



بررسی تغییر ساختار بلورین $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ با درصد وزنی Te افزوده به وسیله‌ی AFM, EBSD و XRD و ارتقای عدد شایستگی بلور

قاسم کاوه‌ای، کامران احمدی، اشکان کاوه‌ای

پژوهشگاه مواد و انرژی، بخش نیمه هادی‌ها، صندوق پستی ۴۷۷۷-۱۴۱۵۵، تهران.

(دریافت مقاله: ۹۰/۸/۹، نسخه نهایی: ۹۰/۱۲/۱۵)

چکیده: محلول جامد $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ یک ماده‌ی ترموالکتریکی نوع p با ترابرد (Transport) حامل‌های بار بهینه از مواد $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ با x متغیر است. افزایش درصد وزنی Bi_2Te_3 در سامانه‌ی Bi-Sb-Te میزان چگالی حفره (حامل مثبت) را کاهش می‌دهد که این سبب تغییر تراپردی الکترونی، افزایش ضریب سبک و کاهش رسانش الکتریکی و گرمایی می‌شود. افزودن Te تا حد درصد وزنی ۴٪ بازدهی (η) در نهایت عدد شایستگی ماده ترموالکتریکی را بالا می‌برد. بررسی‌های ساختاری این ترکیب در بود و نبود Te افزوده با دستگاه پراش پرتو X، پراش الکترون‌های پس پراکنده و میکروسکوپ نیرو-آتمی انجام شد. بررسی دقیق رفتار تراپردی حامل‌های بار ماده ترموالکتریک نشانگر تشکیل شبکه‌های ذاتی (کامل) و جبران کاستی تلور شبکه بلور در اثر تلور افزوده است. آزمون‌ها نشان می‌دهند که عدد شایستگی ترکیب در ۳٪ تلور افزوده بیشینه است.

واژه‌های کلیدی: ساختار همگن؛ شبکه‌ی ذاتی؛ میکروسکوپ نیرو-آتمی (AFM)؛ پراش الکترون‌های پس پراکنده (EBSD)، ترابرد (Transport).

مقدمه

افزایش قسمت Sb_2Te_3 ترکیب تا ۷۵ درصد وزنی افزایش می‌یابد، به طوری که چگالی حفره برای Bi_2Te_3 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ و برای Sb_2Te_3 $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ گزارش شده است [۱۱]. پژوهشگران بسیاری تغییر ویژگی‌های مواد ترموالکتریکی $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ را با تغییر x بررسی کرده‌اند. پژوهش‌ها نشان می‌دهند که عدد شایستگی (Z) ماده با کاهش رسانش گرمایی شبکه که ناشی از افزایش پراکندگی فونون‌ها در شبکه‌های با کاستی کمینه و کامل است، بهبود می‌یابد. در این مورد نظریه‌های گوناگونی گزارش شده‌اند [۱۲-۱۶]. در حالی که، بیشتر کارهای پیشین تنها بر اندازه‌گیری سازکار ترابرد (انتقال تکانه) حامل‌ها برای مشخص شدن ویژگی‌های ماده‌ی ترموالکتریک متمرکز بوده‌اند.

تعبیر اثر ترموالکتریک تا سال ۱۹۵۰ در ابهام بود که اوفه [۱] از نیمرساناهای بلورین چون تلورید بیسموت اثر ترموالکتریکی چشمگیری را آشکار کرد. رشد بلور با روش‌های بریجمن [۲]، ذوب ناحیه‌ای [۳] و چکرالسکی [۴] انجام‌پذیر است. از راهکارهای متداول دیگر برای تهیه‌ی مواد و قطعات ترموالکتریک متالورژی پودر مثلاً آلیاژسازی مکانیکی [۵، ۶] و تزریق گرم [۷] و پرس گرم [۸، ۹] استفاده می‌شود. ساختار تلور شش‌گوش (هگزاگونال Hexagonal)، بیسموت و آنتیموان لوزی رخ (رومبوهدرال Rhombohedral) است در حالی که، تلورید بیسموت و تلورید آنتیموان ساختار لوزی رخ دارند [۱۰]. محلول جامد $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ معمولاً ویژگی نیمرسانایی نوع p را از خود نشان می‌دهد و چگالی حفره با

ویژگی‌های ترابردی الکترونی مواد ترموالکتریکی مثل رسانش‌های الکتریکی و گرمایی و نیز ضریب سیبک اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهد که نقص ساختار بلور با افزودن Te تا ۳٪ وزنی در ترکیب اصلاح می‌شود.

روش کار

شرح جزئیات تهیه‌ی ترکیب $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ در مقالات دیگر گزارش شده است، [۲۰]. برای تهیه ماده‌ی ترموالکتریکی عناصر Bi، Te و Sb تا ۵ درجه‌ی خلوص یعنی (99.999) خالص‌سازی شده‌اند، [۲۲]. درجه‌ی خلوص عناصر شیمیایی همچنین ماده‌ی ترموالکتریک نسبت به وجود ناخالصی‌های عناصر (Cu, Ni, Pb, S) که وجود آنها نقش اساسی در پائین آمدن کیفیت ماده‌ی ترموالکتریکی دارند با ICP و AAS تعیین شد. مراحل تهیه به صورت خیلی خلاصه در اینجا آورده می‌شوند.

