



(51) МПК  
*H01L 35/16* (2006.01)  
*H01L 35/34* (2006.01)  
*B82B 1/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010108183/28, 09.03.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 09.03.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.03.2010

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2011 Бюл. № 26

(45) Опубликовано: 27.01.2013 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: N.GOTHARD et al. *Thermal conductivity reduction in fullerene-enriched p-type bismuth telluride composites*, *Physica Status Solidi A*, v.207, №1, 2010, pp.157-162, published online 2009. US 2005/0241689 A1, 03.11.2005. WO 2009/110815 A1, 11.09.2009. US 20080173344 A1, 24.07.2008. EA 13089 B1, 26.02.2010.

Адрес для переписки:

142190, Московская обл., г. Троицк, ул.  
 Центральная, 7а, ФГБНУ ТИСЧУМ

(72) Автор(ы):

Попов Михаил Юрьевич (RU),  
 Высикайло Филипп Иванович (RU),  
 Буга Сергей Геннадиевич (RU),  
 Бланк Владимир Давыдович (RU),  
 Денисов Виктор Николаевич (RU),  
 Кириченко Алексей Николаевич (RU),  
 Кульбачинский Владимир Анатольевич (RU),  
 Кытин Владимир Геннадиевич (RU),  
 Пивоваров Геннадий Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

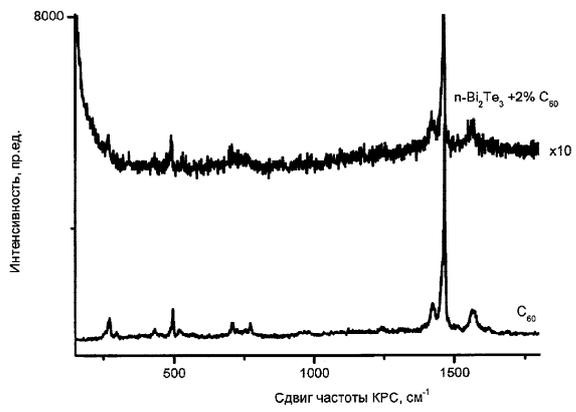
федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов" (ФГБНУ ТИСЧУМ) (RU)

## (54) НАНОКОМПОЗИТНЫЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИК И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области наноструктурированных и нанокомпозитных материалов. Одним из основных применений изобретения являются термоэлектрики с улучшенной добротностью. Задачей изобретения является модификация электрических свойств материалов за счет изменения концентрации носителей электрических зарядов в нанокомпозитах. Сущность: нанокомпозитный термоэлектрический материал состоит из нанокристаллов термоэлектрика и распределенных среди них легирующих молекул фуллерена. Концентрацией носителей

заряда управляют за счет концентрации вводимых легирующих молекул фуллерена, забирающих электроны из нанокристаллов термоэлектрика и являющихся квантовыми ловушками для электронов. Объемную концентрацию легирующих молекул фуллеренов  $K_{\text{леги}}$ , которые добавляют в нанокомпозитный термоэлектрик, определяют по разности  $K_{\text{нанокompозит}}$  и  $K_{\text{исходная}}$ , деленной на среднее число  $k$  забранных из нанокристаллов электронов, приходящихся на одну легирующую молекулу фуллерена, а именно:  $K_{\text{леги}} = (K_{\text{нанокompозит}} - K_{\text{исходная}}) / k$ . 2 н. и 1 з.п. ф-лы, 4 табл., 3 ил.



Фиг. 1

RU 2474010 C2

RU 2474010 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*H01L 35/16* (2006.01)  
*H01L 35/34* (2006.01)  
*B82B 1/00* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010108183/28, 09.03.2010**

(24) Effective date for property rights:  
**09.03.2010**

Priority:

(22) Date of filing: **09.03.2010**

(43) Application published: **20.09.2011 Bull. 26**

(45) Date of publication: **27.01.2013 Bull. 3**

Mail address:

**142190, Moskovskaja obl., g. Troitsk, ul.  
Tsentral'naja, 7a, FGBNU TISNUM**

(72) Inventor(s):

**Popov Mikhail Jur'evich (RU),  
Vysikajlo Filipp Ivanovich (RU),  
Buga Sergej Gennadievich (RU),  
Blank Vladimir Davydovich (RU),  
Denisov Viktor Nikolaevich (RU),  
Kirichenko Aleksej Nikolaevich (RU),  
Kul'bachinskij Vladimir Anatol'evich (RU),  
Kytin Vladimir Gennadievich (RU),  
Pivovarov Gennadij Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
nauchnoe uchrezhdenie "Tekhnologicheskij  
institut sverkhтвердыkh i novykh uglerodnykh  
materialov" (FGBNU TISNUM) (RU)**

**(54) NANOCOMPOSITE THERMOELECTRIC AND METHOD OF ITS PRODUCTION**

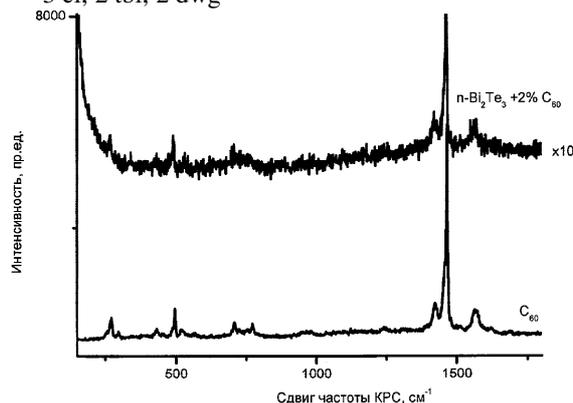
(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: nanocomposite thermoelectric material comprises thermoelectric nanocrystals and alloying fullerene molecules distributed among them. Concentration of charge carriers is controlled by concentration of introduced alloying fullerene molecules that take electrons from nanocrystals of the thermoelectric and are quantum traps for electrons. The volume concentration of alloying fullerene molecules  $K_{\text{alloy}}$ , which are added into the nanocomposite thermoelectric, is defined by the difference of  $K_{\text{nanocomposite}}$  and  $K_{\text{initial}}$ , divided into the average number  $k$  of electrons taken from nanocrystals per one alloying fullerene molecule, namely;  $K_{\text{alloy}} = (K_{\text{nanocomposite}} - K_{\text{initial}}) / k$ .

EFFECT: modification of electric properties of materials due to variation of electric charge carrier concentration in nanocomposites.

3 cl, 2 tbl, 2 dwg



Фиг. 1

## 1. Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области наноструктурированных материалов с модифицированными электрическими свойствами. Одним из основных применений изобретения является улучшение свойств наноструктурированных термоэлектриков.

## 2. Уровень техники

Известно, что при объемном легировании полупроводников их электропроводность сильно изменяется [Бонч-Бруевич В.П., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977, 679 с.; Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М. - Л., 1960, 188 с.]. Например, 0,0001 атомного процента фосфора в кремнии уменьшает его сопротивление в 100000 раз. В качестве примера для легирования кремния рассмотрен элемент 5 группы Периодической системы элементов фосфор. Объемное легирование осуществляют либо добавлением легирующего элемента в расплав, либо термодиффузией, либо ионной имплантацией. Для осуществления парных электронных связей в решетке элемента 4 группы кремния необходимо 4 электрона. Пятый валентный электрон атома фосфора при легировании кремния легко отщепляется и переходит в зону проводимости, а атом фосфора превращается в положительно заряженный ион. Элемент 5-й группы представляет собой донорную примесь в полупроводнике 4-й группы. У элементов 3 группы, как, например, бора, всего 3 валентных электрона. При легировании бором в решетке кремния образуются локальные области с дефицитом электронов, то есть положительно заряженные области, называемые дырками. Таким образом, элемент 3-й группы представляет собой акцепторную примесь в полупроводнике 4-й группы. Объемное легирование полупроводников донорными или акцепторными примесями приводит к изменению концентрации электронов и дырок. Это используют для оптимизации термоэлектрической эффективности полупроводника.

