

Термоэлектрические свойства нанокompозитов теллурида висмута с фуллеренами

© В.А. Кульбачинский[†], В.Г. Кытин⁺, В.Д. Бланк*, С.Г. Буга*, М.Ю. Попов*

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

* ФГУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, 142190 Троицк, Россия

(Получена 16 февраля 2011 г. Принята к печати 25 февраля 2011 г.)

Получен нанокompозитный материал, состоящий из нанокристаллов Bi_2Te_3 размером 30 нм, покрытых слоем молекул C_{60} . Исследованы эффект Холла и термоэлектрические свойства композита. Обнаружено акцепторное действие фуллерена как в p -, так и в n - Bi_2Te_3 . Свойства нанокompозитного материала модифицируются за счет формирования слоев заряженных молекул фуллерена: термоэдс нанокompозита увеличивается, в то время как теплопроводность уменьшается.

1. Введение

Хорошо известно, что молекулы фуллеренов являются сильными акцепторами электронов, средство к электрону C_{60} составляет 2.7 эВ [1]. Благодаря этому молекулы фуллеренов способны захватывать электроны и легко интеркалируются, образуя фуллериды. Способность фуллеренов захватывать электроны также лежит в основе разделения зарядов в пластиковых солнечных элементах [2]. В этом случае фуллерены действуют как акцепторы электронов в гетерогенных смесях.

В наноструктурированных системах были достигнуты значения термоэлектрической эффективности (ZT) от 2.5 до 4 [3–5]. Основной целью и эффектом наноструктурирования являлось управление термоэлектрической эффективностью ZT за счет создания условий для эффекта блокирования фононов и пропускания электронов.

Взаимодействие молекул C_{60} с электронами изучалось во многих работах. По-видимому, нет другой молекулы (за исключением ее производных и C_{70}), способной образовывать долгоживущие отрицательные молекулярные ионы при энергии бомбардирующих электронов до 10 эВ [6,7]. Механизм стабилизации отрицательных молекулярных ионов относительно автоотщепления электрона при столь большой избыточной энергии, запасенной в нем, до сих пор не ясен [6–8]. Нет единого мнения относительно механизма захвата и более медленных электронов, с энергиями $\sim (1-1.5)$ эВ [6,7]. Хорошо изучено взаимодействие молекулы C_{60} с внешним электроном в случае взаимодействия с атомами щелочного (или щелочноземельного) металла. При комнатной температуре C_{60} кристаллизуется в фуллерит с гранецентрированной кубической решеткой с относительно слабыми межмолекулярными силами связи за счет p -орбиталей. В плотноупакованной ГЦК структуре (параметр решетки равен 1.417 нм) молекулы C_{60} с диаметром 1.002 нм находятся в узлах. На одну молекулу C_{60} приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты с радиусами 0.206 и 0.112 нм соот-

ветственно. Такие большие пустоты позволяют интеркалировать в фуллерит разнообразные атомы, аналогично процессу интеркаляции в графите [1,9–11]. В результате интеркаляции атомов металлов происходит передача электронов молекулам C_{60} . Эти электроны делокализуются по оболочке C_{60} , тем самым они образуют молекулярные анионы C_{60}^{-k} , при этом разница в длинах двойной и одинарной связей уменьшается.

В данной работе впервые показано акцепторное действие молекул C_{60} в нанокompозитах, состоящих из спрессованных полупроводниковых наночастиц Bi_2Te_3 как n -, так и p -типа проводимости, покрытых слоем молекул фуллерена, и исследованы термоэлектрические свойства таких нанокompозитов.

2. Образцы и методика исследования

В настоящей работе исследовано влияние фуллерена C_{60} на концентрацию свободных носителей заряда в нанокompозитах на основе Bi_2Te_3 n - и p -типа проводимости и исследованы термоэлектрические свойства таких композитов. Чистота Bi_2Te_3 в обоих случаях была не ниже 10^{-4} . Чистота фуллерена C_{60} составляла 99.98%, остальные 0.02% — примесь C_{70} и других углеродных структур.

