

06

Электропроводность объемного композита на основе наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3@ \text{SiO}_2$

© О.Н. Иванов, О.Н. Марадудина, Р.А. Любушкин

Белгородский государственный национальный исследовательский университет
E-mail: Ivanov.Oleg@bsu.edu.ru

Поступило в Редакцию 4 июля 2013 г.

Впервые синтезированы наночастицы „ядро Bi_2Te_3 “–„оболочка SiO_2 “. Такие наночастицы предназначены для создания объемных композитов с высокой термоэлектрической добротностью. Предполагается, что в объемных композитах на основе наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3@ \text{SiO}_2$ можно обеспечить сочетание низкой решеточной теплопроводности за счет наличия диэлектрика SiO_2 и достаточно высокой электропроводности за счет туннелирования носителей заряда из одного полупроводникового зерна Bi_2Te_3 в соседнее полупроводниковое зерно через тонкий диэлектрический слой между зернами. Установлено, что удельное электрическое сопротивление композита возрастает с уменьшением температуры и в интервале 130–300 К температурная зависимость сопротивления может быть описана в рамках туннельной проводимости.

Создание различных наноструктур рассматривается в настоящее время как один из самых перспективных способов повышения эффективности термоэлектрических материалов [1–4]. Термоэлектрическая эффективность характеризуется термоэлектрической добротностью $ZT = (S^2\sigma/k)T$, где T — абсолютная температура, S — коэффициент Зеебека, σ — удельная электропроводность и k — теплопроводность, определяемая двумя вкладками — решеточным и электронным. Одним из физических механизмов повышения термоэлектрической добротности наноматериалов является подавление в них решеточной теплопроводности при условии сохранения достаточно высокой электропроводности. Такой механизм можно реализовать в объемных термоэлектрических нанокompозитах, состоящих из наноразмерных зерен термоэлектрического материала, разделенных естественными межзеренными границами, образующимися в процессе синтеза нанокompозита

(компонентами нанокompозита в этом случае являются зерна и межзеренные границы). Такие границы могут играть роль дополнительных центров рассеяния для фононов, что будет способствовать уменьшению решеточной теплопроводности. Если толщина межзеренных границ будет достаточно мала, то электропроводность такого нанокompозита может оставаться высокой за счет туннелирования носителей заряда через тонкие межзеренные границы. Таким образом, такие объемные нанокompозиты потенциально могут обладать высокой термоэлектрической эффективностью, так как будут иметь одновременно достаточно высокую электропроводность и достаточно низкую теплопроводность.

Более перспективным способом повышения термоэлектрической добротности материалов является модификация самих наночастиц, предназначенных для получения нанокompозита, уже на стадии их синтеза. Так, синтезируя наночастицы типа „ядро–оболочка“, где „ядро“ представляет собой традиционный термоэлектрический материал, а „оболочка“ — тонкий слой диэлектрика с низкой теплопроводностью, можно уже в самих исходных наночастицах создать физические предпосылки для повышения величины ZT . Для такого нанокompозита электропроводность может осуществляться по механизму туннелирования носителей заряда через тонкие диэлектрические слои на зернах термоэлектрического материала.

Целью данной работы явилось получение объемного композита, созданного на основе наночастиц „ядро–оболочка“, где в качестве материала „ядра“ использован термоэлектрический теллурид висмута Bi_2Te_3 , а в качестве материала „оболочки“ — диэлектрик SiO_2 (далее такие наночастицы обозначаются $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$), установление и анализ особенностей электропроводности композита.

Наночастицы $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$ с содержанием диоксида кремния 1 wt.% были приготовлены с использованием следующих реактивов: бромид висмута (99.999% BiBr_3 , производитель LANHIT-LTD), бромид теллура (99.99% TeBr_4 , LANHIT-LTD); тетраэтилортосиликат (TEOS) (99.999%, Sigma-Aldrich); гидразин гидрат (50–60% N_2H_4 , Sigma-Aldrich); изопропанол ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich); этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA) (99.995%, Sigma-Aldrich). Исходные реагенты TeBr_4 и BiBr_3 , взятые в необходимом стехиометрическом соотношении, растворяли в изопропиловом спирте, затем добавляли EDTA. После полного растворения в полученный раствор добавляли TEOS, и при интенсивном перемешивании, по каплям, вводили гидразин гидрат до приобретения

реакционной смесью интенсивной черной окраски. Полученную смесь далее фильтровали на воронке Бюхнера и промывали в два этапа: 1) раствором, состоящим из 30 ml аммиака и 40 ml воды; 2) раствором, состоящим из 30 ml аммиака и 40 ml изопропилового спирта. После промывания синтезированный порошок высушивали на открытом воздухе. Для компактирования объемного композита из синтезированного порошка $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$ использовали метод холодного (при комнатной температуре) изостатического прессования при давлении 280 МПа. Скомпактированный материал спекали при температуре 620 К в течение 1.5 h в атмосфере аргона.

