

УДК 538.22

Рево С.Л.¹, д.ф.м.н., проф.
Хуторянська Н.В.¹, інж.
Іваненко К.О.¹, к.ф.м.н., с.н.с.
Копань В.С.¹, д.ф.-м.н., проф.
Бошко О.І.¹, асп.

Термоелектрорушійна сила багатошарових композицій з алюмінію і вуглецевих нанотрубок

Зміна термо-е.р.с. одношарових і багатошарових алюмінієвих фольг, а також фольг багатошарових композицій з алюмінію і вуглецевих нанотрубок (ВНТ) здійснюється при деформаціях $\varepsilon < 60\%$ внаслідок розсіювання електронів провідності на дислокаціях, а при $\varepsilon = (70 \dots 96)\%$ - за рахунок їх розсіювання на границях між шарами (термоелектричний розмірний ефект), коли довжина вільного пробігу електрона ($l \sim 30$ нм) є порівняною з товщиною шару $h \sim (40 \dots 60)$ нм

Енергія активації процесу релаксації термо-е.р.с. при відпалі зразків наростає по ряду: Al одношаровий, Al багатошаровий, Al-0,5 % мас. ВНТ, Al-1,5 % мас. ВНТ.

Ключові слова: термоелектрорушійна сила, багатошаровий композиційний матеріал, розмірний ефект.

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т Глушкова 4д, e-mail: hutor@univ.kiev.ua

S. L. Revo¹, Dr. Sci., Prof.,
N.V. Khutoryanska¹, eng,
K.O.Ivanenko¹, Ph.D., Sen.Sci.Res.
V.S. Kopan¹, Dr. Sci., Prof.
O.I.Boshko¹, Ph.D. stud.

Thermoelectric power of multilayer compositions of aluminum and carbon nanotubes

Changing the thermoelectric power monolayer and multilayer aluminum foil and multilayer foils compositions of aluminum and carbon nanotubes (CNT) is the deformation $\varepsilon < 60\%$ due to the scattering of conduction electrons at dislocations and at $\varepsilon = (70 \dots 96)\%$ - due to their scattering on the boundaries between the layers (thermoelectric size effect), when the electron mean free path ($l \sim 30$ nm) is comparable with the layer thickness $h \sim (40 \dots 60)$ nm.

The activation energy of the relaxation process thermoelectric power during the annealing of samples increases for a number of: Al layered, Al multilayer, Al-0, 5 % by weight. CNT, Al-1,5 % by weight. CNT.

Key Words: thermoelectric power, multilayered composite material, size effect.

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: hutor@univ.kiev.ua

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Вступ

В роботах [1, 2] досліджені фізичні властивості багатошарових композиційних матеріалів (БКМ), що склалися з різноманітних компонентів. Було показано, що коли товщина шарів цих компонентів досягає нанорозмірів, більшість фізичних параметрів (границя міцності, коерцитивна сила, термо-е.р.с., електроопір, розчинність у воді з виділенням водню тощо) БКМ значно відрізняються від параметрів композицій, що використовуються на практиці і мають товщини шарів $h = (10 \dots 100)$ мкм. В цій роботі наведено результати дослідження мало вивченої системи Al-багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Ці БКМ цікаві малою

розчинністю вуглецю в Al у твердому стані, яка не перевершує $(0,02 \dots 0,04)\%$ [3].

Мета роботи – встановлення методом термо-е.р.с. закономірностей еволюції дефектів кристалічної будови в БКМ Al-ВНТ при наклепі та відпалі.

Експериментальні результати і їх обговорення

Зразки БКМ одержано методом глибокої деформації вальцюванням пакету з фольг алюмінію А999, розділених шарами з ВНТ, одержаних за способом, описаному у роботі [4]. Спочатку пакет відпалювали при 653 К протягом 3...5 хвилин, потім вальцювали так, що товщина

пакету за перше проходження між валками зменшувалась на (20...30) %. Подальше вальцювання багатошарової фольги здійснювали без відпалів, при кімнатній температурі.

