

Влияние углеродных нанотрубок на термоэлектрические свойства сплавов Гейслера *p*- и *n*-типа

© Е.М. Elsehly^{1,2}, А. El-Khouly^{1,2}, Mohamed Asran Hassan², А.П. Новицкий², Д.Ю. Карпенков³, Д.С. Пашкова², Н.Г. Чеченин⁴, Т. Uchimoto⁵, Н. Miki⁵, Ю.Н. Пархоменко^{3,6}, В.В. Ховайло^{2,7}

¹ Physics Department, Faculty of Science, Damanhour University, 22516 Damanhour, Egypt

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, 119049 Москва, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), 119991 Москва, Россия

⁴ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

⁵ Institute of Fluid Science, Tohoku University, 980-8577 Sendai, Japan

⁶ АО „Гиредмет“, 111524 Москва, Россия

⁷ Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015 Белгород, Россия

E-mail: elsehlyfigo@yahoo.com, khovaylo@misis.ru

Поступила в Редакцию 20 октября 2021 г.

В окончательной редакции 25 октября 2021 г.

Принята к публикации 25 октября 2021 г.

Представлены результаты исследования влияния углеродных нанотрубок на термоэлектрические свойства половинных сплавов Гейслера $(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$ *p*-типа и $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ *n*-типа. Полученные экспериментальные данные указывают на сильное влияние углеродных нанотрубок на электрическую проводимость и коэффициент Зеебека соединения *n*-типа, в то время как изменения этих свойств в соединении *p*-типа были существенно меньше. Предполагается, что возможной причиной этого различия является формирование проводящего кластера углеродных нанотрубок в образце сплава Гейслера *n*-типа.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, термоэлектрические свойства, сплав Гейслера, электрическая проводимость, коэффициент Зеебека.

DOI: 10.21883/FTP.2022.02.51955.28

1. Введение

Одним из подходов к повышению термоэлектрической добротности *ZT* материалов является формирование композитов на основе термоэлектрической матрицы и нанодисперсного наполнителя. Такой подход позволяет существенно снизить решеточную теплопроводность за счет усиления рассеяния средне- и длинноволновых фононов на границах раздела между матрицей и наполнителем. Кроме этого, рост плотности состояний электронов на уровне Ферми и эффекты фильтрации носителей могут приводить к увеличению коэффициента Зеебека [1].

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются в качестве добавок ко многим конструкционным и функциональным материалам для улучшения их свойств [2]. Несмотря на то что УНТ обладают слабо выраженными термоэлектрическими свойствами, что в основном связано с их высокой теплопроводностью и низким значением коэффициента Зеебека [3], они широко использовались в качестве добавок к ряду термоэлектрических материалов. Наиболее активно исследовалось влияние УНТ

на термоэлектрические свойства материалов на основе Bi_2Te_3 [4–8]. Было показано, что УНТ значительно улучшают *ZT* теллуридов висмута *n*-типа [4,5], тогда как в материалах *p*-типа существенного повышения *ZT* не наблюдалось [6,7]. Наряду с этим, в литературе сообщалось об изучении влияния УНТ на термоэлектрические свойства $\text{MnSi}_{1.75}$ [9], $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [10], $\alpha\text{-MgAgSb}$ [11], Bi_2S_3 [12], SnTe [13,14], ZnO [15] и ряда полимеров [16–18].

Насколько нам известно, влияние УНТ на термоэлектрические свойства сплавов Гейслера до настоящего времени не исследовалось. В большом семействе этих сплавов различают полные сплавы Гейслера, которые характеризуются общей формулой X_2YZ и кристаллической структурой типа L_{21} , и половинные сплавы Гейслера XYZ со структурой типа C_{1b} . В обоих случаях *X, Y* — *3d* или *4d* переходные элементы, либо редкоземельные металлы, а *Z* — металлоид. Наиболее высокие значения термоэлектрической добротности были получены для половинных сплавов Гейслера, где удалось достичь $ZT > 1$ как в соединениях *n*-типа, так и в соединениях *p*-типа [19]. Учитывая растущий инте-

рес к изучению влияния УНТ на термоэлектрические свойства материалов [7–18], для подобных исследований нами были выбраны материалы на основе половинных сплавов Гейслера $\text{Ni}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{Sn}$ n -типа и $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{Sb}$ p -типа.