Также по описанной выше технологии был приготовлен образец композита на основе наночастиц только Bi_2Te_3 (не содержащих SiO_2), использованный для сравнения и выявления особенностей структуры и свойств композита на основе наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$.

Рентгеноструктурный и рентгеновский анализ синтезируемых порошков проводили с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Размер и морфологию наночастиц синтезированного порошка исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEOL JEM 2100 (ускоряющее напряжение 200 kV). Элементный состав порошка определяли с помощью энергодисперсионного микроанализа. Для исследования морфологии поверхности синтезируемого композита использовали растровую электронную микроскопию (растровый электронный микроскоп Quanta 200 3 D). Измерения удельного электрического сопротивления ρ исследуемых материалов с типичными размерами $10 \times 5 \times 1$ mm были выполнены четырехзондовым методом, измерительный ток составлял ~ 1 mA.

По данным рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа было установлено, что синтезируемый порошок $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$ состоит в основном из фазы теллурида висмута с небольшим содержанием оксида висмута, оксида теллура и теллура. Фаза SiO_2 обнаружена не была, что связано как с ее малым содержанием, так и, вероятно, с существованием этой фазы в аморфном состоянии.

На рис. 1 приведено типичное ПЭМ-изображение синтезируемых наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$. На этом рисунке представлены практически сферические частицы размерами 100–200 nm, покрытые оболочками толщиной несколько десятков nm. Следует заметить, что размер таких частиц в синтезируемом порошке изменяется от нескольких десятков до

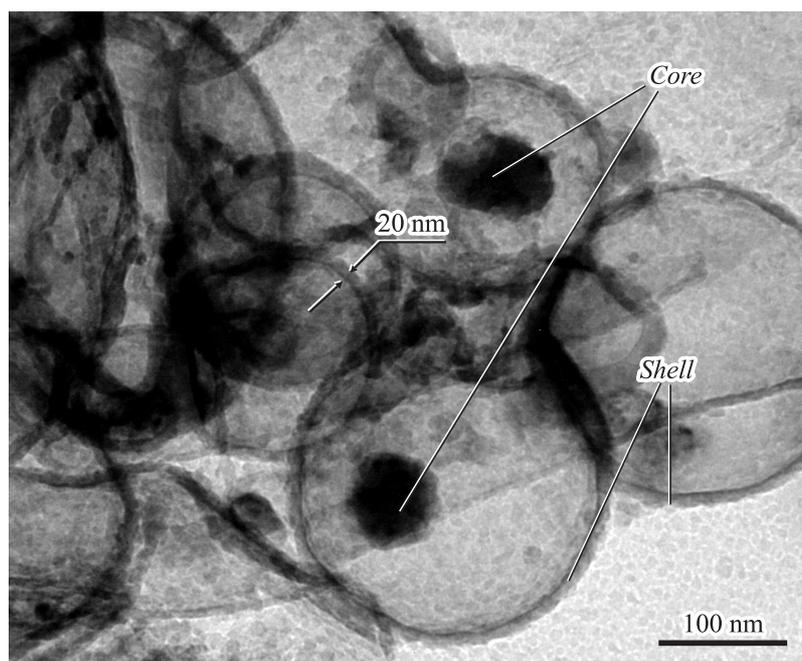


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$.

нескольких сотен нанометров. Исследование элементного состава индивидуальных частиц с помощью энергодисперсионного микроанализа подтвердило, что ядра таких частиц состоят из Bi_2Te_3 , а оболочки — из SiO_2 , т. е., действительно, синтезированные наночастицы представляют собой частицы „ядро Bi_2Te_3 —оболочка SiO_2 “ (рис. 2). Рисунок демонстрирует распределение элементов по частицам. Из рисунка видно, что внешние области частицы содержат кислород и кремний, что соответствует оболочке SiO_2 , внутри таких областей присутствуют теллурид и висмут, что характеризует состав ядра Bi_2Te_3 .

Размер наночастиц в порошке на основе чистого Bi_2Te_3 был $\sim 25\text{--}50\text{ nm}$, что существенно меньше, чем для наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$; кроме того, в нем были также обнаружены гексагональные пластинчатые кристаллы размерами $\sim 100\text{ nm}$; никаких частиц типа „ядро—оболочка“ в порошке без SiO_2 ожидаемо не присутствовало.