Диференційну термо-е.р.с. (E_T) досліджували за методикою, викладеною у роботі [5]. Вимірювання проводили потенціометром з ціною поділки шкали 10^{-8} В і вхідним опором 20 Ом. Еталонною гілкою термопару слугувала відпалена алюмінієва фольга. Експериментальні результати наведені на рис. 1-4 та в таблиці 1.

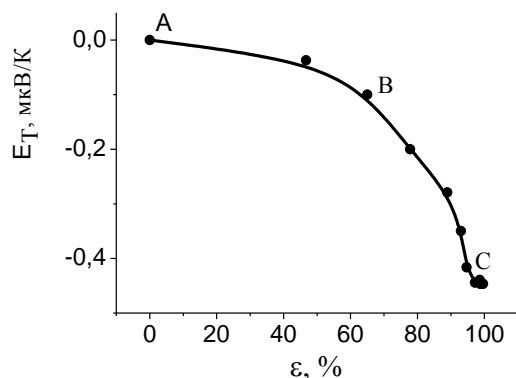


Рис. 1. Залежність АВС термо-е.р.с. E_T алюмінієвої фольги від деформації ε .

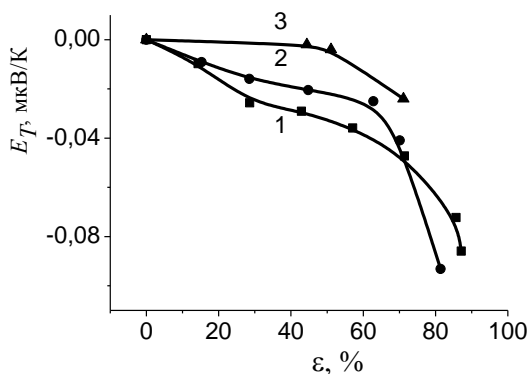


Рис. 2. Залежності величини наведеної деформацією ε термо-е.р.с. E_T від ступеню відносної деформації зразків Al-0,5 % мас. ВНТ (1), Al-1,5 % мас. ВНТ (2) та шаруватого алюмінію (3).

Розглянемо спочатку вплив відносної деформації (ε) на термо-е.р.с. суцільної (не шаруватої) високочистої алюмінієвої фольги (рис. 1). Ділянка АВ виникає внаслідок накопичення дефектів кристалічної будови [6] і виникнення текстури. В алюмінію вакансії, що утворюються при деформації, частково зникають у процесі самої деформації. Максимальна

($\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$) густина дислокацій утворюється в області $\varepsilon=40\ldots 60\%$ і не зростає при подальшій деформації [6]. При $\varepsilon=50\ldots 70\%$ величина E_T спадає внаслідок формування текстури. Характерно, що після відпалу таких зразків протягом (100...150) хвилин при 350К термо-е.р.с., що наведена деформацією зникає. Ділянка ВС обумовлена розсіянням електронів на поверхнях фольги (розмірний або «масштабний» ефект), товщина якої (h) при вальцюванні зменшується до ~ 10 мкм.

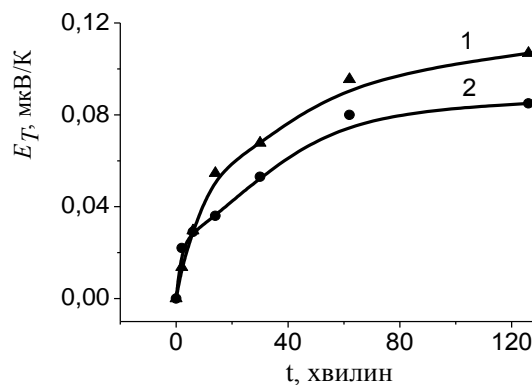


Рис. 3. Залежність термо-е.р.с. E_T зразків шаруватого алюмінію від часу t ізотермічного сходінкового відпалу при температурах 433 К (1), 348 К (2).