2. Образцы и методы исследования

Слитки номинального химического состава $(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$ (NFS) p -типа и $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ (TNS) n -типа были синтезированы из исходных химических элементов методами дуговой и индукционной плавки в атмосфере аргона. Слитки лигатуры переплавляли трижды в дуговой печи для обеспечения однородности. Избыток Sb добавлялся в шихту для компенсации ее потерь вследствие испарения при индукционной плавке. Изготовленные сплавы отжигались в вакуумированных кварцевых трубках в течение 72 ч при разных температурах (923 К для $(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$ и 1073 К для $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$), после чего оба сплава подвергались закалке в холодную воду. Отожженные слитки были измельчены до состояния мелкого порошка, разделены на две части и к одной из частей были добавлены углеродные нанотрубки в количестве 1% по весу. Перемешивание порошка и УНТ проводилось в шаровой мельнице в атмосфере аргона в течение 2 ч со скоростью вращения 450 об/мин при соотношении шаров к порошковой смеси 10:1. Порошки консолидировались в вакууме на установке искрового плазменного спекания (ИПС) Labox 650, Sinter Land при давлении 50 МПа и температурах 1023 К (NFS) и 1173 К (TNS) (процесс консолидации образцов на установке ИПС подробно описан в работе [20]). Консолидированные образцы в виде дисков были отожжены при 923 К (NFS) и 1073 К (TNS) в течение 3 сут.

Анализ фазового состава исследуемых образцов проводился на дифрактометре Дифрей 401 с использованием $\text{CrK}\alpha$ ($\lambda = 2.2909 \text{ \AA}$) излучения. Для качественного элементного анализа был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan Vega 3SB с приставкой для проведения энергодисперсионного анализа. Теплопроводность образцов определялась из температурных зависимостей температуропроводности, измеренных на установке Netzsch LFA 447 методом лазерной вспышки в температурном интервале 300–873 К. Температурные зависимости электропроводности и коэффициента термоэдс определялись в диапазоне температур 300–873 К четырехзондовым и дифференциальным методами соответственно.

3. Результаты исследований

Рентгенограммы, снятые при комнатной температуре на порошках сплавов $(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$ (NFS) и $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ (TNS), представлены на рис. 1.

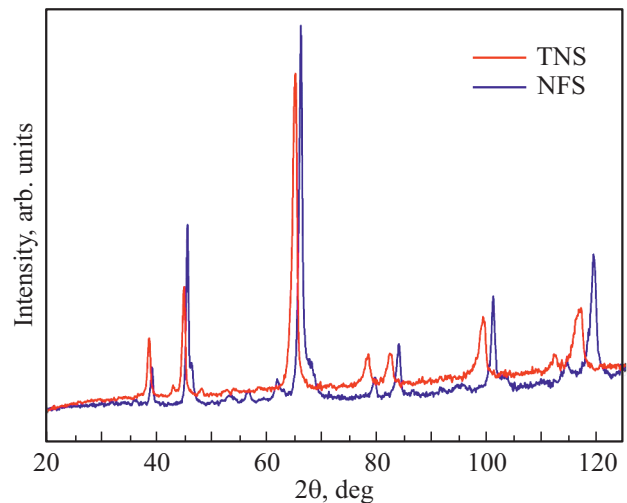


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$ (NFS) и $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ (TNS), снятые при комнатной температуре.