Недостатком объемного легирования термоэлектриков для их оптимизации является то, что возможности этого метода на сегодняшний день практически исчерпаны, поскольку изменение концентрации за счет объемного легирования меняет все параметры в формуле  $ZT=S^2\sigma T/k$  [Thermoelectric Handbook, Macro to Nano, DM. Rowe (editor), CRS, 2005] и имеющиеся объемные термоэлектрические материалы имеют оптимальные параметры  $S$ ,  $\sigma$  и  $k$ , ( $S$  - коэффициент Зеебека,  $\sigma$  - электропроводность,  $k$  - теплопроводность,  $T$  - средняя температура термоэлектрических устройства), полученные за счет объемного легирования материалов. Таким образом, для дальнейшей оптимизации термоэлектриков требуется способ изменения концентрации носителей зарядов без их объемного легирования.

Известно, что захват электронов может осуществляться молекулами фуллерена, в частности,  $C_{60}$ . Молекула фуллерена способна образовывать долгоживущие отрицательные молекулярные ионы (ОМИ) при энергии бомбардирующих электронов до 10 эВ [S.H.Yang, C.L.Pettiette, J.Conceicao, O.Chesnovsky, R.E.Smallley. Chem. Phys. Lett., 139 (1987) 233; T.Jaffke, E.Illenberger, M.Lezius, S.Matejcik, D.Smith and T.D.Mark. Chem. Phys. Lett., 226 (1994) 213; J.Huang, H.S.Carman and R.N.Compton. J.Phys. Chem., 99 (1995) 1719.].

Известны экспериментальные данные по захвату электронов молекулой  $C_{60}$ . В литературе рассматриваются только те случаи захвата электронов, когда захваченные электроны располагаются на нижней незанятой орбитали. При этом активные в комбинационном рассеянии света (КРС) линии (1424, 1468 и 1574  $cm^{-1}$ ) становятся активными и в инфракрасном (ИК) поглощении, и их положение смещается в низкочастотную область на 6  $cm^{-1}$  на каждый захваченный молекулой  $C_{60}$

электрон [V.N.Denisov et al. Optics and Spectroscopy, Vol.76. No2, pp.242-253 (1994); P.Rudolf, et al. Report of Brookhaven National Laboratory, contract number DE-AC02-98CH10886, Department of Energy, 2000].

5 Недостатком описанных схем и механизмов захвата электронов молекулой фуллерена является то, что для их реализации требуется расположить атомы металла в решетке молекулярного кристалла фуллерена между молекулами фуллерена, что не приводит к решению поставленной задачи легирования термоэлектрика. Кроме того, в них упущена возможность захвата электрона молекулой фуллерена по другому  
10 механизму, не сопровождающимся, например, описанными в литературе изменениями спектра КР или ИК.

Лучшие традиционные термоэлектрические материалы, используемые в системах преобразования тепла в электричество, имеют добротность (в литературе добротность обозначают  $ZT$ ) около  $\sim 1$  (что соответствует коэффициенту полезного действия  
15 около 4%). Этот предел ограничивает практическое применение термоэлектриков. В практике требуются величины  $ZT > 2.5$ . В наноструктурированных системах было продемонстрировано  $ZT$  от 2.5 до 4 [W.Kim et al. Phys. Rev. Lett. 96, 045901 (2006); Venkatasubramanian, et al. Nature, 413, 597 (2001); T.C.Herman, et al. Science 297, 2229  
20 (2002)]. Основной целью и эффектом наноструктурирования являлось управление добротностью  $ZT = S^2 \sigma T / k$  за счет создания условий для эффекта блокирования фононов и пропускания электронов.

Недостатком способа синтеза этих материалов является то, что они получены методом гомоэпитаксиального роста, что исключает возможность промышленного  
25 производства этих материалов.

В заявке на патент [M.Popov, G.Pivovarov, E.Tat'yanin, V.Blank. Thermoelectric nanocomposite. Patent application WO 2009/110815. Опубликовано 11.09.2009 (приоритет 29.02.2008)], где описан нанокompозитный материал (на основе  
30 термоэлектриков  $Bi_2Te_3$ ,  $Sb_2Te_3$  или их сплавов) и способ его получения. Нанокompозитный материал состоит из наночастиц термоэлектрика, покрытых, по крайней мере, одним слоем немодифицированного углеродного материала. Функциональным назначением таких слоев, нанесенных на наночастицы, являлось  
35 только эффективное рассеяние фононов, без изменения других транспортных свойств, в частности концентрации электронов и дырок: т.е. в этой заявке была решена проблема создания границ, влияющих только на теплопроводность. Между тем, остался нереализованным фактор модификации электрических свойств самих  
40 наночастиц нанесением слоев, т.е. не были созданы условия для захвата электронов нанесенными слоями. Более того, в заявке и формуле изобретения особо подчеркивается, что нанесенные углеродные слои являются нетронутыми ("substantially intact"), что исключает перераспределение заряда между  
слоями и наночастицами.

Способ получения указанного нанокompозитного материала заключается в  
45 следующем. Нанопорошок исходного материала термоэлектрика смешивают с углеродным материалом (в частности, перемалывают вместе с углеродным материалом). Затем полученную смесь спекают методом горячего прессования (температура спекания  $350^\circ C$ ). Недостатком способа является неконтролируемое  
50 попадание кислорода в нанокompозитный материал и отсутствие условий для захвата электронов углеродным слоем, что не приводит к возникновению легирующего эффекта наносимого слоя.

В заявке на патент US 2004/0187905 A1 представлен нанокompозитный

термоэлектрик, состоящий из совокупности керамических наночастиц  $\text{Be}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . (со средним размером меньше 100 нм) и метод его изготовления. Метод заключается в следующем. Берут исходный объемный материал и измельчают его для получения керамических наночастиц, которые затем спекают. Перед началом процесса  
 5 измельчения может быть добавлен дополнительный материал, например, фуллерен. В процессе измельчения происходит механическое сплавление порошка керамики и фуллерена. При этом фуллерены разрушаются в процессе механического сплавления. В результате получается нанокompозит с неопределенным составом,  
 10 непредсказуемыми особенностями и плохо воспроизводимыми термоэлектрическими свойствами.