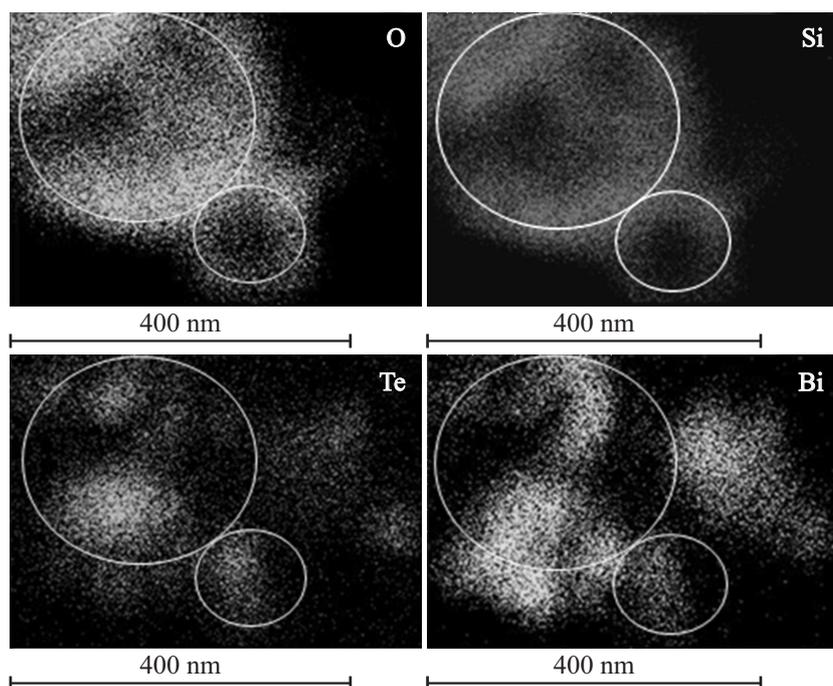


Рис. 2. Распределение элементов O, Si, Te и Bi в индивидуальных частицах $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$. Границы частиц обозначены сплошными линиями.

Исследование поверхности композита, полученного из наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$, выполненное с помощью растровой электронной микроскопии, показало, что такой композит имеет практически беспористую и однородную зеренную структуру со средним размером зерна ~ 60 nm.

Можно предположить, что при получении композита с помощью компактирования порошка из наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$ и последующего спекания скомпактированного материала будет образовываться существенно неоднородный по электрическим свойствам объемный материал, состоящий из полупроводниковой фазы Bi_2Te_3 и диэлектрической фазы SiO_2 . Такой материал можно представлять как систему полупроводниковых зерен, связанных друг с другом туннельными контактами; как уже отмечалось, протекание электрического тока в этом случае