برای ساخت ماده‌ی ترموالکتریکی با موازنه‌ی شیمیایی $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ به مقدار معادله‌ی شیمیایی از عناصر Bi، Sb و Te وزن کرده و در پنج لوله کوارتز ویژه‌ی ذوب ریختیم برای بالا بردن کیفیت نمونه به آن تلور با درصد‌های وزنی متفاوت از صفر تا ۴ در صد وزنی با گام‌های یک درصدی افزوده تا برای انجام مرحله‌ی بعدی آماده شود. لوله‌ها را به دستگاه خلاء بسته، تا 10^{-5} Torr از هوا تخلیه و سپس آنها را برای پس‌دهی گاز تا دمای 250°C گرم کردیم و سر آنها را بسته به گونه‌ای که هرکدام به صورت یک آمپول در آمدند. آمپول‌ها را در کوره‌های ویژه‌ی قرار داده و تا دمای 700°C به مدت یک ساعت گرم کرده تا ماده‌ی داخل آن ذوب شود. به علت عدم تعادل در نقطه ذوب عناصر و از هم دور بودن نقاط ذوب $\text{Bi} = 271.3^\circ\text{C}$ $\text{Sb} = 630.0^\circ\text{C}$ $\text{Te} = 449.5^\circ\text{C}$ آمپول‌ها را در یک سیستم نوسانی با ۸۰ نوسان در دقیقه قرار داده تا گدازه‌ی کاملاً بهم زده شود و ماده‌ی ترموالکتریکی همگنی بدست آید. آمپول‌ها را از کوره در آورده و در یک تشت حاوی روغن با دمای 200°C به سرعت سرد کرده و سپس آن را در هوای آزاد به دمای اتاق رساندیم. ماده‌ی داخل آمپول محلولی جامد بود که برای رشد نخست آن را با استفاده از هاون آزمایشگاهی به صورت پودر در آوردیم. دوباره پودر را در لوله‌هایی به قطر ۷-۸mm و طول ۳۰cm ریخته و خلا‌سازی را با روش پیش انجام و آمپول‌های آماده را در دستگاه رشد بلور قرار دادیم. آهنگ رشد بلور ماده

لاروس و استروک [۱۷] افزون بر بهینه کردن ترکیب در دمای اتاق برای نوع p با فرمول $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ با ۴٪ وزنی Te و ۰.۰۵٪ وزنی Ge افزایش مقدار Z را تا $3.58 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ گزارش کرده‌اند. پس از مدت کوتاهی، روسی و دیگران [۱۸] عدد شایستگی حدود $3.53 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ را با همان ترکیب ولی با ۱/۲۵٪ سلنیوم افزوده به دست آوردند. فن و دیگران [۱۹] ماده‌ی از نوع p با فرمول $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$ با Te افزوده را از روش آلیاژ سازی مکانیکی و تف جوشی (زینتر) در یک محیط پلاسما تولید کردند. آنها ساختار ماده‌ی بس بلور و نیز اثر Te افزوده در ویژگی‌های $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ بررسی کرده، نشان دادند عدد شایستگی با افزودن Te تا ۵٪ وزنی به بالاترین حد خود رسیده و سپس کاهش می‌یابد به طوری که عدد شایستگی با ۸٪ تلور نسبت به ماده‌ی پایه (تلور افزوده نشده) مقدار کمتری دارد. این پدیده را می‌توان به این حقیقت نسبت داد که فاز ترکیب شیمیایی ماده‌ی پایه حین افزودن Te عوض شده و از حدی بالاتر ماده ویژگی‌های نامطلوبی دارد.

برای تجزیه و تحلیل اثر افزودنی، بررسی ساختار بلورین ماده‌ی پایه یعنی Bi_2Te_3 بایسته است. این بلور با چینش اتمی $\dots\text{Te}^{(1)}\text{--Bi--Te}^{(2)}\text{--Bi--Te}^{(1)}\dots$ در راستای محور c تشکیل می‌شود [۲۰]. با توجه به اینکه بلور $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ از دو ترکیب Bi_2Te_3 و Sb_2Te_3 با ویژگی بلورین متفاوت تشکیل شده است. افزودن عنصر Te به اندازه‌ی خیلی کم با اندازه‌ی اتمی تقریباً نزدیک به اندازه‌ی اتم‌های تشکیل دهنده‌ی ترکیب، ویژگی‌های ترابردی الکترونی ترکیب را تغییر می‌دهد [۲۱]، که به احتمال زیاد کیفیت (عدد شایستگی) ماده را بالا می‌برد.

در این مقاله ساخت بلور $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ با افزودنی Te به عنوان آلاینده تا ۴٪ وزنی برای دستیابی به ویژگی‌های ترموالکتریکی بهینه، بررسی شده است. ساختار بلورین تشکیل شده در بود و نبود تلور افزوده با دستگاه‌های پراش پرتو X (XRD)، پراش الکترون‌های پس پراکنده (EBSD) و میکروسکوپ اتمی روبشی (AFM) تجزیه و تحلیل شده‌اند. با دستگاه آخری می‌توان کیفیت بلور رشد یافته در راستای رشد و نیز از رویه تا مغز سطح مقطع مشخص کرد. نشان داده می‌شود که، میکروسکوپ نیرو اتمی می‌تواند درجه‌ی ی تازه‌ای را برای خصلت سنجی و تحلیل ریزساختارها باز کند.