В работе [N.Gothard, J.E.Spewart, and T.M.Tritt, Phys. Status Solidi A 207, 157 (2010)] представлен композитный термоэлектрик, состоящий из микрочастиц  $(\text{Be,Sb})_2\text{Te}_3$  и кристаллов фуллерена  $\text{C}_{60}$  (которые, как материал, называются фуллеритом).  
 15 Композит состоит из фрагментов частиц размером 1-3 мкм, состоящих из фуллерита, и микрокристаллической матрицы, состоящей из  $(\text{Be,Sb})_2\text{Te}_3$ . Представленный композит принципиально не может рассматриваться как нанокompозит и его транспортные свойства обусловлены аддитивными свойствами двух компонент:  
 20 микрокристаллических  $(\text{Be,Sb})_2\text{Te}_3$  и фуллерита  $\text{C}_{60}$  с пренебрежимо малым влиянием границ между  $(\text{Be,Sb})_2\text{Te}_3$  и фуллеритом  $\text{C}_{60}$  в виду отсутствия эффекта нанофрагментирования. Свойство молекул  $\text{C}_{60}$  связывать электроны не может изменить концентрацию носителей зарядов в данном композите более 0,1%, если  
 25 принять в расчет количество границ  $(\text{Be,Sb})_2\text{Te}_3$  -  $\text{C}_{60}$  на единицу объема композита. Свойство отдельной молекулы связывать электроны не распространяется на объемный материал, состоящий из этих молекул (фуллерит). Более того, в зависимости от механической обработки смеси концентрация носителей зарядов может либо увеличиваться, либо уменьшаться, что исключает возможный легирующий эффект  
 30  $\text{C}_{60}$  (если он имеет место, то концентрация носителей заряда p-типа должна расти во всех случаях). Наблюдаемые свойства свидетельствуют об отсутствии эффекта нанокompозита. Действительно, коммерчески доступные термоэлектрики (именно такой материал был использован в работе) имеют небольшой избыток Te, который находится в свободном состоянии [Thermoelectric Handbook, Macro to Nano, D.M.Rowe (editor), CRS, 2005]. В зависимости от условий смешивания  $(\text{Be,Sb})_2\text{Te}_3$  и фуллерита  $\text{C}_{60}$ ,  
 35 Te будет легировать кристаллы  $\text{C}_{60}$ , придавая им полупроводниковые свойства, как и в случае легирования другими металлами [V.N.Denisov et al. Optics and Spectroscopy, Vol.76. No2, pp.242-253 (1994)]. В случае простого смешивания (mixed) микрокристаллы  
 40  $\text{C}_{60}$  оказались слабо легированы теллуром (высокое сопротивление, малая концентрация носителей зарядов), а в случае смешивания в шаровой мельнице эффект легирования  $\text{C}_{60}$  теллуром выше. Соответственно, исходя из принципа аддитивности транспортных свойств двух компонент в первом случае имеет место уменьшение  
 45 средней концентрации носителей заряда, а во втором - увеличение. Легированный фуллерит  $\text{C}_{60}$  не является эффективным термоэлектриком и его присутствие в композите приводит только к ухудшению термоэлектрических свойств, о чем свидетельствует приведенный в работе рис.4.

Таким образом, известные на сегодняшний день технические решения предлагают  
 50 либо изменение концентрации носителей заряда в термоэлектрике за счет объемного легирования, либо создание углеродных слоев на границах наночастиц без изменения концентрации носителей заряда, либо получение нанокompозитов с неопределенным составом, непредсказуемыми особенностями и плохо воспроизводимыми

термоэлектрическими свойствами.

### 3. Раскрытие изобретения

Целью изобретения является получение нанокompозитного термоэлектрика, обладающего оптимизированными транспортными свойствами за счет изменения концентрации носителей заряда в нанокристаллах термоэлектрика без изменения их элементного состава.

Поставленную задачу достигают тем, что в патентуемом нанокompозитном термоэлектрике, состоящем из нанокристаллов термоэлектрика и распределенных среди них легирующих молекул фуллерена, концентрацией носителей заряда управляют за счет концентрации вводимых легирующих молекул фуллерена, забирающих электроны из нанокристаллов термоэлектрика и являющихся квантовыми ловушками для электронов. В частности, в случае использования термоэлектрика n-типа в качестве материала нанокристаллов, уменьшение концентрации электронов в нанокристаллах происходит путем их захвата в легирующие молекулы фуллерена, а в случае использования термоэлектрика p-типа в качестве материала нанокристаллов, уменьшение концентрации электронов в валентной зоне материала нанокристалла увеличивает концентрацию носителей p-типа и, в итоге, модифицирует электропроводность.

Указанный эффект легирования нанокристаллов термоэлектрика молекулами фуллерена достигают в основном для наноразмерных объектов, поскольку число забранных (или отданных) легирующими молекулами фуллерена электронов пропорционально площади поверхности нанокристалла, а число носителей заряда в нанокристалле пропорционально его объему. Поэтому при прочих равных условиях изменение концентрации носителей заряда за счет указанного эффекта модификации будет уменьшаться пропорционально увеличению размера частицы. В частности, для уменьшения концентрации электронов в материале нанокристалла предлагают использовать в качестве легирующих молекул фуллерена (квантовых ловушек электронов) молекулы фуллерена (от  $C_{36}$  до  $C_{82}$ ), в частности  $C_{60}$ .

Предложен способ синтеза нанокompозитного термоэлектрика с заданной концентрацией носителей заряда, при котором учитывается легирующая способность добавляемых молекул фуллерена. Соответственно, концентрация легирующих молекул фуллерена в нанокompозитном термоэлектрике является управляющим параметром, влияющим на концентрацию носителей заряда в этом материале. Изменение концентрации носителей заряда в нанокompозитном термоэлектрике меняется пропорционально концентрации легирующих молекул фуллерена в нем и пропорционально числу захваченных электронов, в среднем приходящихся на одну легирующую молекулу фуллерена (относительная резонансная концентрация легирующих молекул фуллерена).

Предложен также способ синтеза нанокompозитного термоэлектрика с неизменной концентрацией носителей заряда по отношению к исходному материалу нанокристалла и с заданной концентрацией легирующих молекул фуллерена в нанокompозитном термоэлектрике, при котором концентрацию электронов в исходном материале нанокристалла термоэлектрика предварительно увеличивают объемным легированием для компенсации легирующего эффекта добавляемых легирующих молекул фуллерена.

В заявляемом изобретении свойство молекул фуллерена забирать электроны из нанокристаллов обеспечивают выбором "резонансных" концентраций молекул фуллерена в композите, при которых происходит эффективный захват электронов

молекулами. Наличие таких резонансных концентраций обусловлено набором собственных значений  $\psi_n$  (где  $n=1, 2, 3, \dots$ ) волновой функции захваченных электронов в молекулах фуллеренов. Эффективный захват происходит, когда энергия  $W$  электрического поля  $E$  на границе раздела нанокристаллов термоэлектрика и слоя фуллеренов совпадает по величине с энергиями  $W_n$  собственных значений волновой функции захваченного электрона. Наличие таких резонансных значений проявляется, например, в немонотонной зависимости величины сечения захвата электронов свободными молекулами фуллерена  $C_{60}$  в скрещенных пучках (Jaffke T., Illenbergen E., Lezius M., Matejcik S., Smith D. and Mark T.D. Formation of  $C_{60}^-$  and  $C_{70}^-$  by free electron capture. Activation energy and effect of the internal energy on lifetime. // Chem. Phys. Lett., 226 (1994) 213; Huang J., Carman H.S. and Compton R.N. Low-Energy electron attachment to  $C_{60}$  // J.Phys. Chem., 99 (1995) 1719; Туктаров Р.Ф., Ахметьянов Р.Ф., Шиховцева Е.С., Лебедев Ю.А., Мазунов В.А. Плазменные колебания в молекулах фуллеренов при электронном захвате. // Письма ЖЭТФ 81, №4, 207-211 (2005).)

В свою очередь, величина энергии  $W$  электрического поля  $E$  на границе раздела нанокристаллов термоэлектрика и слоя фуллеренов определяется радиусом нанокристаллов  $R$ , числом  $N_{C_{60}}$  молекул фуллерена на поверхности нанокристалла и средним количеством электронов  $k$ , захваченных одной молекулой (коэффициент захвата).