Положение основных пиков соответствует кубической структуре с параметром решетки $a = 5.9950 \text{ \AA}$ для NFS и $a = 6.0269 \text{ \AA}$ для TNS соответственно, что находится в хорошем согласии с литературными данными [19,21,22]. Результаты рентгенографического и электронно-микроскопического анализов не указывают на существование примесных фаз в исследуемых образцах. По результатам энергодисперсионного анализа установлено, что реальный химический состав слитков равен (в ат%) $\text{Nb}_{17.2}\text{Ta}_{7.8}\text{Ti}_{5.9}\text{Fe}_{34.3}\text{Sb}_{34.7}$ и $\text{Ti}_{17.3}\text{Zr}_9\text{Hf}_{8.1}\text{Ni}_{33}\text{Sn}_{32.6}$, что близко к номинальным составам.

Температурные зависимости электрической проводимости σ и коэффициента Зеебека S для образцов $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ и $(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$ без добавок (TNS и NFS) и с добавками углеродных нанотрубок (TNS + CNT и NFS + CNT соответственно) представлены на рис. 2. Из полученных данных следует, что степень влияния УНТ на термоэлектрические свойства сплавов Гейслера сильно зависит от типа проводимости этих сплавов. В то время как добавление УНТ к соединению $(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$ p -типа приводит к примерно 2-кратному росту электрической проводимости и уменьшению коэффициента Зеебека, добавление УНТ к соединению $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ n -типа сопровождается изменением значений σ и S почти на порядок (рис. 2, *a, b*). Фактор мощности, который определяется как $PF = S^2\sigma$, также подвержен большему влиянию УНТ в сплаве n -типа (рис. 2, *c*). Отметим, что сильная зависимость степени влияния УНТ от типа проводимости материалов наблюдалась также для теллуридов висмута [4–7].

На наш взгляд, существенное различие в степени влияния УНТ на термоэлектрические свойства сплавов Гейслера p - и n -типа (рис. 2) может быть качественно объяснено, принимая во внимание тип проводимости самих углеродных нанотрубок. Учитывая то,