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

تعیین شد. ΔV و ΔT به ترتیب، عبارتند از اختلاف پتانسیل الکتریکی و اختلاف دما در یک فاصله‌ی معین از طول میله ترموالکتریک که با ترکوموپل اندازه‌گیری می‌شوند. با منظور کردن عدد تصحیحی برای جبران خطای ترموکوپل‌ها که در [۲۵] گزارش شده است، ضریبی متناسب با جنس ترموکوپل به رابطه‌ی بالا اضافه می‌شود.

نتایج و بررسی

ساختار فازهای تشکیل شده به ترکیب شیمیایی ماده‌ی ترموالکتریک حساس و کوچکترین تغییر ساختار ترابرد حامل-های بار ماده را تغییر می‌دهد. بررسی تغییر ساختار با استفاده از مجموعه‌ای از دستگاه‌های XRD، EBSD و SPM امکان‌پذیر است. سمت‌گیری‌های ترجیحی ریزدانه‌های بلورین ترکیب ترموالکتریکی با فرمول ویژه $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ و با وزن‌های متفاوت تلور افزوده با دستگاه XRD آزموده شدند. در این آزمایش جابه‌جایی در جای قله‌ها با افزودن تلور در الگوها دیده نشد و تنها تغییر ناچیزی در شدت قله‌ها دیده شد. شکل ۱ الگوهای XRD بخش داخلی نمونه یعنی وسط سطح مقطع نمونه با ۳٪ تلوریم افزوده را نشان می‌دهد.

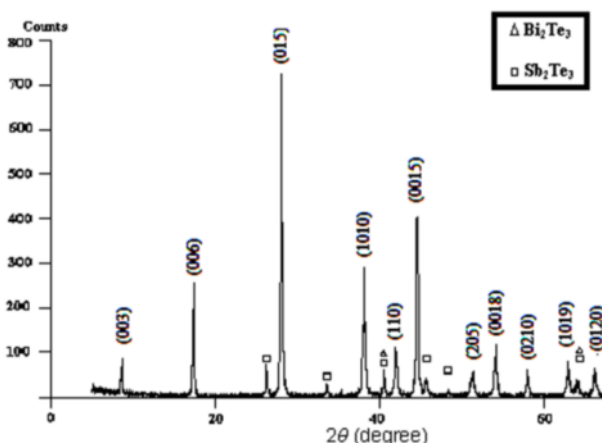
اندیس‌های میلر الگو داده‌های استاندارد برای فازهای Bi_2Te_3 ، Sb_2Te_3 و $\text{Sb}_{0.405}\text{Te}_{0.595}$ هستند. آمیزه‌ای از نتایج EBSD و داده‌های XRD می‌تواند در تعبیر نتایج مفید و به عنوان یک راهکار مکمل برای تعیین دقیق ساختارها معرفی - شوند و بر اساس دو شاخص استاندارد شناسایی جدا از یکدیگر و به صورت زیر بررسی می‌شوند. الف) شناسایی فازها (Phase Identification) و ب) تایید فازها (Phase verification).

تفاوت اصلی در این دو را می‌توان به شرح زیر مشخص کرد: اگر فازهای ناشناخته موجود در ماده با فازهای مشخص شده در استاندارد همخوانی داشته باشند، در تایید فازی کاربر دستگاه از حضور فازی در نمونه مطمئن است و در نتیجه گزینه چندان‌ی ندارد (کمتر از ۵ فاز). از سوی دیگر، در فرایند شناسایی فاز داده‌های فازی زیادی از ترکیب‌های بلور جستجو می‌شود که با اطلاعات ورودی کم کاربر دستگاه شناسایی دقیق را انجام می‌دهد، [۲۶].

13mm.h^{-1} ، دمای منطقه‌ی ذوب 700°C و آمپول بلور با شیب دمایی 5°C min^{-1} سرد می‌شود. در هر مورد شناسایی لازم ساختاری و فازی بلور با XRD انجام شد. افزون بر آن اطلاعات میکروبلورهای تشکیل شده با به‌کارگیری سامانه‌ی پراش الکترون‌های پس پراکنده (EBSD) که از ابزارهای جانبی میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) است به دست آمد. استفاده از EBSD می‌تواند برای مشخص کردن فاز بلورین شناسایی نشده مفید باشد، در حالی که تصاویر SEM این امکان را ندارند.