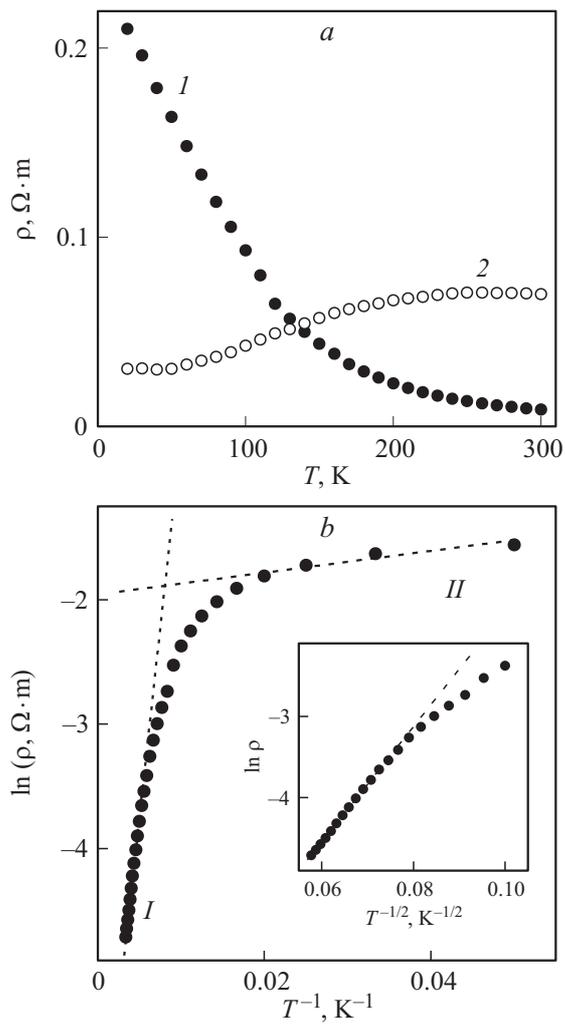


Рис. 3. *a* — температурные зависимости ρ для объемного нанокompозита на основе наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$ (кривая *I*) и для объемного нанокompозита на основе наночастиц Bi_2Te_3 (*2*); *b* — зависимость $\ln \rho(1/T)$ для объемного нанокompозита на основе наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{SiO}_2$; на вставке $\ln \rho/(1/T^{1/2})$.

может осуществляться по механизму туннелирования носителей заряда из одного полупроводникового зерна в соседнее полупроводниковое зерно через тонкий диэлектрический слой контакта между зернами.

На рис. 3, *a* представлена зависимость $\rho(T)$ для объемного нанокомпозита, полученного на основе наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3@SiO_2$. На этом же рисунке для сравнения показана зависимость $\rho(T)$ для композита, приготовленного из наночастиц чистого Bi_2Te_3 . Для обоих типов композитов зависимости $\rho(T)$ являются качественно различными. Электрическое сопротивление композита на основе наночастиц чистого Bi_2Te_3 уменьшается с понижением температуры (металлический тип проводимости). Такое поведение характерно и для традиционного (не наноструктурного) моно- или поликристаллического теллурида висмута, который является вырожденным полупроводником. Сопротивление же композита на основе наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3@SiO_2$ возрастает с понижением температуры (полупроводниковый тип проводимости).

На рис. 3, *b* экспериментальная зависимость $\rho(T)$ для композита на основе наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3@SiO_2$ перестроена в координатах $\ln \rho(1/T)$ в соответствии с выражением $\rho = \rho_0 \exp(U/kT)$, где U — энергия активации процесса электропроводности, k — постоянная Больцмана и ρ_0 — предэкспоненциальный множитель (постоянная величина). Приведенное выражение традиционно используется для анализа электрических свойств полупроводников и позволяет для температурных областей, где зависимости $\ln \rho(1/T)$ являются линейными, оценить величину энергии U и идентифицировать механизм проводимости (собственная или примесная). Однако, как видно из рис. 3, *b*, на зависимости $\ln \rho(1/T)$ тяжело выделить линейные участки. Можно лишь утверждать, что в рассматриваемом случае электропроводность будет обусловлена, по крайней мере, двумя механизмами, различными для высокотемпературной области (выше ~ 130 К, участок I на рисунке) и для низкотемпературной области (участок II).

Известно [5], что в случае, если электропроводность происходит по туннельному механизму, температурная зависимость ρ будет определяться выражением

$$\rho = \rho_0 \exp \left\{ 2 \left(\frac{C}{kT} \right)^{1/2} \right\}, \quad (1)$$

где C — энергия активации туннелирования носителей заряда.

Зависимость $\ln \rho(1/T^{1/2})$ для исследуемого композита показана на вставке к рис. 3, *b*. В некотором интервале температур (от ~ 130 до 300 К, участок I) эта зависимость является практически линейной, что позволяет сделать вывод: для данного температурного интервала электропроводность действительно реализуется по туннельному механизму.

Для выяснения механизма электропроводности на низкотемпературном участке II зависимости $\rho(T)$ необходимо проведение дополнительных экспериментов.

Таким образом, установлено, что в объемном нанокompозите, полученном на основе наночастиц „ядро Bi_2Te_3 “–„оболочка SiO_2 “, удельное электрическое сопротивление возрастает с уменьшением температуры и в интервале 130–300 К определяется туннельным механизмом.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения 14.А18.21.0326 (Федеральная целевая программа „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы) с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Диагностика структуры и свойств наноматериалов“ Белгородского государственного национального исследовательского университета.

Список литературы

- [1] Liu W., Yan X., Chen G., Ren Z. // NanoEnergy. 2012. V. 1. P. 42–56.
- [2] Liu K., Wang J., Liu H., Xiang D. // Rare Metals. 2009. V. 28. P. 112–116.
- [3] Harman T.C., Walsh M.P., Laforhe B.E., Turner G.W. // J. Electron. Mater. 2005. V. 34. P. 19–22.
- [4] Cao Y.Q., Zhu T.J., Zhao X.B., Tu J.P. // Appl. Phys. A. 2008. V. 92. P. 321–324.
- [5] Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 12. С. 59–71.