А именно, в приближении сферической формы нанокластеров термоэлектрика, напряженность электрического поля  $E$  на границе раздела нанокристаллов термоэлектрика и слоя фуллеренов  $C_{60}$  описывается законом Пуассона:

$$E(R) = (1/4\pi\epsilon_0)(eN)IR^2 = (1/4\pi\epsilon_0)(ekN_{C_{60}})/R^2 \quad [B/m] \quad (1)$$

где  $\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$  Кл<sup>2</sup>/(Дж м) - диэлектрическая постоянная;

$e$ - заряд электрона;

$N=kN_{C_{60}}$  - количество зарядов электронов, выраженное через количество молекул  $N_{C_{60}}$  на поверхности частицы и количество электронов  $k$ , захваченных каждой молекулой.

Свободный электрон в таком поле на характерном размере  $h$  молекулы  $C_{60}$  приобретает энергию:

$$W = ehE(R) \quad [эВ] \quad (2)$$

Из (1) и (2) получаем соотношение для набора  $(N_{C_{60}})_n$  резонансных значений количества молекул на поверхности наночастицы, которое обеспечивает резонансную энергию захвата  $W=W_n$ :

$$(N_{C_{60}})_n = 4\pi\epsilon_0 R^2 W_n / (e^2 kh), \quad (\text{где } n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3)$$

Эти значения позволяют определить набор резонансных значений  $z_n$  объемной концентрации фуллерена (например  $C_{60}$ ) в композите:

$$z_n(\%) = V_{C_{60}} / V_{TЭ} \cdot 100\% = v(N_{C_{60}})_n / (4\pi R^3 / 3) \cdot 100\% \quad (4)$$

здесь  $V_{C_{60}}$  - объем слоя фуллерена на поверхности нанокристалла термоэлектрика объемом  $V_{TЭ}$ ;  $v$  - объем 1 молекулы фуллерена, равный  $1 \text{ нм}^3$  для фуллерена  $C_{60}$ .

Подставляя в (4) выражение (3) получаем соотношение:

$$z_n(\%) = 3\epsilon_0 W_n v / (e^2 khR) \cdot 100\% \quad (5)$$

При этих значениях объемной концентрации фуллерена в нанокompозите происходит уменьшение объемной концентрации свободных электронов в полупроводниках с электронным типом проводимости на величину  $kz_n/v100$  в расчете на  $1 \text{ см}^3$ . И, наоборот, в полупроводниках с дырочным типом проводимости

происходит увеличение объемной концентрации дырок на величину  $kz_n/v100$  в расчете на  $1 \text{ см}^3$ . Таким образом, осуществляют "резонансное" легирование композиционных термоэлектрических сплавов.

#### 4. Краткое описание чертежей и осуществление изобретения

На Фигуре 1 представлены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) образца n-типа, содержащего 2 об.%  $C_{60}$  (верхний спектр) и спектр исходного  $C_{60}$  (нижний спектр) для сравнения.

На Фигуре 2 представлены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) образца p-типа, содержащего 2 об.%  $C_{60}$  (верхний спектр) и спектр исходного  $C_{60}$  (нижний спектр) для сравнения.

На Фигуре 3 представлены зависимости удельного сопротивления  $r$  (а) и концентрации дырок (б) от  $z$  - концентрации фуллерена  $C_{60}$  в образцах  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ .

В таблице 1 представлены результаты измерения концентрации носителей заряда в образцах n-типа.

В таблице 2 представлены результаты измерения концентрации носителей заряда в образцах p-типа.

В таблице 3. приведены резонансные значения объемной концентрации  $z_n$  (%) фуллерена  $C_{60}$  в нанокompозите при различных резонансных значениях энергии захвата  $W_n$  и среднем количестве  $k$  захваченных электронов на одну молекулу  $C_{60}$ .

В таблице 4 приведены результаты измерения относительного изменения концентрации дырок  $p$  при резонансных концентрациях  $C_{60}$  и соответствующие этим величинам значения коэффициента захвата  $k$  среднего количества электронов каждой молекулой  $C_{60}$ .

#### Пример 1

Для изготовления нанокompозитного термоэлектрика берут следующие материалы. В качестве материала для изготовления нанокристаллов используют термоэлектрик  $Bi_2Te_3$  n-типа, чистота материала не хуже  $10^{-4}$ . Материал обрабатывают с добавлением  $C_{60}$  (2 объемных %). В качестве материала для легирующих молекул фуллерена берут фуллерен  $C_{60}$  (чистотой 99,98%), молекулы которого имеют сродство к электрону 2,65 эВ, что существенно выше компонент материала нанокристаллов (Bi - 0,95 эВ; Te - 1,97 эВ; Sb - 1,07 эВ).

В молекулярном кристалле фуллерена расстояние между центрами молекул составляет 10 Å. Следовательно, объем, занимаемый одной молекулой  $C_{60}$ , составляет  $\sim 10^{-21} \text{ см}^3$  и, соответственно, 2 объемных процента (об.%) добавленного  $C_{60}$  соответствует концентрации молекул  $2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Это означает, что в зависимости от относительной резонансной концентрации легирующих молекул фуллерена  $k$  (число захваченных электронов, в среднем приходящихся на одну легирующую молекулу фуллерена) концентрация электронов уменьшится на  $k \times 2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Исходные материалы (термоэлектрик и фуллерен) предварительно измельчают до размера частиц менее 1 мм, затем загружают в планетарную мельницу АГО-3У. Загрузку материалов в мельницу и все последующие операции с обрабатываемыми материалами вплоть до операции горячего прессования производят в атмосфере Ar (99,999% чистоты) при концентрации кислорода меньше 0,2 ppm в перчаточном боксе с вакуумным шлюзом. Материалы обрабатывают в мельнице при следующих условиях. Частота вращения водила 545 об/мин, частота вращения барабана 1110 об/мин. В качестве мелющих тел используют стальные шары  $\varnothing 9$  мм. Время обработки материалов 60 мин. Вес загружаемых компонент составляет: 11.47 г термоэлектрика n-

5 типа и 0.05 г  $C_{60}$  (2 объемных %). Отношение веса шаров к весу обрабатываемых материалов 1:10. Затем часть получившейся в результате обработки смеси в количестве 2,5 г загружают в камеру типа поршень-цилиндр с внутренним диаметром 14 мм, спрессовывают при 3,5 кбар и спекают при температуре 395°C в течение 15 мин под давлением 3,5 кбар. Таким образом получают образцы материала в форме дисков. После спекания образцов проводят их анализ.

10 Контроль за состоянием молекул  $C_{60}$  осуществляли методом комбинационного рассеяния света (КРС) следующим образом. Спектры КРС регистрировали на установке с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2КВUВ (2048×512) (Princeton Instruments), с системой отрезающих фильтров для подавления возбуждающих лазерных линий. Источником возбуждающего света служат лазеры STABILITE 2017 (Spectra).

15	Спектральный диапазон	200-1100 нм
	Спектральное разрешение	1 $cm^{-1}$
	Длина волны лазера, возбуждающего КРС	514 нм
	Пространственное разрешение	1-2 мкм

20 В КРС спектре фуллерена  $C_{60}$  присутствуют десять сильных линий: 273  $cm^{-1}$ , 431  $cm^{-1}$ , 497  $cm^{-1}$ , 708  $cm^{-1}$ , 773  $cm^{-1}$ , 1099  $cm^{-1}$ , 1248  $cm^{-1}$ , 1426  $cm^{-1}$ , 1469  $cm^{-1}$ , 1572  $cm^{-1}$ . Линии в области 273  $cm^{-1}$  и 497  $cm^{-1}$  являются дыхательными, их появление связано с одновременным радиальным колебанием всех атомов углерода в молекуле. Линия в области 773  $cm^{-1}$  связана с радиальным колебанием атомов углерода во фрагменте молекулы. Линия в области 1469  $cm^{-1}$  связана с наличием пентагонов в структуре молекулы фуллерена [Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus and P.C.Eklund. Elsevier Science, 1996].