میکروسکپ ریزپردازنده‌ی روبشی (SPM) دستگاهی است که ریخت و ریزساختار سطح را با دقت بالایی تعیین می‌کند [۲۳]. برای نمونه‌های ترموالکتریکی، به علت ترد بودن ماده، نیروی برهم کنش بین ریزپرداز روبشی SPM و سطح نمونه را باید به کمینه رساند تا حین تصویر برداری به نمونه آسیبی نرسد. این بررسی با میکروسکپ ریزپردازنده‌ی روبشی به شیوه (Tapping Mode Imaging) یا غیرتماسی انجام می‌شود که امکان روبش بدون صدمه خوردن ریخت سطح (مثلاً خراشیدگی) وجود دارد. در این شیوه که غیر تماسی (NC-AFM) نیز نامیده می‌شود فاصله‌ی بین ریزپرداز و نمونه نسبت به شیوه تماسی (AFM) حدود ده برابر بزرگتر است. دستگاه SPM استفاده شده در این پژوهش (Solver Pro, (NT-MDT Ltd., Moscow, Russia)) در شیوه NC-AFM و ریزپرداز روبشی بکار گرفته شده در آن NC-G01S بود. برای تصویربرداری نمونه استوانه‌ای با چاقوی جراحی از میانه به دو نیم استوانه برش داده شد و تصاویر NC-AFM از مقطع برش برداشته شدند.

اندازه‌گیری ویژگی‌های تراپردی (رفتار تکانه‌ای، الکترون‌ها و حفره‌ها) قطعه‌ی ترموالکتریکی که اثر رسانش الکتریکی، گرمایی و ضریب سیبک ماده را در بر می‌گیرد، در نبود و بود تلوریوم استفاده شد. رسانش الکتریکی نمونه‌ها به روش اندازه‌گیری در طول میله و همچنین از روش ضرایب هال انجام شد. برای جلوگیری از بیراهی‌های حاصل از اثرهای ژول و پلایته، اندازه‌گیری‌ها به تندی در فاصله زمانی کمتر از یک ثانیه انجام گرفت. رسانش گرمایی بر اساس مقدار مطلق آن برای نیم‌رسانا از روش مشخص شده در [۲۴] اندازه‌گیری شد. ضریب سیبک (α) میله از رابطه‌ی:



شکل ۱ الگوی XRD از پودر نمونه $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ با 3wt% تلور افزوده.

مشابه Bi_2Te_3 و Sb_2Te_3 (لوزی رخ) و همپوشانی آنها و حجم شبکه‌ای این دو ترکیب است به صورتی که تئوری تفاوتی بین این دو فاز پیش‌بینی نمی‌کند.

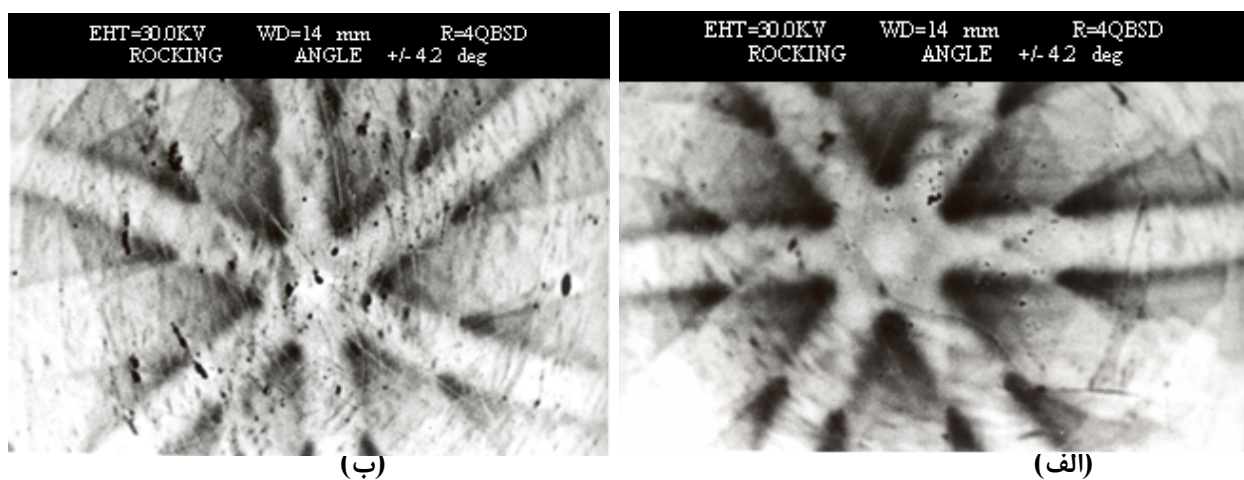
افزون بر XRD و EBDS تصاویر بسیاری با SPM در شیوه‌ی NC-AFM از نمونه‌ها با درصد‌های متفاوت Te افزوده، با مقیاس‌ها و مکان‌های گوناگون نمونه ثبت شدند. تفاوت‌های چشمگیر در عکس‌ها دیده نشد. شکل ۲ عکس‌های الف و ب ثبت شده با EBDS است که به ترتیب نشانگر فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها در بود و نبود ۳٪ تلور افزوده است. عکس‌ها نمایشگر تشکیل بلور بی کاست است. نتیجه می‌شود که شناسایی دقیق فازهای تشکیل شده با دستگاه‌های گوناگون امروزی زیاد کارساز نیست. ثبت همزمان و گسترده کردن گستره‌ی زاویه در الگوهای XRD امکان ارزیابی قله‌ها را از نظر شدت و جابجایی فراهم می‌کند.

