



رشد بلور $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.96}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04}$ به روش رشد ناحیه‌ای و بررسی تغییرات شیمیایی ترکیب در راستای رشد

مسعودالله کرمی، لیلا سید فرجی، کامران احمدی، قاسم کاوه‌ای *

پژوهشگاه مواد و انرژی، بخش ساخت قطعات نیمه‌هادی، آزمایشگاه ترموالکتریک
کرج، مشگین دشت، صندوق پستی ۳۱۷۸۷-۳۱۶

(دریافت مقاله: ۸۷/۱۲/۲۱، نسخه نهایی: ۸۸/۶/۲۲)

چکیده: ترکیب $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.96}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04}$ نیم‌رسانای نوع-n برای استفاده در سیستم‌های سرد کننده‌ی ترموالکتریک است. تک بلور این ترکیب به روش رشد ناحیه‌ای رشد داده شد و توان ترموالکتریک $(\alpha^2 \sigma)$ در امتداد رشد نمونه‌ی بلورین که در آن رسانایی الکتریکی، α ضریب سبیک است اندازه‌گیری شد. در این اندازه‌گیری شیب چشم‌گیری در توان ترموالکتریک در امتداد نمونه مشاهده شد. ساختارهای ترکیب در بخش‌هایی از بلور رشد داده شده به روش آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات ترکیب شیمیایی (تابع توزیع Bi_2Se_3) برازش هم ارزی با تغییرات توان ترموالکتریک در امتداد میله‌ی رشد داده شده دارد. فرایند تجربی رشد بلور با تحلیل ریاضی شبیه‌سازی شد. با تحلیل ریاضی شیب تراکم Bi_2Se_3 در امتداد نمونه‌ی رشد داده شده بررسی و معلوم شد که در فرایند رشد تغییرات مقدار Bi_2Se_3 در راستای رشد بلور Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 چشم‌گیر است.

واژه‌های کلیدی: نیم‌رسانای ترموالکتریک، رشد بلور، توان ترموالکتریک، محلول جامد شبه دوتایی.

مقدمه

می‌شود. که در آن K_n و K_p ، ρ_n ، ρ_p ، α_n ، α_p به ترتیب عبارتند از ضریب سی بک (Seebeck Coefficient)، مقاومت ویژه و رسانش گرمایی نیم‌رسانای نوع p و نیم‌رسانای نوع n [۱]. نیم‌رسانای نوع p را از سیستم محلول جامد- Bi_2Te_3 Sb_2Te_3 در حالت بهینه و نیم‌رسانای نوع n را نیز از سیستم محلول جامد Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 در حالت بهینه تهیه می‌کنند. در تک بلورهای Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 که به روش رشد ناحیه‌ای تهیه می‌شود یک نایکنواختی در مقدار Se مشاهده می‌شود.

در چند دهه‌ی اخیر ترکیب‌هایی برپایه‌ی Bi_2Te_3 به صورت گسترده‌ای برای استفاده در سرد کننده‌های ترموالکتریک بکار گرفته شدند. در این سرد کننده‌ها از عبور جریان در زوج نیم‌رسان‌های نوع-n و نوع-p که به صورت رشته‌ای به هم بسته و بهره‌گیری می‌شود. ضریب بهره‌ی ترموالکتریک این بهمبندی به صورت $Z_{np} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{((\rho_p \kappa_p)^{1/2} - (\rho_n \kappa_n)^{1/2})^2}$ تعریف

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۶۱) ۶۲۸۰۰۳۸، نمابر: ۰۲۶۱) ۶۲۰۱۸۸۸، پست الکترونیکی: g-kavei@merc.ac.ir

تغییرات Se بررسی، و مدلی برای محاسبه‌ی مقدار Bi_2Se_3 در امتداد رشد ارائه شد که با یافته‌های تجربی همخوانی خوبی دارد.