30 Основные линии в спектре КРС при возбуждении светом с длиной волны 514 нм находятся в области 273, 497 и 1469  $cm^{-1}$ . Именно эти линии и видны на спектрах (Фиг.1), что говорит о том, что молекулы  $C_{60}$  не разрушились в процессе обработки. Отсутствие смещения линии 1469  $cm^{-1}$  позволяет сделать вывод о том, что переноса заряда по известному механизму, сопровождаемому смещением частоты (на 6  $cm^{-1}$  на каждый захваченный молекулой  $C_{60}$  электрон), от нанокристалла  $Bi_2Te_3$  к молекуле фуллерена не произошло. Малая интенсивность линий фуллерена в спектрах связана с его малой концентрацией в композите. Показанный на Фиг.1 спектр был усреднен по 10 точкам.

40 При захвате электрона молекулой  $C_{60}$  электрон попадает во внутреннюю полость молекулы, что не сопровождается заметным изменением спектров КР.

45 Средний размер нанокристаллов в нанокompозитном термоэлектрике определяют по данным рентгеновской дифракции методом Холла-Вильямсона [G.K.Williamson and W.H.Hall. Acta Metallurgies 1, 1953, 22-31]. Средний размер нанокристаллов в образце нанокompозитного термоэлектрика составляет 30 нм.

50 На рентгеновских дифрактограммах присутствуют только линии исходного  $Bi_2Te_3$  n-типа и отсутствуют какие-либо дополнительные линии. В частности, это свидетельствует о том, что отсутствуют кристаллические фазы  $C_{60}$  и  $C_{60}$  находится в виде изолированных молекул фуллерена.

Концентрацию носителей в образцах определяют методом измерения коэффициента Холла.

Измерения производят 4-контактным методом Ван-дер-Пау в постоянном

магнитном поле напряженностью 2 тесла. Контакты в виде медных проводников толщиной 0,1 мм приваривают по краям образца термоэлектрика в виде диска диаметром 14 мм и толщиной 1 мм так, чтобы расстояние между контактами было равным, т.е. контакты приваривают на концах двух диаметров диска и эти диаметры составляют угол 90°. Плоскость образца термоэлектрика с контактами располагают перпендикулярно направлению вектора магнитного поля. Измерения проводят при постоянном токе через образец величиной 0,1 А. Концентрацию носителей заряда вычисляют по формуле:

$$n=1/(q R_{\text{Hav}});$$

где  $q$  - заряд электрона;

$R_{\text{Hav}}$  - значение коэффициента Холла материала, вычисленное по результатам измерений путем усреднения значений  $R_{\text{HC}}$  и  $R_{\text{HD}}$ ; полученных при двух противоположных направлениях вектора магнитного поля:

$$R_{\text{Hav}} = \frac{R_{\text{HC}} + R_{\text{HD}}}{2}$$

$$R_{\text{HC}} = \frac{t[m] V_{31,42}^+ (+B) - V_{31,42}^- (+B) + V_{31,42}^- (-B) - V_{31,42}^+ (-B)}{B[T] I_{31}^+ (+B) - I_{31}^- (+B) + I_{31}^- (-B) - I_{31}^+ (-B)}$$

$$R_{\text{HD}} = \frac{t[m] V_{42,13}^+ (+B) - V_{42,13}^- (+B) + V_{42,13}^- (-B) - V_{42,13}^+ (-B)}{B[T] I_{42}^+ (+B) - I_{42}^- (+B) + I_{42}^- (-B) - I_{42}^+ (-B)}$$

где  $t$  - толщина образцов (в метрах),  $B$  - магнитное поле (в теслах),  $V_{ij,kl}$  - разность потенциалов (в вольтах) между контактами  $i$  и  $j$  при протекании тока через контакты  $k$  и  $l$ . Индексы  $i, j, k, l$  означают номер контакта (всего используют 4 контакта). Нумерация контактов последовательная по кругу. Знаки «+» и «-» в обозначениях определяют направление тока и магнитного поля.

Результаты измерения концентрации носителей заряда приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, концентрация электронов (носителей заряда) уменьшилась на  $7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Концентрацию положительных носителей заряда обозначают буквой  $p$ , а отрицательных -  $n$ . В общем случае концентрацию обозначают  $K$ , подразумевая положительный знак для положительных зарядов и отрицательный - для отрицательных. Это обусловлено возможностью захвата одной молекулой  $C_{60}$  одновременно 2-х и более электронов. Из таблицы 1 определяют резонансную концентрацию легирующих молекул фуллерена: на одну молекулу фуллерена приходится в среднем 3,5 электронов ( $k=3,5$ ).

При захвате электрона молекулой  $C_{60}$  электрон попадает во внутреннюю полость молекулы, что не сопровождается заметным изменением спектров КР.

Попав во внутреннюю область шаровой молекулы  $C_{60}$ , электрон уже не может покинуть замкнутую молекулу, если его энергия находится в пределах  $0,3 \text{ эВ} \leq E \leq 18 \text{ эВ}$ . Действительно, характерный размер ячейки  $L$   $C_{60}$  - (пентагон или гексагон) - не более  $2,8 \text{ \AA}$ . Это соответствует минимальной энергии электрона (в случае плоской волны де-Бройля), способного покинуть внутренний объем  $C_{60}$  -  $18 \text{ эВ}$ .  $E=p^2/2m$ ,  $p=(h/L)$ , где  $h$  - постоянная Планка,  $m$  - масса электрона.

Минимальная энергия электронов, способных находиться во внутреннем объеме молекулы  $C_{60}$ , должна быть больше  $0,3 \text{ эВ}$ , что определяется из принципа неопределенности диаметром молекулы  $C_{60}$ - $D \approx 7 \text{ \AA}$  и искривлением траектории свободного электрона внутри молекулы  $C_{60}$ .

В резонансном захвате электрона в указанном диапазоне энергий молекулой  $C_{60}$

последовательно воздействуют следующие факторы:

- 1) существенная поляризация молекулы, из-за ее выпуклой формы, при взаимодействии с налетающим электроном;
- 2) ускорение электрона полем иона атома углерода, ближайшего к подлетающему электрону;
- 3) отсутствие существенной поляризации молекулы (из-за ее вогнутости) после попадания электрона внутрь молекулы  $C_{60}$ .

Соответственно этому, после поляризации молекулы налетающим электроном, электрон ускоряется в поле ближайшего к нему иона углерода и приобретает кинетическую энергию, необходимую для проникновения во внутренний объем  $C_{60}$ . Электрон после огибания ядра иона покидает ускоряющий ион, уже находясь во внутреннем объеме молекулы  $C_{60}$ . Согласно геометрическим особенностям строения молекулы  $C_{60}$  электрон внутри молекулы не может существенно ее поляризовать. И, следовательно, этот "классический" электрон не может выбраться из молекулы.

Стабилизация долгоживущих молекулярных отрицательных ионов, таким образом, происходит из-за сброса налетающих электронов атомами углерода в ловушку - внутренний объем молекулы. В итоге формируются ловушки электронов, обеспечивающие легирующий эффект.