شکل ۳ عکس‌های دو و سه بعدی الف و ب ثبت شده از نمونه با ۳٪ تلورافزوده از سطح مقطع نیم استوانه در راستای رشد به شیوه‌ی NC-AFM است. این تصاویر از سطح مقطع نمونه تقریباً ۳ mm از محور نیم استوانه برای بررسی کیفیت بلور رشد یافته ثبت شد. شکل ۳ عکس‌های دو و سه بعدی پ و ت ثبت شده از موقعیتی بر روی محور سطح مقطع است. این تصاویر به روشنی نشانگر تشکیل یک ساختار لایه‌ای است که با نتایج به دست آمده با XRD و EBDS هم‌خوانی دارد. سرانجام ساختار دیده شده با NC-AFM ثابت می‌کند که فرآیند رشد بلور خیلی منظم و کامل است. شکل ۳ داده‌های سودمندی در مورد فازهای ریزساختاری رفتار ماده ترموالکتریکی می‌دهد.

در الگوی XRD صفحه‌های بلورین (015)، (1010)، (110)، (006)، (2010) به ترکیب‌های بلورین Bi_2Te_3 و Sb_2Te_3 و صفحات (0018)، (1012) و (۱۰۱۹) به ترکیب شیمیایی ناقص تلورید آنتیموان ($\text{Sb}_{0.405}\text{Te}_{0.595}$) که در اثر تلور ناکافی تشکیل شده است نسبت داده می‌شوند. این صفحه‌ها با صفحه‌های فازهای ناشناخته بلور که با EBSD ثبت شده مقایسه می‌شوند [۲۷]. داده‌های این کار پژوهشی نشان می‌دهد که با ابزارهای اندازه‌گیری در دسترس، تأثیر تلور افزوده بر ساختار و فاز تشکیل شده را نمی‌توان مشخص کرد. در حالیکه، ویژگی‌های ترابرد حامل‌های بار ترکیب ترموالکتریکی به این عوامل خیلی حساس است.

اثر تلوریم افزوده بر ساختار بلورین ترموالکتریک

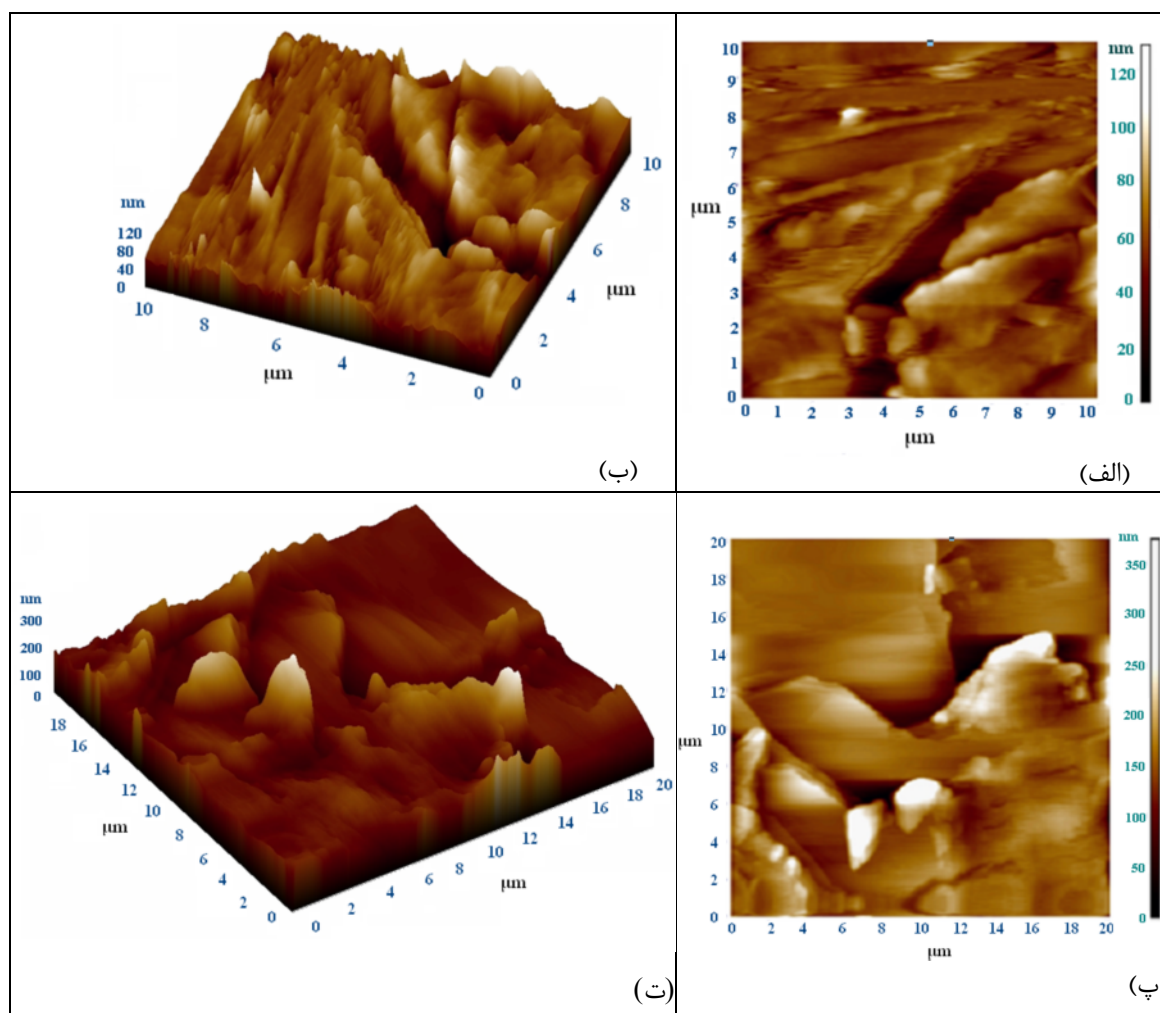
مقایسه‌ی شدت قله‌های ترکیب‌های بلورین Bi_2Te_3 و Sb_2Te_3 پیش و پس از افزودن تلور به نمونه‌ها، همچنین تغییر چشمگیر ترابرد حامل‌های بار بلور، تشکیل فاز $\text{Sb}_{0.405}\text{Te}_{0.595}$ را تایید می‌کنند که به صورت عامل نقص شبکه در بلور عمل می‌کند. تشکیل ترکیب ناقص (موازنه‌ی شیمیایی) در اثر ناکافی بودن کسر Te در ترکیب است. ناکافی بودن تلور ناشی از فشار بخار پائین یا نفوذ آن در ترک‌های ریز سطح داخلی لوله کوارتز است که ماده در آن ذوب یا رشد داده می‌شود. افزودن Te به ترکیب، موازنه‌ی شیمیایی مواد را کامل کرده و فاز $\text{Sb}_{0.405}\text{Te}_{0.595}$ حذف می‌شود. در نگاه عادی، آنالیزهای XRD ترکیب اصولاً تغییراتی را نشان نمی‌دهد ولی در نگاه دقیق یعنی آنالیز نمونه‌ها به طور همزمان کاهش در شدت قله‌ها حاصل از صفحات به ویژه (1012)، (۱۰۱۹) و (0018) نشان می‌دهد. عدم توانایی در نمایش تفاوت در موقعیت قله‌ها به علت ساختار



