбинационное рассеяние света и механизмы электропроводности в гибридных пленках из углеродных и неорганических нанотрубок / В.К. Ксеневиц [и др.] // Материалы и структуры современной электроники : материалы IX Междунар. науч. конф., Минск, 14–16 окт. 2020 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2020. — С. 452–457.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРА ЗАТУХАНИЯ НА КОЛЕБАНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ, ВОЗБУЖДАЕМЫЕ В ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННЫМ ТОКОМ

А. В. Кухарев, Г. А. Неверовский, А. В. Петраковская

*Витебский государственный университет имени П.М. Машерова,
Московский пр-т 33, 210038 Витебск, Беларусь,
e-mail: kukharev.av@gmail.com*

Получены результаты микромагнитного моделирования колебаний намагниченности, возбуждаемых спин-поляризованным током по механизму переноса спина Слончевского-Берже в цилиндрической гетерогенной наноструктуре кобальт/медь/кобальт (5 нм/2 нм/5 нм) в отсутствии внешних магнитных полей. Определены конфигурации структуры, при которых колебания намагниченности в диске кобальта являются устойчивыми и незатухающими. Изучено влияние параметра затухания Гильберта на частоту колебаний и на пороговые токи, необходимые для возбуждения периодических (затухающих) колебаний.

Ключевые слова: перенос спина; спинтронный наноосциллятор; колебания намагниченности; ферромагнетная наноструктура.

INFLUENCE OF THE DAMPING PARAMETER ON MAGNETIZATION OSCILLATIONS EXCITED IN FERROMAGNETIC NANOSTRUCTURES BY SPIN-POLARIZED CURRENT

A. V. Kukharev, G. A. Neverovsky, A. V. Petrakovskaya

*Vitebsk State University named after P.M. Masherov, Moskovskiy Avenue, 33,
210038 Vitebsk, Belarus
Corresponding author: A. V. Kukharev (kukharev.av@gmail.com)*