Следовательно, в рассмотренном примере были реализованы условия для захвата электронов квантовыми ловушками (легирующими молекулами фуллерена), показан легирующий эффект введения квантовых ловушек (легирующих молекул фуллерена) и определена резонансная концентрация легирующих молекул фуллерена.

#### Пример 2

Для изготовления нанокompозитного термоэлектрика берут следующие материалы. В качестве исходного материала для изготовления нанокристаллов берут термоэлектрик р-типа (с дырочной проводимостью)  $Bi_2Te_3$  содержащий 26 атомарных %  $Sb_2Te_3$ ; чистота материала не ниже  $10^{-4}$ . Концентрация основных носителей зарядов (дырок) в исходном материале ( $n_{исходная}$ ) составляла  $1.63 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  по данным Холловских измерений. Для улучшения электрических свойств необходимо увеличить концентрацию дырок в нанокompозитном термоэлектрике ( $n_{нанокompозит}$ ) до  $4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Для этого требуется предварительно определить резонансную концентрацию к.

Как и в примере 1, в качестве материала для легирующих молекул фуллерена берут фуллерен  $C_{60}$  (чистотой 99,98%), 4 объемных процента (об.%) добавленного  $C_{60}$  соответствует концентрации молекул  $4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Это означает, что в случае захвата молекулами  $C_{60}$  в среднем по к электронов (неосновные носители заряда), концентрация дырок увеличится на  $4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Исходные материалы (термоэлектрик и фуллерен) предварительно измельчают до размера частиц менее 1 мм, затем загружают в планетарную мельницу АГО-3У. Загрузку материалов в мельницу и все последующие операции с обрабатываемыми материалами вплоть до операции горячего прессования производят в атмосфере Ar (99,999% чистоты) при концентрации кислорода меньше 0,2 ppm в перчаточном боксе с вакуумным шлюзом. Материалы обрабатывают в мельнице при следующих условиях. Частота вращения водила 545 об/мин, частота вращения барабана 1110 об/мин. В качестве мелющих тел используют стальные шары  $\varnothing 9$  мм. Время обработки материалов 60 мин. Вес загружаемых компонент составляет: 11.47 г термоэлектрика р-типа и 0.1 г  $C_{60}$  (4 объемных %). Отношение веса шаров к весу обрабатываемых

материалов 1:10. Затем часть получившейся в результате обработки смеси в количестве 2,5 г загружают в камеру типа поршень-цилиндр с внутренним диаметром 14 мм, спрессовывают при 3,5 кбар и спекают при температуре 395°C в течение 15 мин под давлением 3,5 кбар. Таким образом получают образцы материала в форме дисков. После спекания образцов проводят их анализ.

Контроль за состоянием молекул  $C_{60}$ , как и в примере 1, осуществлялся методом спектроскопии КРС на установке регистрации спектров КРС с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments), с системой отрезающих фильтров для подавления возбуждающих лазерных линий. Источником возбуждающего света служат лазеры STABILITE 2017 (Spectra).

Спектральный диапазон	200-1100 нм
Спектральное разрешение	1 $cm^{-1}$
Длина волны лазера, возбуждающего КРС	514 нм
Пространственное разрешение	1-2 мкм

Основные линии при возбуждении светом с длиной волны 514 нм находятся в области 273, 497 и 1469  $cm^{-1}$  (среди них самая интенсивная мода - пентагональная). Именно эти линии и видны на спектрах (Фиг.2), что говорит о том, что молекулы  $C_{60}$  не разрушились в процессе обработки. Отсутствие смещения линии 1469  $cm^{-1}$  позволяет сделать вывод о том, что переноса заряда по известному механизму, сопровождаемому смещением частоты (на 6  $cm^{-1}$  на каждый захваченный молекулой  $C_{60}$  электрон), от нанокристалла  $Bi_2Te_3$  к молекуле фуллерена не произошло. Малая интенсивность линий фуллерена в спектрах связана с его малой концентрацией в композите. Показанный на Фиг.2 спектр был усреднен по 10 точкам.

Как и в примере 1, при захвате электрона молекулой  $C_{60}$  электрон попадает во внутреннюю полость молекулы, что не сопровождается заметным изменением спектров КР.

Средний размер нанокристаллов в нанокompозитном термоэлектрике определяют по данным рентгеновской дифракции методом Холла-Вильямсона [G.K. Williamson and W.H Hall. Acta Metallurgica 1, 1953, 22-31]. Средний размер нанокристаллов в образце нанокompозитного полупроводника составляет 30 нм.

На рентгеновских дифрактограммах присутствуют только линии исходного  $Bi_2Te_3$  n-типа и отсутствуют какие-либо дополнительные линии. В частности, это свидетельствует о том, что отсутствуют какие-либо фазы  $C_{60}$  и  $C_{60}$  находится в виде изолированных молекул фуллерена.

Концентрацию носителей в образцах, определяют по эффекту Холла, аналогично примеру 1. Измерения производят 4-контактным методом Ван-дер-Пау в постоянном магнитном поле напряженностью 2 тесла. Контакты в виде медных проводников толщиной 0,1 мм приваривают по краям образца термоэлектрика в виде диска диаметром 14 мм и толщиной 1 мм так, чтобы расстояние между контактами было равным, т.е. контакты приваривают на концах двух диаметров диска и эти диаметры составляют угол 90°. Плоскость образца термоэлектрика с контактами располагают перпендикулярно направлению вектора магнитного поля.

Результаты измерения концентрации носителей заряда приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, концентрация дырок увеличивается примерно на  $5 \times 10^{19} cm^{-3}$ , для 4% концентрации  $C_{60}$ . Из таблицы 2 определяют резонансную концентрацию

к легирующих молекул фуллерена: на одну молекулу фуллерена приходится в среднем 1,3 электрона ( $k=1,3$ ). Зная  $k$ , определяют концентрацию ( $K_{C_{60}}$ )  $C_{60}$ , необходимую для получения нанокompозитного материала с концентрацией дырок

5  $\rho_{\text{нанокompозит}}=4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  следующим образом:  $K_{C_{60}}=(\rho_{\text{нанокompозит}}-\rho_{\text{исходная}})/k=2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует 2 объемным %  $C_{60}$ .

Описанную выше процедуру получения нанокompозитного термоэлектрика повторяют с концентрацией 2 объемных %  $C_{60}$ . В полученном таким образом

10 материале концентрация носителей заряда составляет  $3,5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (Таблица 2), что близко к заданным параметрам.

Следовательно, в рассмотренном примере были реализованы условия для захвата электронов квантовыми ловушками (легирующими молекулами фуллерена), показан легирующий эффект введения квантовых ловушек (легирующих молекул фуллерена) и

15 определена резонансная концентрация к легирующих молекул фуллерена. На основании  $k$  определяют концентрацию ( $K_{C_{60}}$ )  $C_{60}$ , необходимую для получения нанокompозитного материала с концентрацией дырок  $\rho_{\text{нанокompозит}}$  следующим образом  $K_{C_{60}}=(\rho_{\text{нанокompозит}}-\rho_{\text{исходная}})/k$ , где  $\rho_{\text{исходная}}$  - концентрация основных носителей зарядов (дырок) в исходном термоэлектрике.