(ب)

(الف)

شکل ۲ عکس‌های نمونه‌ی $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ با پراش الکترون‌های پس پراکنده (EBSD)، (الف) بدون تلور افزوده، (ب) با 3wt% تلور افزوده.



(ب)

(الف)

(ت)

(پ)

شکل ۳ عکس‌های AFM در شیوه غیر تماسی از سطح مقطع نیم استوانه (نمونه میله‌ای از میان به دو نیم شده) ماده‌ی $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}$ با 3wt% تلوریوم افزوده (الف) تصویر دو بعدی (ب) عکس سه بعدی ۳mm از محور نیم استوانه با مقیاس 10μm؛ (پ) تصویر دو بعدی (ت) تصویر سه بعدی از موقعیت روی محور نیم استوانه با مقیاس 20μm.

تأثیر تلوریم افزوده در ویژگی‌های ترابردی حامل‌های بار ماده ترموالکتریک

ترکیب شیمیایی اثر بالایی بر چگالی حفره دارد که ویژگی‌های الکترونیکی ماده‌ی ترموالکتریکی را تعیین می‌کند. بررسی موازنه‌ی شیمیایی ترکیب و نیز ناخالصی‌های موجود در آن با بیناسنج جذب اتمی (AAS) انجام شد. ناخالصی در عناصر به حدی نبود که تاثیری در عدد شایستگی ماده داشته باشد. با توجه به اینکه، بلور $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$ ویژگی ترابردی ناهمسانگرد دارد، راستای اندازه‌گیری در تعیین عامل‌های الکترونیکی بلور ترموالکتریک مهم است، [۲۸]. ناهمسانگردی ماده‌ی ترموالکتریکی در راستای رشد بیشینه مقدار را به رسانش الکتریکی، رسانش گرمایی و ضریب سیبک می‌دهد و عدد شایستگی ماده‌ی ترموالکتریکی بر حسب رسانش‌های گرمایی و الکتریکی و نیز ضریب سیبک بیان می‌شوند. بر اساس این اندازه‌گیری‌ها، بازدهی $(\eta = \frac{W}{Q_H})$ در نهایت عدد شایستگی (Z) در دمای ثابت با رابطه زیر داده می‌شود:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \quad (1)$$

که در آن W توان الکتریکی ورودی، Q_H آهنگ شارش گرما، σ ضریب سیبک، κ و α به ترتیب رسانش‌های الکتریکی و گرمایی هستند. شکل ۴ نشانگر مقادیر رسانش‌های الکتریکی و گرمایی، ضریب سیبک، نسبت σ/κ و نیز عدد شایستگی قطعات رشد داده شده با افزودن صفر تا ۴٪ تلور است. بهینه مقدار آن برای ۳٪ وزنی تلور افزوده دیده می‌شود، این نتیجه با ارزیابی نسبت σ/κ در درصدهای مختلف و مقدار ضریب سیبک (α) از رابطه‌ی زیر پیش بینی می‌شود، [۲۹] حاصل شد:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[S + \frac{5}{2} + \ln \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{ph^3} \right] \quad (2)$$