Исходные материалы, термоэлектрики Bi_2Te_3 и молекулярный кристалл фуллерена C_{60} в количестве от 1 до 20 об%, предварительно измельчались до размера частиц менее 1 мм, затем загружались в планетарную мельницу АГО-2У. Загрузку материалов в мельницу и все последующие операции с обрабатываемыми материалами вплоть до операции горячего прессования производили в атмосфере Ar (99.999% чистоты) при концентрации кислорода меньше 0.2 ppm в перчаточном боксе с вакуумным шлюзом. Затем часть получившейся в результате обработки смеси загружалась в камеру типа поршень–цилиндр с внутренним диаметром 14 мм, спрессовывалась и спекалась при температуре 395°C под давлением. Таким образом были получены образцы

[†] E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

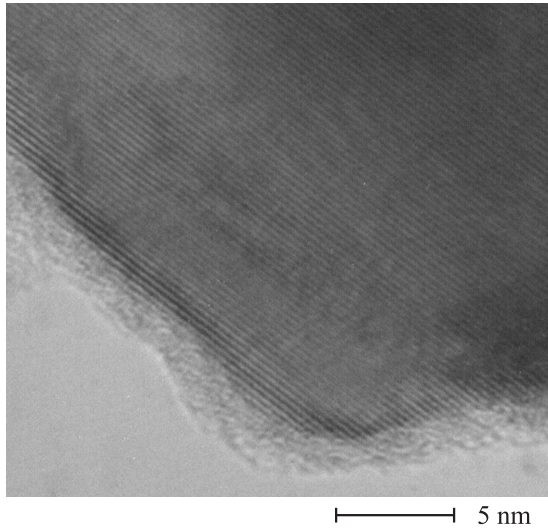


Рис. 1. Нанокристалл Bi_2Te_3 , покрытый слоем C_{60} .

материала в форме дисков диаметром 14 мм и толщиной 1.3 мм. После спекания образцов было проведено исследование их структуры и электрических свойств.

Средний размер наночастиц в нанокompозитном полупроводнике определялся по данным рентгеновской дифракции методом Холла-Вильямсона [12] и по данным электронной микроскопии высокого разрешения (JEM 2010). Средний размер наночастиц составлял 30 нм, и они были покрыты слоем молекул C_{60} (рис. 1). Отметим, что плотность нанокompозита с C_{60} составляла $(6.08 \pm 0.1) \text{ г/см}^3$, т.е. уменьшалась по сравнению с плотностью исходного материала $(7.26 \pm 0.08) \text{ г/см}^3$.

На рентгеновских дифрактограммах присутствовали только линии исходного Bi_2Te_3 и отсутствовали какие-либо дополнительные линии. В частности это свидетельствует о том, что отсутствуют какие-либо кристаллические фазы C_{60} и молекулы C_{60} находятся в виде изолированных нанокластеров.

Концентрацию носителей заряда в образцах определяли методом измерения коэффициента Холла на установке LakeShore HMS. Измерения проводили 4-контактным методом Ван-дер-Пау при постоянной магнитной индукции 2 Тл при постоянном токе через образец 0.1 А.

3. Результаты измерений и их обсуждение

3.1. Эффект Холла

Результаты измерения концентрации носителей заряда приведены в таблице. Из таблицы видно, что концентрация электронов для образцов n -типа проводимости уменьшилась в ~ 1.9 раза при добавлении 7.5 об% C_{60} , а при добавлении 1 и 4 об% C_{60} в сплав p -типа проводимости концентрация дырок, напротив, увеличилась

в ~ 1.6 и в ~ 2.4 раза соответственно. Такие изменения концентрации носителей заряда при легировании сплавов Bi_2Te_3 фуллереном C_{60} показывают акцепторное действие фуллерена на Bi_2Te_3 как n -, так и p -типа проводимости.