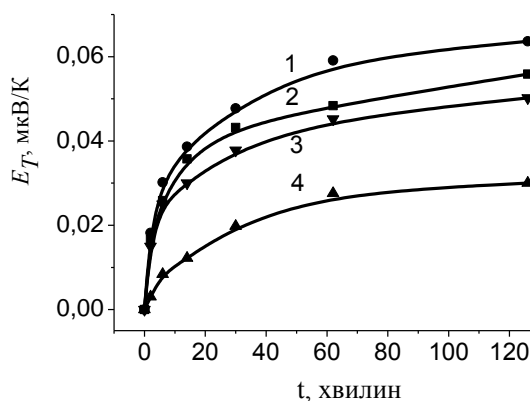


Рис. 4. Залежність термо-е.р.с. E_T зразків Al-0,5 % мас. ВНТ (1, 2) та Al-1,5 % мас. ВНТ (3, 4) від часу t ізотермічного сходінкового відпалу при температурах 348 К (2, 4), 433 К (1, 3).

В роботі [7] показано, що

$$E_T - E_0 = \frac{E_0}{(\rho_0 / \Delta \rho) + 1} \left(\frac{(\partial \ln \Delta \rho / \partial E)}{(\partial \ln \rho_0 / \partial E)} - 1 \right)_{E_F}, \quad (1)$$

$$\Delta\rho = (3l/8h)\rho_0, \quad (2) \quad \text{- круту залежність } E_T = f(\varepsilon) \text{ на ділянці ВС кривої (рис. 1).}$$

де E_0 - термо-е.р.с. товстої фольги, l і E - довжина вільного пробігу і енергія електронів зразках БКМ з малою товщиною шарів розсіяння

Таблиця 1

Параметри для розрахунку енергії активації (Q [ккал/моль]) для шаруватого алюмінію, БКМ Al-0,5 % мас. ВНТ та БКМ Al-1,5 % мас. ВНТ.

Рівень перерізу ізотерм	Зразок		
	Al шаруватий	Al-0.5 % мас. ВНТ	Al-1.5 % мас. ВНТ
1	$t_1 = 10$ хв. $t'_1 = 18$ хв. $Q_1 = 9$	$t_1 = 10$ хв. $t'_1 = 14$ хв. $Q_1 = 15$	$t_1 = 1$ хв. $t'_1 = 10$ хв. $Q_1 = 34$
2	$t_2 = 20$ хв. $t'_2 = 40$ хв. $Q_2 = 10$	$t_2 = 25$ хв. $t'_2 = 40$ хв. $Q_2 = 17$	$t_2 = 4$ хв. $t'_2 = 30$ хв. $Q_2 = 30$
3	$t_3 = 45$ хв. $t'_3 = 80$ хв. $Q_3 = 9$	$t_1 = 50$ хв. $t'_3 = 120$ хв. $Q_3 = 13$	$t_1 = 14$ хв. $t'_3 = 120$ хв. $Q_3 = 32$
\overline{Q} [ккал/моль]	9 ± 1	15 ± 1	32 ± 1
$\Delta\overline{Q}$	1	1	1
$\left \frac{\Delta\overline{Q}}{\overline{Q}} \right * 100\%$	11	7	3

провідності, ρ_0 - питомий опір товстої фольги ($h \gg l$), E_F — енергія Фермі.

Оскільки

$$\left(\frac{(\partial \ln \Delta\rho / \partial E)}{(\partial \ln \rho_0 / \partial E)} \right)_{E_F} \ll 1, \text{ а}$$

$$\varepsilon(\%) = \frac{h - h_0}{h_0} 100, \quad (3)$$

де h_0 - початкова товщина фольги (при $\varepsilon = 0$), то з формул (1-3) одержуємо (4)

$$E_T = E_0 * \left(1 - \frac{3l}{8h_0(0,01\varepsilon + 1) + 3l} \right)_{E_F} \quad (4)$$

електронів здійснюється переважно на границях між шарами. Тому ділянка розмірного ефекту ВС розпочинається при деформації $\varepsilon \sim 60\%$ (рис. 2), яка менша за $\varepsilon \sim (70...80)\%$ (рис. 1).