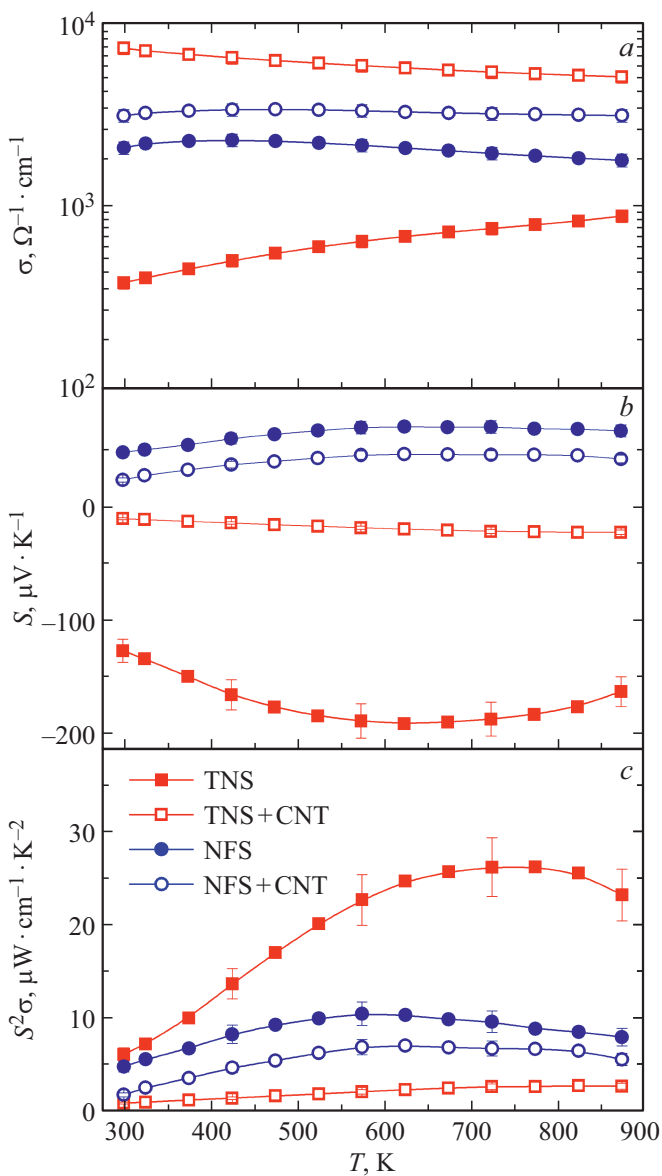


Рис. 2. Температурные зависимости электрической проводимости (a), коэффициента Зеебека (b) и фактора мощности (c) образцов $(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$ и $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ без добавок (TNS, NFS) и с добавками углеродных нанотрубок (TNS + CNT, NFS + CNT).

что УНТ являются проводниками p -типа со значениями коэффициента Зеебека при комнатной температуре $\sim 20\text{--}40$ $\text{мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$ [3], их добавление к сплаву Гейслера $(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$ p -типа, который имеет при комнатной температуре относительно небольшое значение $S \approx 50$ $\text{мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$ и сравнительно большую электропроводность $\sigma \approx 2000$ $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, приводит к относительно небольшому изменению как S , так и σ (рис. 2). С другой стороны, добавки УНТ p -типа к сплаву Гейслера $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ n -типа ожидаемо приводят к сильному уменьшению абсолютного значения коэффициента Зеебека с $S \approx -125$ до -15 $\text{мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$. Рост

электропроводности с $\sigma \approx 400$ $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в образце TNS без нанотрубок до $\sigma \approx 8000$ $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в образце TNS + CNT можно объяснить, принимая во внимание то, что транспортные свойства образца TNS + CNT обусловлены как электронами, так и дырками.

Необходимо отметить, что изменение почти на порядок величин электрической проводимости и коэффициента Зеебека при добавлении УНТ к $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ может указывать на то, что транспортные свойства и термоэдс образца TNS + CNT определялись свойствами УНТ, которые сформировали проводящий кластер в матрице $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$. В поддержку такого предположения свидетельствуют данные по теплопроводности κ изучаемых образцов без добавления и с добавлением углеродных нанотрубок. Из рис. 3, a видно, что теплопроводность $(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$ немного понижается при добавлении УНТ, что, по всей вероятности, вызвано ростом процессов рассеяния фононов на границах раздела между матрицей и нанотрубками. С другой стороны, теплопроводность $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ при комнатной температуре резко возрастает с $\kappa \approx 2.8$ $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ в образце без УНТ до $\kappa \approx 6$ $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ в образце с УНТ, процессы рассеяния фононов на границах раздела между матрицей и нанотрубками перекрываются процес-