Абсолютная величина изменения концентрации электронов в образце n -типа при добавке 2 об% C_{60} составляет $\Delta n = 2.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В молекулярном кристалле фуллерена, как известно, расстояние между центрами молекул составляет $\sim 10 \text{ \AA}$. Следовательно, объем, занимаемый одной молекулой C_{60} составляет $\sim 10^{-21} \text{ см}^{-3}$ и соответственно 2 об% добавленного C_{60} соответствует концентрации молекул $N = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Отношение $k = \Delta n / N$ представляет собой параметр, характеризующий среднее количество электронов, перешедших на одну молекулу C_{60} . В приведенном примере величина $k \approx 1.2$. Существует возможность захвата одной молекулой C_{60} одновременно двух электронов. Переход нескольких электронов на молекулу C_{60} обычно наблюдается при интеркалировании фуллерита различными металлами [1,9–11].

Таким образом, данные измерений эффекта Холла однозначно указывают на акцепторное поведение молекул фуллерена в исследованном нанокompозите. Отметим, что сродство к электрону молекулы свободного фуллерена (2.7 эВ [1]) значительно превышает работу выхода кристаллического теллурида висмута (5.3 эВ [13]), что делает перенос электрона от кристаллического Bi_2Te_3 к свободному C_{60} энергетически невыгодным. Размер кристаллитов полупроводника в нанокompозите достаточно большой, чтобы исключить существенное изменение энергии электронов в полупроводнике за счет размерного квантования. В связи с этим для объяснения акцепторного действия молекул фуллерена остается предположить увеличение электронного сродства молекул C_{60} за счет их взаимодействия с кристаллитами полупроводника. Такое взаимодействие может значительно изменять распределение плотности захваченных на молекулы C_{60} электронов по сравнению с распределением этой плотности в фуллеридах.

3.2. Термoeлектрические свойства

Температурные зависимости коэффициента Зеебека для всех нанокompозитов p -типа проводимости из Bi_2Te_3

Концентрация носителей заряда в образцах Bi_2Te_3 n - и p -типа проводимости

Тип проводимости	Концентрация C_{60} , об%	Концентрация носителей заряда, 10^{19} см^{-3}
n	0	6.7
n	7.5	3.6
p	0	6.8
p	1	11.0
p	4	16.1