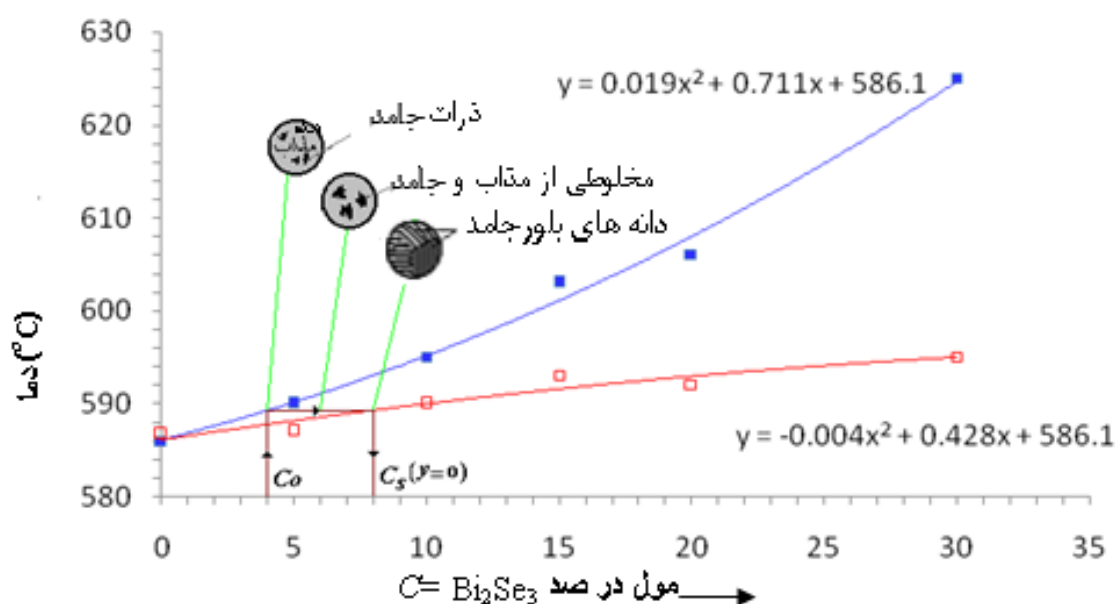
روش کار تجربی و نظری

رشد بلور به روش رشد ناحیه‌ای

کار آزمایشگاهی برای رشد بلور در گزارش‌های قبلی ارایه شده است، [۱۳-۱۴]. مقاله با مروری کوتاه بر هدف اصلی متمرکز خواهد شد. پس از تهیه‌ی محلول جامد در یک کپسول کوارتزی حاوی مواد اولیه خالص ۹۹/۹۹۹ در یک کوره نوسانی، برای بهبود خواص قطعات از روش رشد ناحیه‌ای استفاده شد. اساس رشد به این صورت است که ناحیه‌ی پایین میله‌ی ذوب و جوانه‌ی رشد زده می‌شود. با جابه‌جایی ناحیه‌ی گرم به سمت بالا، پایینترین نقطه از مواد داخل کپسول با توجه به نمودار فاز شکل ۱، منجمد می‌شود. در ادامه‌ی جابه‌جایی، در پایین بخش مذاب، بلور تشکیل می‌شود و این روند ادامه می‌یابد و هر صفحه‌ی بلورین با توجه به سمت‌گیری صفحات پایین خود متبلور خواهد شد. گرم کننده‌ای که ناحیه‌ی مذاب را ایجاد می‌کند با سرعت بسیار کم $\lambda \text{mm/h}$ به سمت بالا حرکت می‌کند.

کنترل مقدار Se کار ساده‌ای نیست. تغییراتی که در ساختار بلور Bi_2Te_3 با جایگزین شدن اتم Se به جای Te به وجود می‌آید و متاثر از مقدار Se در ترکیب است، نیز یکنواخت نخواهد بود [۲-۳]. روش‌های گوناگونی برای ساخت این ترکیب به صورت یکنواخت به کار گرفته شدند که بیشتر بر پایه‌ی متالوژی پودر و آلیاژ سازی مکانیکی و پرس گرم است [۴-۶]. قطعات ساخته شده با این روش‌ها استحکام مکانیکی خوبی دارند ولی مشکل بزرگ این روش‌ها این است که قطعات، ضریب بهره ترموالکتریکی پایین دارند. بررسی‌های جدیدی روی لایه‌ی نازک این مواد نیز در حال انجام است [۷-۸]. در این کار پژوهشی تحلیل عددی فرایندهای تجربی در نیمرخ‌های دمای محلول جامد دو تایی در حالت پایدار مورد توجه قرار گرفته است [۹-۱۰]. در این راستا مدل تحلیلی عددی یک بعدی محلول جامد سه تایی ارایه شد، [۱۱]. مرور نظری در این زمینه باگرایشی در جزئیات گزارش شده بود، [۱۲].