### 20 Пример 3

Для изготовления нанокompозитного термоэлектрика берут следующие материалы. В качестве исходных материалов для изготовления нанокристаллов берут термоэлектрик р-типа  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ ; чистота материала не ниже  $10^{-4}$ . Концентрация

25 основных носителей зарядов (дырок) в исходном материале ( $\rho_{\text{исходная}}$ ) составляла  $1,5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  по данным Холловских измерений. Для снижения теплопроводности без повышения электрического сопротивления необходимо увеличить концентрацию дырок в нанокompозитном термоэлектрике ( $\rho_{\text{нанокompозит}}$ ) до  $6 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Для этого

30 требуется предварительно определить резонансную концентрацию  $z_n$  фуллерена  $C_{60}$ .

Как и в примере 1, в качестве материала для легирующих молекул фуллерена берут фуллерен  $C_{60}$  (чистотой 99,98%), 0,6 объемных процента (об.%) добавленного  $C_{60}$  соответствует концентрации молекул  $0,75 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Это означает, что в случае

35 захвата молекулами  $C_{60}$  в среднем по  $k=6$  электронов, концентрация дырок увеличится на  $6 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Как и в примере 1, исходные материалы (термоэлектрик и фуллерен) предварительно измельчают до размера частиц менее 1 мм, затем загружают в планетарную мельницу АГО-3У. Загрузку материалов в мельницу и все последующие

40 операции с обрабатываемыми материалами вплоть до операции горячего прессования производят в атмосфере Аг (99,999% чистоты) при концентрации кислорода меньше 0,2 ppm в перчаточном боксе с вакуумным шлюзом. Материалы обрабатывают в мельнице при следующих условиях. Частота вращения водила 545 об/мин, частота

45 вращения барабана 1110 об/мин. В качестве мелющих тел используют стальные шары  $\varnothing 9$  мм. Время обработки материалов 60 мин. Вес загружаемых компонент составляет: 11,47 г термоэлектрика р-типа и 0,1 г  $C_{60}$  (4 объемных %). Отношение веса шаров к весу обрабатываемых материалов 1:10. Затем часть получившейся в результате обработки смеси в количестве 2,5 г загружают в камеру типа поршень-цилиндр с

50 внутренним диаметром 14 мм, спрессовывают при 3,5 кбар и спекают при температуре  $395^\circ\text{C}$  в течение 15 мин под давлением 3,5 кбар. Таким образом, получают образцы материала в форме дисков. После спекания образцов проводят их анализ.

Контроль за состоянием молекул  $C_{60}$ , как и в примере 1, осуществлялся методом спектроскопии КРС на установке регистрации спектров КРС с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2КВUВ (2048×512) (Princeton Instruments), с системой отрезающих фильтров для подавления возбуждающих лазерных линий. Источником возбуждающего света служат лазеры STABILITE 2017 (Spectra).

Спектральный диапазон	200-1100 нм
Спектральное разрешение	1 $см^{-1}$
Длина волны лазера, возбуждающего КРС	514 нм
Пространственное разрешение	1-2 мкм

Основные линии при возбуждении светом с длиной волны 514 нм находятся в области 273, 497 и 1469  $см^{-1}$  (среди них самая интенсивная мода - пентагональная). Именно эти линии и видны на спектрах (Фиг.2), что говорит о том, что молекулы  $C_{60}$  не разрушились в процессе обработки. Отсутствие смещения линии 1469  $см^{-1}$  позволяет сделать вывод о том, что переноса заряда по известному механизму, сопровождаемому смещением частоты (на 6  $см^{-1}$  на каждый захваченный молекулой  $C_{60}$  электрон), от нанокристалла Bi-Sb-Te к молекуле фуллерена не произошло. Малая интенсивность линий фуллерена в спектрах связана с его малой концентрацией в композите. Показанный на Фиг.2 спектр был усреднен по 10 точкам.

Как и в примере 1, при захвате электрона молекулой  $C_{60}$  электрон попадает во внутреннюю полость молекулы, что не сопровождается заметным изменением спектров КР.

Средний размер нанокристаллов в нанокompозитном термоэлектрике определяют по данным рентгеновской дифракции методом Холла-Вильямсона. Средний размер нанокристаллов в образце нанокompозитного полупроводника составляет 30 нм.

На рентгеновских дифрактограммах присутствуют только линии исходного  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  и отсутствуют какие-либо дополнительные линии. В частности, это свидетельствует о том, что отсутствуют какие-либо фазы  $C_{60}$  и  $C_{60}$  находится в виде изолированных молекул фуллерена.

Концентрацию носителей в образцах, определяют по эффекту Холла, аналогично примеру 1. Измерения производят 4-контактным методом Ван-дер-Пау в постоянном магнитном поле напряженностью 2 тесла. Контакты в виде медных проводников толщиной 0,1 мм приваривают по краям образца термоэлектрика в виде диска диаметром 14 мм и толщиной 1 мм так, чтобы расстояние между контактами было равным, т.е. контакты приваривают на концах двух диаметров диска и эти диаметры составляют угол 90°. Плоскость образца термоэлектрика с контактами располагают перпендикулярно направлению вектора магнитного поля.

Для среднего радиуса нанокристаллов  $R=30$  нм, эффективного диаметра молекул фуллерена  $C_{60}$   $h=1$  нм имеем:

$$z_n(\%) = 3 \varepsilon_0 W_n v / (e^2 k h R) * 100\% = 0,55 W_n / k (\%) \quad (6)$$

Соответственно расчетные значения резонансных значений объемной концентрации фуллерена  $C_{60}$  в нанокompозите при различных резонансных значениях энергии захвата  $W_n$  и среднем количестве  $k$  захваченных электронов на одну молекулу  $C_{60}$  представлены в Таблице 3.

На Фиг.3. представлены экспериментальные зависимости удельного сопротивления  $r$ , концентрации дырок  $p$  и их Холловской подвижности от  $z$  -

концентрации фуллерена  $C_{60}$  в образцах  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ .

В таблице 4 приведены результаты измерения относительного изменения концентрации дырок  $p$  при резонансных концентрациях  $C_{60}$  и соответствующие этим величинам значения коэффициента захвата  $k$  среднего количества электронов каждой молекулой  $C_{60}$ .

Как следует из Таблицы 3 и Таблицы 4, в данных материалах резонансное изменение концентрации свободных носителей заряда наблюдается в области концентраций  $z_n=0,6$  и  $1,3\%$ . Таким образом осуществляют легирование указанных сплавов с значениями коэффициента захвата  $k=6$  и  $k=2$  соответственно.

Таким образом, для проявления охарактеризованного в п.1 формулы свойства молекул фуллерена забирать электроны из нанокристаллов термоэлектрика в количестве  $k$  штук на 1 молекулу необходимо пользоваться соотношением (5) для выбора объемной концентрации молекул фуллерена в нанокompозите термоэлектрика с фуллереном. При этом молекулы фуллерена могут быть различные (например  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$  и др.). П.2 формулы конкретизирует, что в данном случае в качестве молекул фуллерена применяют  $C_{60}$ .

Таблица 1

Результаты измерения концентрации носителей заряда

Тип проводимости	Концентрация $C_{60}$ (объемные %)	Концентрация носителей зарядов $\times 10^{19} \text{ см}^{-3}$
n - тип (электронная)	0	9.5
n - тип (электронная)	2%	2.5

Таблица 2

Результаты измерения концентрации носителей заряда

Тип проводимости	Концентрация $C_{60}$ (объемные %)	Концентрация носителей зарядов $\times 10^{19} \text{ см}^{-3}$
p - тип (дырочная)	0	1.6
p - тип (дырочная)	2%	3.5
p - тип (дырочная)	4%	7

Таблица 3

Резонансные значения объемной концентрации  $z_n$  (%) фуллерена  $C_{60}$  в нанокompозите при различных резонансных значениях энергии захвата  $W_n$  и среднем количестве  $k$  захваченных электронов на одну молекулу  $C_{60}$

		$w_n, \text{ эВ}$			
		1,5	4	5	6
k	1	0,8	2,2	2,8	3,3
	2	0,4	1,1	1,4	1,65
	6	0,13	0,36	0,47	0,55

Таблица 4

Относительное изменение концентрации электронов дырок  $\Delta p$  при резонансных концентрациях  $C_{60}$  и соответствующие этим величинам значения коэффициента захвата  $k$  среднего количества электронов каждой молекулой  $C_{60}$  в нанокompозитах с  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ .