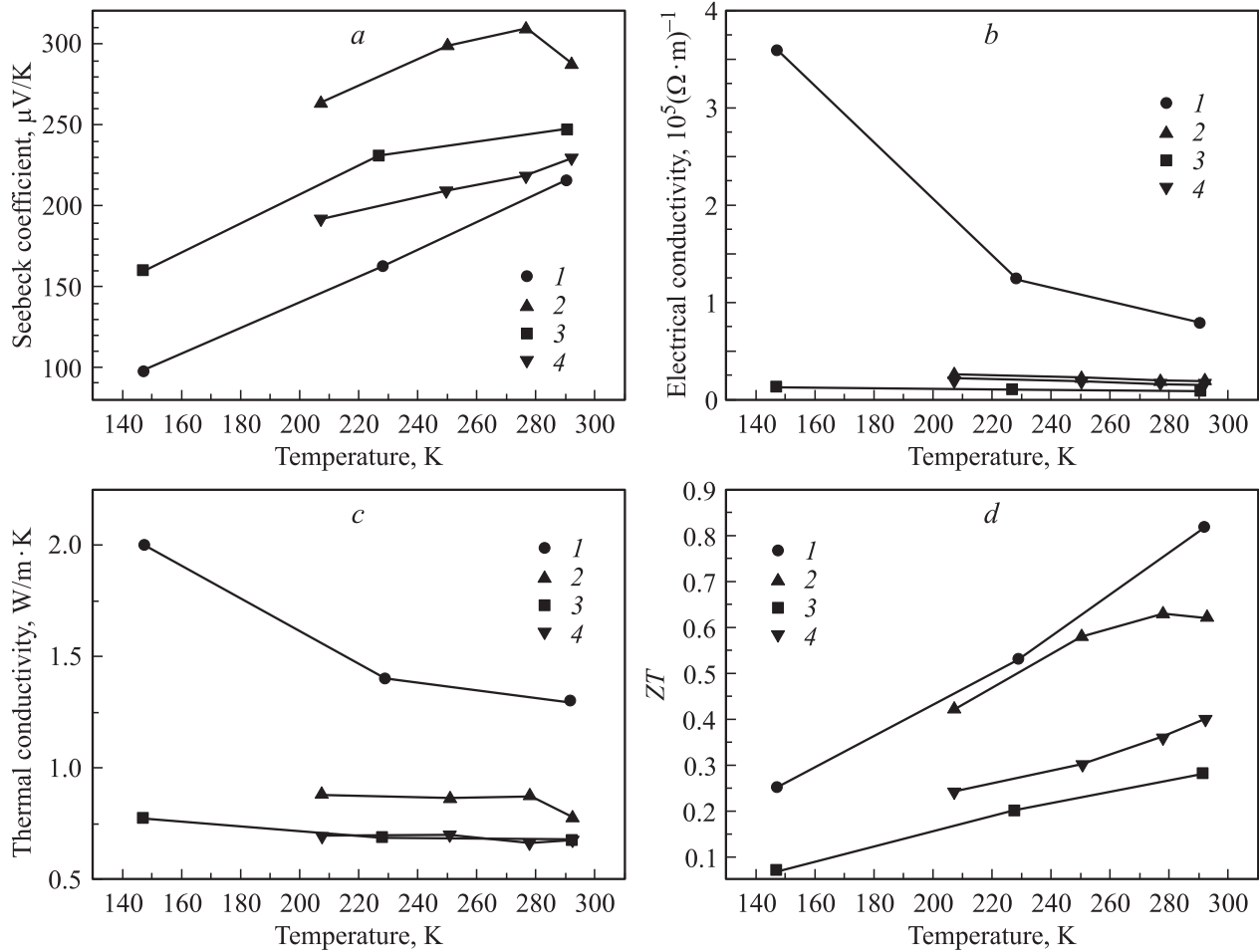


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека (a), электропроводности (b), теплопроводности (c) и безразмерной термоэлектрической эффективности ZT (d) для нанокompозитов $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3 + \text{C}_{60}$. Концентрация C_{60} , об%: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 7.5, 4 — 20.

с различным содержанием C_{60} представлены на рис. 2, a. Как видно из рисунка, добавление C_{60} вначале значительно увеличивает термоэдс, а далее она уменьшается, оставаясь больше начальной величины. Основная причина заключается в том, что материал с C_{60} является нанокompозитом, именно это приводит к повышению коэффициента Зеебека [3–5].

Температурные зависимости электропроводности образцов представлены на рис. 2, b. Наблюдается характерное для вырожденных полупроводников с высокой концентрацией носителей заряда увеличение электропроводности при понижении температуры. При добавлении фуллерена электропроводность сильно уменьшается, что характерно для наноструктурированного материала. В данном случае наночастицы покрыты слоем фуллерена, что увеличивает сопротивление образца.

Теплопроводность нанокompозитов Bi_2Te_3 с фуллереном существенно меньше по сравнению с исходным материалом (рис. 2, c). Это связано в основном с двумя факторами: нанодисперсностью образца и наличием

фуллерена на поверхности частиц, что приводит к дополнительному рассеянию фононов на границах.

Безразмерная термоэлектрическая эффективность материала определяется формулой $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, где σ и κ — соответственно электропроводность и теплопроводность, α — коэффициент Зеебека. Легко заметить, что ZT материала тем выше, чем больше его коэффициент Зеебека α , больше его электропроводность σ и меньше его теплопроводность κ . Рассчитанные по приведенной формуле значения безразмерной термоэлектрической эффективности ZT в исследованном температурном интервале представлены на рис. 2, d. Видно, что ZT образцов при добавлении фуллерена несколько уменьшается из-за малых значений электропроводности созданных нанокompозитов.