Енергію активації Q явища структурної релаксації зразків при ізотермічних відпадах знаходили за кривими, поданими на рис. 3 та 4. Використовували відому формулу:

$$Q = \ln \frac{t_1}{t'_1} * \frac{R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}, \quad (5)$$

де $R = 8,31$ Дж/(моль*К), $T_1 = 348$ К, $T_2 = 433$ К.

Значення часу t_1 і t'_1 , t_2 і t'_2 , t_3 і t'_3 знаходили шляхом горизонтальних перерізів на трьох висотах двох ізотерм відпалу зразків одного складу. Результати обчислень наведені у таблиці 1.

Значення енергій активації процесів зміни термо-е.р.с. внаслідок відпалу продеформованих зразків шаруватого алюмінію і БКМ, перевищують енергію активації процесу релаксації нешаруватих («масивних») алюмінієвих зразків (6...8 ккал/моль). Це вказує на те, що анігіляція дефектів кристалічної будови в шаруватих алюмінієвих зразках та БКМ блокується границями між шарами і ВНТ. Блокування дислокацій в БКМ Al-1,5 % мас. ВНТ сильніше, ніж в зразках шаруватого алюмінію, бо воно здійснюється як границями між шарами, так ще й додатково вуглецевими нанотрубками.

Висновки

1. Зміна термо-е.р.с. одношарових і багатошарових алюмінієвих фольг, а також фольг багатошарових композицій Al-ВНТ з наростанням деформації ε здійснюється в два етапи. На першому етапі вона обумовлена розсіянням електронів на дислокаціях, густина яких наростає і виходить на насичення. На другому етапі швидкість приросту термо-е.р.с. круто наростає зі збільшенням ε за рахунок розсіяння електронів на границях між шарами (термоелектричний розмірний ефект), коли довжина вільного пробігу електрона ($l \sim 30$ нм) порівняна з товщиною шару $h \sim (40...60$ нм).

2. Енергія активації процесу релаксації термо-е.р.с. при відпалі зразків наростає по ряду: Al одношаровий, Al багатошаровий, Al-0,5 % мас. ВНТ, Al-1,5 % мас. ВНТ. Це пояснюється зростанням по ряду блокування

дислокацій границями між шарами і вуглецевими нанотрубками.

Список використаних джерел

1. Kopan' V.S. Composite materials. – Tutorial.- Kiev: University Press of "Pulsar", 2004. - 196 p. (in Ukrainian).
2. Shpak A.P. Nanolayers composite materials and coatings: Monograph / A.P.Shpak, V.P.Mayboroda, Yu.A.Kunitsky, S.L.Revo. // K.: Academperiodika, 2004.-163 p. (in Ukrainian).
3. Vol A.E. Structure and properties of binary metallic systems. – Moscow: Fizmatgiz., 1959.-**T.1.**- 756 p. (in Russian).
4. Yanchenko V.V, Patent 69292A of Ukraine, МКИ С 01 В 311/00 / V.V.Yanchenko, Yu.I.Sementsov, O.V.Melezhhik // partnership "TM Spetsmash». - № 20031212314; Stated 24.12.2003, Publ. 16.08. 2004 НКИ 311/00. -3 p. (in Ukrainian).
5. Borisenko V.D. Inventor's certificate number 750357 USSR. A thermoelectric device to control the heterogeneity of materials /V.D. Borisenko, V.S.Kopan, VB Bessonov.// Published in the bulletin of Inventions of the USSR, 1980.- № 27. (in Russian)
6. Gertsriken S.D, Novikov M.M., Kopan V.S.. The nature of thermoelectric power generated by the deformation of the metal. Ukrainian Journal of Physics.-1959.- № 3.- p.293-299. (in Ukrainian).
7. Huebener R.P. Theroelectric Size Effect in Pure Gold. The physical Review.- 1965.- **T.138.** - №3A.- P.A1740-1744.

Надійшла до редколегії 18.09.13.