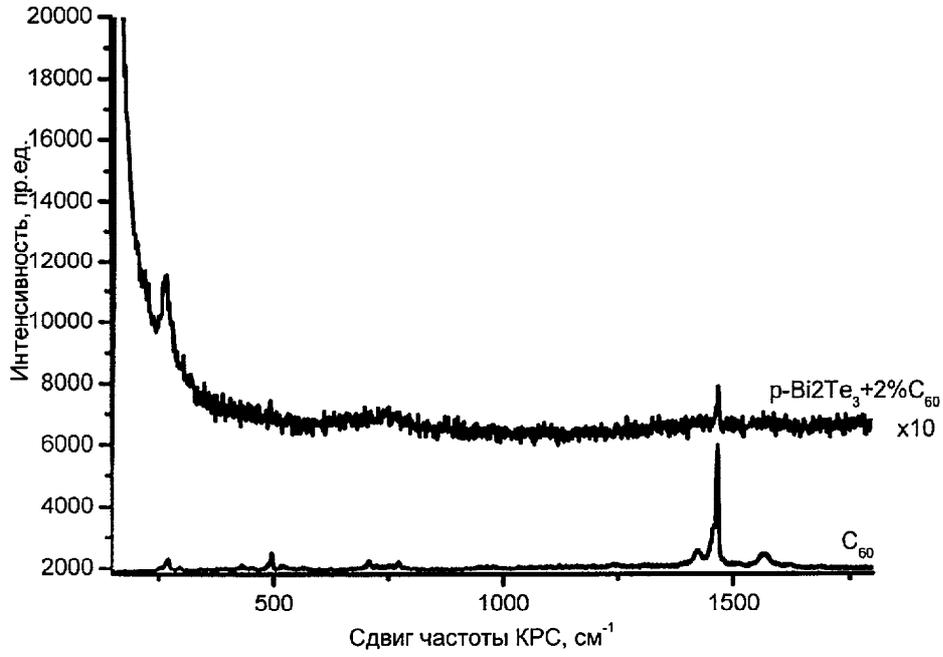
Концентрация $C_{60}$ , об.%	$N_{C_{60}}$ , концентрация $C_{60}$ , $\text{см}^{-3}$	$\Delta n$ (или $\Delta p$ )	Число присоединенных электронов на $C_{60}$ $k=\Delta n/N_{C_{60}}$
0,6	$0,75 \times 10^{19}$	$4,5 \times 10^{19}$	6
1,3	$1,6 \times 10^{19}$	$3,2 \times 10^{19}$	2

## Формула изобретения

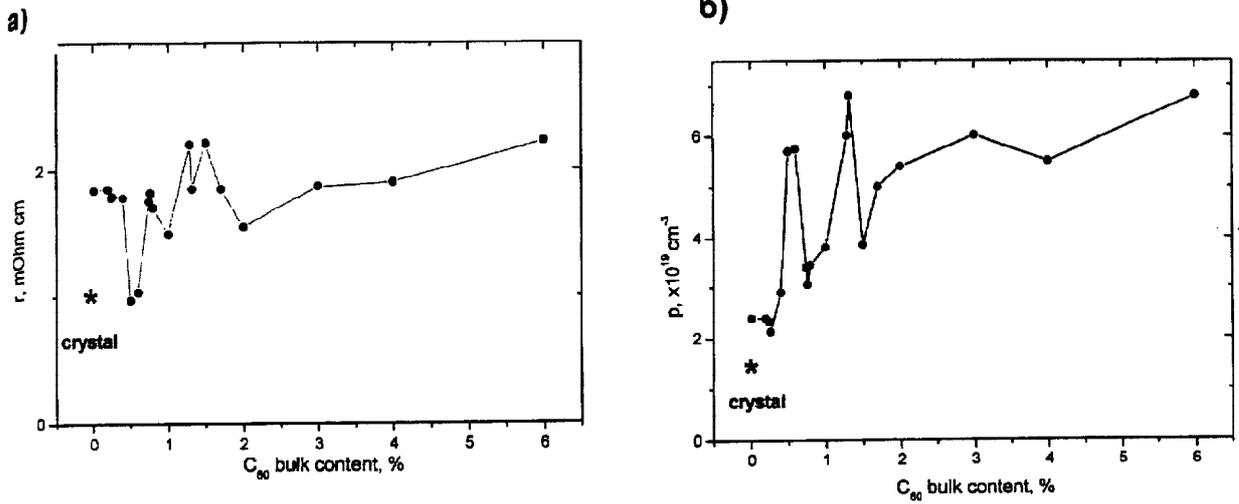
1. Нанокompозитный термоэлектрик на основе Bi-Sb-Te с концентрацией носителей заряда  $K_{\text{нанокompозит}}$ , отличающийся тем, что он образован совокупностью нанокристаллов термоэлектрика и распределенных среди них легирующих молекул фуллеренов, забирающих электроны из этих нанокристаллов и являющихся квантовыми ловушками для электронов, при этом объемная концентрация легирующих молекул фуллеренов  $K_{\text{легир}}$ , которые добавлены в термоэлектрик, определена по разности  $K_{\text{нанокompозит}}$  и концентрации носителей заряда в нанокристаллах термоэлектрика  $K_{\text{исходная}}$ , деленной на среднее число  $k$  забранных из нанокристаллов электронов, приходящихся на одну легирующую молекулу фуллерена, а именно:  $K_{\text{легир}} = (K_{\text{нанокompозит}} - K_{\text{исходная}}) / k$ , где  $k = 3,5$ .

2. Нанокompозитный термоэлектрик по п.1, отличающийся тем, что легирующие молекулы фуллеренов состоят из молекул фуллерена  $C_{60}$ .

3. Способ получения нанокompозитного термоэлектрика на основе Bi-Sb-Te с концентрацией носителей заряда  $K_{\text{нанокompозит}}$ , состоящего из совокупности нанокристаллов термоэлектрика с концентрацией носителей заряда  $K_{\text{исходная}}$  и распределенных среди нанокристаллов термоэлектрика легирующих молекул фуллеренов, заключающийся в том, что объемную концентрацию легирующих молекул фуллеренов  $K_{\text{легир}}$ , которые добавляют в нанокompозитный термоэлектрик, определяют по разности  $K_{\text{нанокompозит}}$  и  $K_{\text{исходная}}$ , деленной на среднее число  $k$  забранных из нанокристаллов электронов, приходящихся на одну легирующую молекулу фуллерена, а именно:  $K_{\text{легир}} = (K_{\text{нанокompозит}} - K_{\text{исходная}}) / k$ , где  $k = 3,5$ .



Фиг.2



Зависимость удельного сопротивления  $\gamma$  (а) и концентрации дырок (б) от  $C_{60}$  - концентрации фуллерена C<sub>60</sub> в образцах Bi<sub>0,5</sub>Sb<sub>1,5</sub>Te<sub>3</sub>.

Фиг. 3