На рис. 3 представлены температурные зависимости коэффициента Зеебека, электропроводности, теплопроводности и безразмерной термоэлектрической эффективности ZT как для исходного материала $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, так и для нанокompозитов на основе $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ с содержанием C_{60} 7.5 об%. Как видно из рисунка, все основные осо-

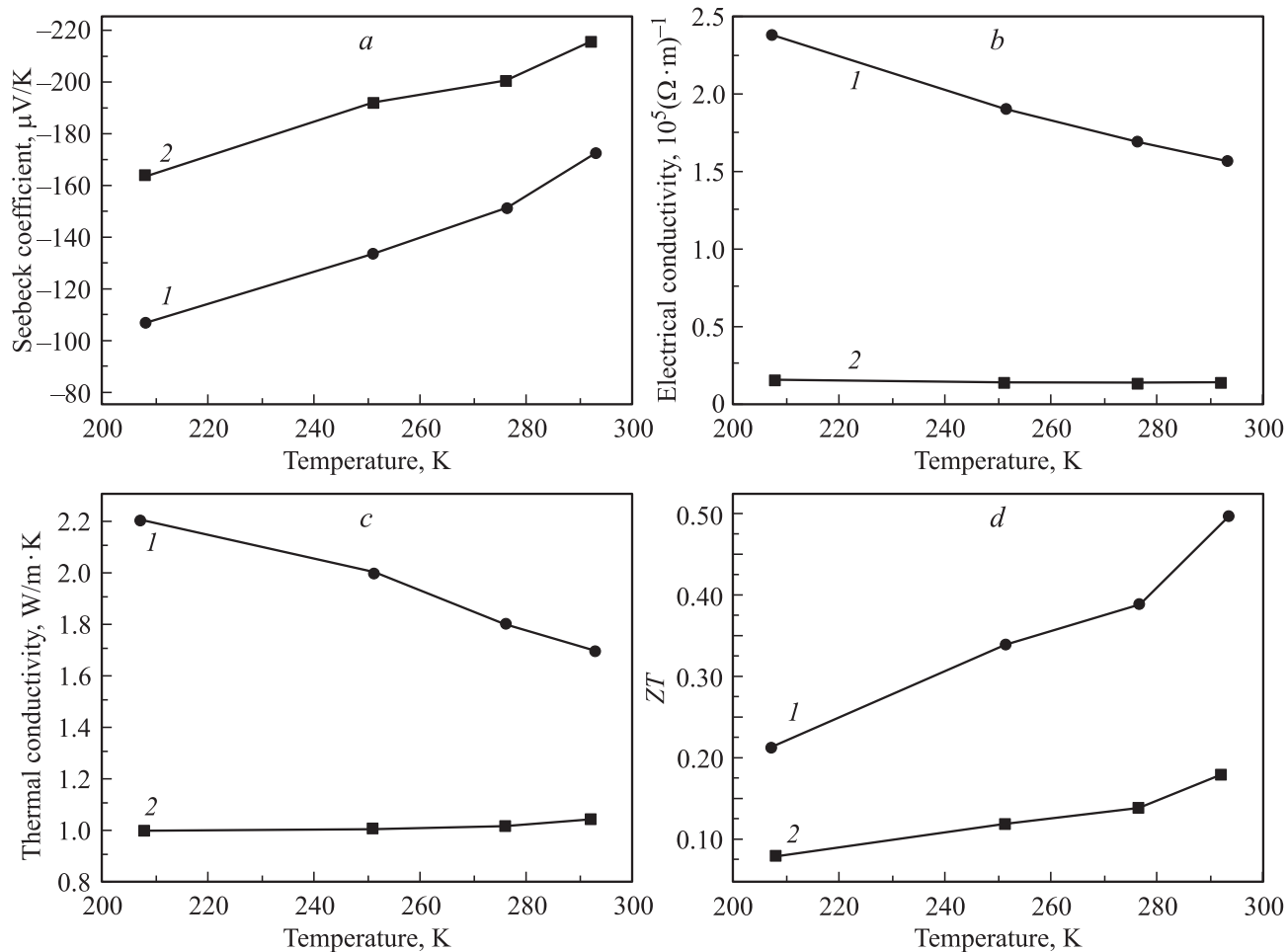


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Зеебека (a), электропроводности (b), теплопроводности (c) и безразмерной термоэлектрической эффективности ZT (d) для нанокомпозитов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3 + \text{C}_{60}$. Концентрация C_{60} , об%: 1 — 0, 2 — 7.5.