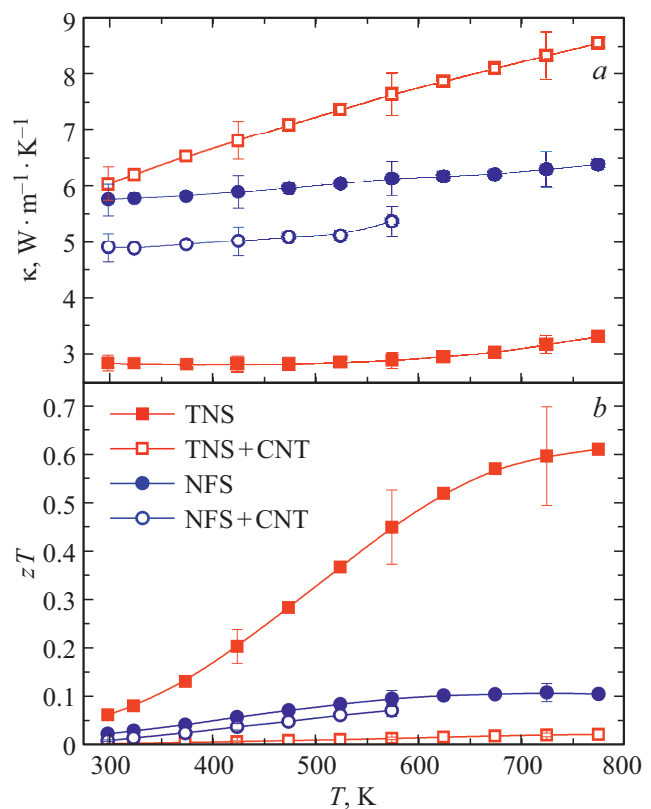


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности (a) и термоэлектрической добротности (b) образцов $(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$ и $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ без добавок (TNS, NFS) и с добавками углеродных нанотрубок (TNS + CNT, NFS + CNT).

сами теплопереноса по проводящему кластеру УНТ в матрице $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$.

Суммируя данные по влиянию УНТ на термоэлектрические свойства сплавов Гейслера $(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$ и $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ (рис. 3, *b*), необходимо отметить сильное падение термоэлектрической добротности ZT сплава $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ при добавлении к нему углеродных нанотрубок. Почти 10-кратное уменьшение ZT в этом соединении при добавлении нанотрубок обусловлено прежде всего очень большим понижением абсолютной величины коэффициента Зеебека S (рис. 2, *b*) и существенным повышением теплопроводности κ (рис. 3, *a*).

4. Заключение

В работе впервые исследовано влияние углеродных нанотрубок на термоэлектрические свойства сплавов Гейслера *p*- и *n*-типа. Пока рано, что добавки УНТ приводят к 10-кратному изменению электрической проводимости и термоэдс в сплаве Гейслера *n*-типа, в то время как изменения этих свойств в сплаве *p*-типа существенно меньше. В качестве развития этих исследований в будущем представляется интересным изучение термоэлектрических свойств материалов с разным содержанием УНТ, что позволит определить порог протекания и тенденции в изменении термоэлектрических свойств соединений *n*- и *p*-типа проводимости с увеличением содержания углеродных нанотрубок.