در رابطه‌ی (۱) ضریب سیبک عامل مهمی در تغییر عدد شایستگی و ویژگی‌های ذاتی ماده است و با چگالی حفره در ماده نوع p متناوب است. در این فرمول k_B ثابت بولتزمن، S پارامتر پراکندگی ($S=0$) برای پراکندگی شبکه و $S=2$ برای پراکندگی ناخالصی در ماده است، h ثابت پلانک، p چگالی حفره و m^* جرم مؤثر حفره است. Te افزوده تا میزان ۳٪ تکمیل موازنه شیمیایی $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ در ماده و

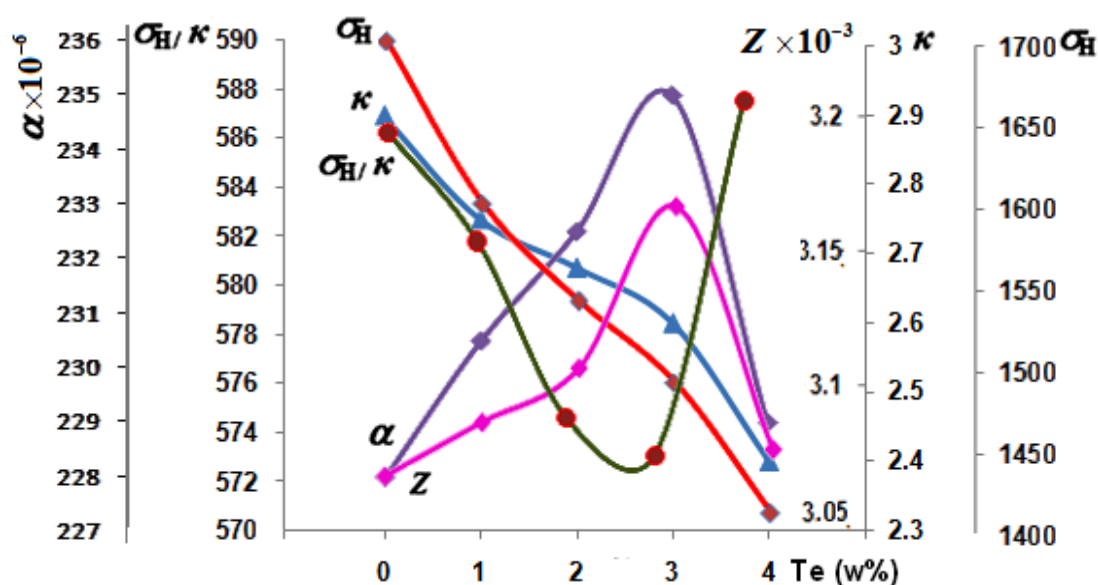
کاهش چگالی حامل مثبت را به وجود می‌آورد. از این روند کاهش نقص در پاد ساختار (antistructural) و پراکندگی حامل آزاد حاصل می‌شود. در رابطه‌ی (۲) افزایش ضریب سیبک از تغییر عوامل بررسی شده پیش‌بینی، و در دمای ثابت رابطه به صورت زیر نوشته می‌شود، [۳۰، ۳۱]:

$$\alpha = k_B [S + C + \ln p] / e \quad (3)$$

که در آن C ثابت است. این رابطه نشان می‌دهد که ضریب سیبک بالا از چگالی پائین حامل در مواد ناشی می‌شود. در حقیقت این به علت تأثیر چگالی بار بر ویژگی‌های ترابردی حامل‌ها در ماده‌ی ترموالکتریکی است. از سوی دیگر، تلور افزوده در نمونه نقش اساسی در تغییرات چگالی حامل‌ها دارد. با این شرح، ویژگی‌های ترموالکتریکی در دمای اطاق نه تنها با کیفیت رشد بلور تعیین می‌شود، بلکه به مقدار زیادی به چگالی حامل‌ها نیز بستگی دارد. اندازه‌گیری‌ها در دمای ثابت ارزیابی خوبی از کیفیت بلور رشد یافته را می‌دهند. مقادیر Z حاصل از آزمایش برای ماده در نبود تلور افزوده $3.07 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ و ۳٪ تلور افزوده $3.17 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ است که بهبود ساختار بلور با تلور افزوده را تایید می‌کند، (شکل ۴).

برداشت

ماده‌ی ترموالکتریک نوع p با ترکیب $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}$ و $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ ویژگی بهینه نسبت به ترکیب‌های هم نوع خود دارد و به عنوان ماده‌ی پایه برای بررسی تولید شد. کمبود تلور در موازنه‌ی شیمیایی به علت شرایط آزمایشگاهی، منجر به حضور فاز تازه‌ای شد که کارایی ماده را کاهش می‌دهد. برای بهبود ویژگی‌های ترموالکتریکی باید کمبود تلور در فرمول شیمیایی جبران شود. با افزودن تلور تا ۴٪ وزن ماده، موازنه‌ی شیمیایی $\text{Sb}_{0.405}\text{Te}_{0.595}$ کامل و به صورت Sb_2Te_3 ظاهر می‌شود. ساختار نمونه‌ها با دستگاه‌های XRD، EBSD و SPM آزموده شدند. روش‌های مؤثر آزمون برای تعیین ناخالصی‌ها نیز از نظر دور نبود و با دستگاه‌های AAS و EPMA انجام شدند. با توجه به عوامل یاد شده ویژگی‌های ترابردی ترکیب بررسی شد. ساختار بلورین کامل که نقش اساسی در ویژگی‌های ترابردی الکترونیکی ماده ترموالکتریک دارد هرگونه اصلاح در ساختار بلورین این ویژگی‌های را بهبود می‌بخشد. با افزایش ۳٪ تلور بهینه اصلاح در ویژگی‌های الکترونیکی ترکیب، یعنی رسانش‌های الکتریکی و گرمایی و ضریب سیبک حاصل شدند و نتایج عدد شایستگی $3.17 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ را نشان می‌دهد.