бенности изменения термоэлектрических свойств в нанокompозитах $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ с C_{60} — такие же, как и для материала p -типа проводимости. Добавление C_{60} значительно увеличивает термоэдс. Для материала n -типа это связано в основном с тем, что C_{60} проявляет акцепторные свойства, приводит к понижению уровня Ферми и, следовательно, повышению коэффициента Зеебека.

4. Заключение

Итак, в результате выполненных экспериментов обнаружен эффект физического легирования наноструктурированных полупроводниковых материалов молекулами фуллерена. Доказана возможность модификации свойств таких материалов слоями заряженных молекул C_{60} . Получены композиционные полупроводниковые материалы, состоящие из нанокристаллов Bi_2Te_3 размером ~ 30 нм, покрытых слоем молекул C_{60} , с существенным изменением концентрации свободных носителей заряда. Полученные высокие значения коэффициента Зеебека и низкие значения теплопроводности в образцах

нанокompозитов Bi_2Te_3 с C_{60} перспективны с точки зрения создания нового композитного высокоэффективного термоэлектрического материала при условии повышения его электропроводности, что возможно при добавочном легировании.

Список литературы

- [1] Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе. *Фуллерены. Учебное пособие для вузов* (М., Изд-во Экзамен, 2005).
- [2] J.L. Segura, N. Martín, D.M. Guldi. *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 31 (2005).
- [3] W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 045 901 (2006).
- [4] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. *Nature*, **413**, 597 (2001).
- [5] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge. *Science*, **297**, 2229 (2002).
- [6] S.H. Yang, C.L. Pettiette, J. Conceicao, O. Chesnovsky, R.E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 233 (1987).

- [7] T. Jaffke, E. Illebergen, M. Lezius, S. Matejcek, D. Smith, T.D. Mark. Chem. Phys. Lett., **226**, 213 (1994).
- [8] J. Huang, H.S. Carman, R.N.J. Compton. Phys. Chem., **99**, 1719 (1995).
- [9] В.А. Кульбачинский. ФНТ, **30**, 1105 (2004) [Low Temperature Physics, **30**, 826 (2004)].
- [10] V.A. Kulbachinski, B.M. Bulychev, V.G. Kytin, A.V. Krechetov, V.P. Tarasov, E.A. Konstantinova, Yu.A. Velikorodny, Yu.B. Muravlev. Central Europ. J. Phys., **8**, 101 (2010).
- [11] V.A. Kulbachinski, B.M. Bulychev, V.G. Kytin, A.V. Krechetov, E.A. Konstantinova, R.A. Lunin. Advances in Condensed Matter Physics (Hindawi Publishing Corporation), v. 2008. Article ID 941372, doi: 10.1155/2008/941372.
- [12] G.K. Williamson, W.H. Hall. Acta Metallurgica, **1**, 22 (1953).
- [13] D. Haneman. J. Phys. Chem. Sol., **11**, 205 (1959).

Редактор Л.В. Шаронова

Thermoelectric properties of nanocomposite of bismuth telluride with fullerene

V.A. Kulbachinskii⁺, V.G. Kytin⁺, V.D. Blank*,
S.G. Buga*, M.Yu. Popov*

⁺ Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

* Technology Institute of Superhard
and New Carbon Materials,
142190 Troitsk, Moscow region, Russia

Abstract We synthesized new nanocomposite material consisted of 30 nm nanocrystals Bi₂Te₃ covered with C₆₀ molecules. Hall effect and thermoelectric properties of this nanocomposite have been investigated. We found acceptor behavior of fullerene C₆₀ in both *p*- and *n*-type Bi₂Te₃. Properties of the nanocomposite were modified due to formation of charged C₆₀ layer on the surface of Bi₂Te₃ nanocrystals: thermopower increased while thermoconductivity decreased.