Финансирование работы

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-985, контракт № 13.2251.21.0052), Academy of Scientific Research and Technology (ASRT), Egypt (grant N 6735), Institute of Fluid Science, Tohoku University, Japan (Collaborative Research Project N J21I093).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.-D. Chen, Z. Xiong, S.-Q. Bai. *J. Inorg. Mater.*, **25**, 561 (2010).
- [2] V.N. Popov. *Mater. Sci. Eng. R*, **43**, 61 (2004).
- [3] N.T. Hung, A.R.T. Nugraha, R. Saito. *Energies*, **12**, 4561 (2019).
- [4] D.-H. Park, M.-Y. Kim, T.-S. Oh. *Current Appl. Phys.*, **11**, S41 (2011).
- [5] Y. Zhang, X.L. Wang, W.K. Yeoh, R.K. Zheng, C. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 031909 (2012).
- [6] F. Ren, H. Wang, P.A. Menchhofer, J.O. Kiggans. *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 221907 (2013).
- [7] H. Bark, J.-S. Kim, H. Kim, J.-H. Yim, H. Lee. *Current Appl. Phys.*, **13**, S111 (2013).
- [8] B. Trawiński, B. Bochentyn, N. Gostkowska, M. Łapiński, T. Miruszewski, B. Kusz. *Mater. Res. Bull.*, **99**, 10 (2018).
- [9] D.Y. Nhi Truong, H. Kleinke, F. Gascoin. *Dalton Trans.*, **43**, 15092 (2014).
- [10] Q. Zhang, Z. Zhou, M. Dylla, M.T. Agne, Y. Pei, L. Wang, Y. Tang, J. Liao, J. Li, S. Bai, W. Jiang, L. Chen, G.J. Snyder. *Nano Energy*, **41**, 501 (2017).
- [11] J. Lei, D. Zhang, W. Guan, Z. Ma, Z. Cheng, C. Wang, Y. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **113**, 083901 (2018).
- [12] Y. Liao, W. Liu, W. Jia, B. Wang, L. Chen, K. Huang, M.J. Montgomery, J. Qian, S. Lv, L.D. Pfefferle. *Adv. Electron. Mater.*, **7**, 2100468 (2021).
- [13] Z. Ma, C. Wang, Y. Chen, L. Li, S. Li, J. Wang, H. Zhao. *Mater. Today Phys.*, **17**, 100350 (2021).
- [14] J. Fan, X. Huang, F. Liu, L. Deng, G. Chen. *Composites Commun.*, **24**, 100612 (2021).
- [15] S. Liu, G. Li, M. Lan, M. Zhu, T. Mori, Q. Wang. *J. Phys. Chem. C*, **124**, 12713 (2020).
- [16] H. Yan, K. Kou. *J. Mater. Sci.*, **49**, 1222 (2014).
- [17] Kh. Yusupov, A. Zakhidov, S. You, S. Stumpf, P.M. Martinez, A. Ishteev, A. Vomiero, V. Khovaylo, U. Schubert. *J. Alloys Compd.*, **741**, 392 (2018).
- [18] Kh. Yusupov, D. Hedman, A.P. Tsapenko, A. Ishteev, S. You, V. Khovaylo, A. Larsson, A.G. Nasibulin, A. Vomiero. *J. Alloys Compd.*, **845**, 156354 (2020).
- [19] R.J. Quinn, J.-W.G. Bos. *Mater. Adv.*, **2**, 6246 (2021).
- [20] V.B. Osvenskiy, V.P. Panchenko, Yu.N. Parkhomenko, A.I. Sorokin, D.I. Bogomolov, V.T. Bublik, N.Yu. Tabachkova. *J. Alloys Compd.*, **586**, S413 (2014).
- [21] В.В. Ховайло, А.И. Воронин, В.Ю. Зуева, М.А. Середина, Р. Чаттерджи. *ФТП*, **51**, 752 (2017).
- [22] A. El-Khouly, A. Novitskii, I. Serhiienko, A. Kalugina, A. Sedegov, D. Karpenkov, A. Voronin, V. Khovaylo, A.M. Adam. *J. Power Sources*, **477**, 228768 (2020).

Редактор Г.А. Оганесян

Influence of carbon nanotubes on thermoelectric properties of *p*- and *n*-type Heusler alloys

E.M. Elsehly^{1,2}, *A. El-Khouly*^{1,2},
*Mohamed Asran Hassan*², *A.P. Novitskii*²,
*D.Yu. Karpenkov*³, *D.S. Pashkova*²,
*N.G. Chechenin*⁴, *T. Uchimoto*⁵, *H. Miki*⁵,
Yu.N. Parkhomenko^{3,6}, *V.V. Khovaylo*^{2,7}

¹ Physics Department, Faculty of Science,
Damanhour University,
22516 Damanhour, Egypt

² National University of Science
and Technology „MISIS“,
119049 Moscow, Russia

³ Lomonosov Moscow State University
(Faculty of Physics),
119991 Moscow, Russia

⁴ Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

⁵ Institute of Fluid Science, Tohoku University,
980-8577 Sendai, Japan

⁶ GSC „Giredmet“,
111524 Moscow, Russia

⁷ Belgorod State University,
308015 Belgorod, Russia

Abstract This paper presents the results of studying the effect of carbon nanotubes on thermoelectric properties of *p*-type $(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$ and *n*-type $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}$ half Heusler alloys. The experimental data obtained indicate a strong effect of the carbon nanotubes on electrical conductivity and Seebeck coefficient of the *n*-type compound, while the changes in these properties in the *p*-type compound were significantly less. It is suggested that a possible reason for this difference is the formation of a conducting cluster of carbon nanotubes in the sample of the *n*-type Heusler alloy.