شکل ۴ تغییرات α , σ_H , κ , σ_H/κ و Z برای بررسی وابستگی عوامل تراپردی ماده‌ی ترموالکتریکی $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ در نبود و بود تلور افزوده.

مراجع

- [12] Kavei G., Kavei D., Journal of thermoelectricity, No. 2, (2011), 26.
 [13] Jiang J., Chen L., Bai S., Yao Q., Wang Q., Journal of Crystal Growth, 277 (2005), 258.
 [14] Yang J., Aizawa T., Yamamoto A., Ohta T., J. Alloys and Compounds, 309 (2000), 225.
 [15] Heon P.H., Young W.C., Ji Y.B., Jae D.S., J. Phys. Chem. Solids, 55 (1994), 1233.
 [16] Kim H.C., Oh T.S., Hyun D.B., J. Phys. Chem. Solids, 61 (2000), 743.
 [17] Smirous K. and Stourac L., Z. Naturforsch. A, 14 (1959), 848.
 [18] Rosi F. D., Hockings E. F. and Lindenblad N. E., RCA Rev., 22 (1961), 82.
 [19] Xi'an Fan, Yang J., Zhu W., Bao S., Duan X., Zhang Q., Journal of Alloys and Compounds, Vol. 448 Issues 1-2 (2008), 308.
 [20] Scherrer H., Hammou B. and Scherrer S., Phys. Lett. A, 130 (1988), 161.
 [21] Hsu K.F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J.S., Uher C., Hogen T., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G., Science, 303 (2004), 818.
 [۲۱] کاوه ای قاسم، قهرمان اف کامیل، کنفرانس بلور شناسی، دانشگاه تبریز، (۱۳۸۹)، ۱۸۴۳.
 [23] Birdi K.S., Scanning Probe Microscopes, Applications in Science and Technology, (2003), CRC Press, Boca Raton, London.
 [24] Kavei G., Zare Y., Seyyedi A., Journal of Thermoelectricity, No.2 (2008), 57.

- [1] Ioffe A. F., "Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling", Infosearch, London, 1957. P. 39.
 [2] Goldsmid H. J., "Electronic Refrigeration", Piton, London, 1986.
 [3] Ha H. P., Cho Y. W., Byun J. Y., Shim J. D., Proc. 12th Int. Conf. Thermoelectrics, Yokohama, Japan, 1993, p. 105.
 [4] Ivanova L. D., Granatkina Yu. V., Polikarpova N. V., Smirnova E. I., Inorg. Mater., 33 (1997), 558.
 [5] Zakeri M., Allahkarami M., Kavei Gh., Khanmohammadian A., Rahimpour M.R., J. Mater. Sci., 43 (2008), 1638.
 [6] Zakeri M., Allahkarami M., Kavei Gh., Khanmohammadian A., Rahimpour M.R., Journal of Materials Processing Technology, 209 (2009), 96.
 [7] Seo J., Park K., Lee D., Lee C., Scr. Mater., 38 (1998), 477.
 [8] Hyun D. B., Hwang J. S., Shim J. D., Oh T. S., J. Mater. Sci., 36 (2001), 1285.
 [9] Tritt T. M., Science, 283 (1999), 804.
 [10] Smith M. J., Knight R. J., Spencer C. W., J. Appl. Phys., 33 (1962), 2186.
 [11] Stordeur M., CRC Handbook of Thermoelectric, (ed. D.M. Rowe), (1995), CRC Press Inc. 239-255.

- [28] Kavei G., Karami M. A., Eur. Phys. J. Appl. Phys., 42 (2008) 67.
- [29] Uemura K., Nishida I., *"Thermoelectric Semiconductors and their Applications, Nikkan Kogyo Shinbun Press"*, Tokyo, 1988, p. 145.
- [30] Seo J., Park K., Lee D., Lee C., Scripta Mater., 38 (1998) 477.
- [31] Iwaisoko Y., Aizawa T., Yamamoto A., Ohta T., Jpn. J. Powder Metall., 45, 10 (1998) 958.
- [25] Petrov A. V., *"Thermoelectric properties of semiconductors (ed. Kutasov V. A.)"*, (1964) (New York: Consultants Bureau), 17.
- [26] Alam M. N., Blackman M., Pashley D. W., High-angle Kikuchi Patterns, Proc. Roy. Soc., 221 (1954), 224.
- [27] Baba-Kishi K. Z., Dingley D. J., J. Appl. Cryst., 22 (1989) 189.