در این کار پژوهشی رشد بلور به روش رشد ناحیه‌ای روی ترکیب $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.96}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04}$ انجام شد. تغییرات مقادیر Se در امتداد رشد بلور ناشی از فرایند رشد ناحیه‌ای، و تغییرات در خاصیت توان ترموالکتریکی در امتداد رشد، همسان با



شکل ۱ نمودار فاز (منحنی انجماد و ذوب) شبه دوتایی ترکیب Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 . در ناحیه با مقادیر کم Bi_2Se_3 ، (۴٪ مول Bi_2Se_3 در فاز مایع در 598°C در دمای $(\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ در حالی که در این دما در صد Bi_2Se_3 در فاز جامد در $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ حدود ۸٪ است، [۳].

شکل ۱ بکار بردیم و رابطه را بین T_s و T_l با C_s و C_l را به صورت چند جمله‌ای درجه‌ی ۲ و ضرایب ثابت b', a', d, b, a و d' به دست آوردیم.

$$\begin{aligned} T_l(C) &= aC_l^2(y) + bC_l(y) + d = 0.019C_l^2(y) + 0.711C_l(y) + 586.1 \\ T_s(C) &= a'C_s^2(y) + b'C_s(y) + d' = -0.004C_s^2(y) + 0.428C_s(y) + 586.1 \end{aligned} \quad (۱)$$

ناحیه‌ی مذاب $\frac{C_s(y)dy}{L}$ است [۱۵-۱۶]. بنابراین:

$$dC_l(y) = \frac{(C_0 - C_s(y))dy}{L} \quad (۲)$$

با انتگرال رابطه‌ی ۲ داریم؛

$$\frac{1}{L} \int_0^y dy = \int_{C_0=4}^{C_l(y)} \frac{dC_l(y)}{C_0 - C_s(y)} \quad (۳)$$

از نمودار فاز شکل ۲ رابطه‌ی بین $C_l(y)$ و $C_s(y)$ به صورت زیر به دست می‌آید.

$$\begin{aligned} T_l(C) &= T_s(C) \\ aC_l^2(y) + bC_l(y) + d &= a'C_s^2(y) + b'C_s(y) + d' \\ C_s(y) &= \frac{-b' \pm \sqrt{b'^2 - 4a'(d' - (aC_l^2(y) + bC_l(y) + d))}}{2a'} \end{aligned} \quad (۴)$$

رابطه‌ی ۴ در رابطه‌ی ۳ خواهیم داشت؛

$$\frac{y}{L} = \int_{C_0=4}^{C_l(y)} \frac{dC_l(y)}{C_0 - \frac{-b' \pm \sqrt{b'^2 - 4a'(d' - (aC_l^2(y) + bC_l(y) + d))}}{2a'}} \quad (۵)$$

میله رشد داده شده است، می‌توان به صورت تابعی از y/L محاسبه کرد که برابر با مقدار محاسبه شده‌ی شکل ۳ است. در بخش پایانی فرایند رشد، وقتی بلور به اندازه‌ی L برای رشد باقی مانده، یعنی گرم کننده درست به انتهای میله می‌رسد، معادلات تغییر استو کیومتری خواهد کرد، در فاصله‌ی dy از منطقه‌ی مذاب به سمت بالا مقدار Bi_2Se_3 افزایش یافته و

با توجه به نمودار توزیع مقادیر تجربی و برهم نهی آن‌ها با نمودارهای ریاضی، ملاحظه می‌شود که نمودار توزیع مقادیر تجربی از توابع چند جمله‌ای درجه دوم پیروی می‌کنند. روش کمترین مربعات را برای برازش داده‌های تجربی نمودار فاز

که T_s و T_l ، به ترتیب دماهای تشکیل مذاب و دانه‌های بلور از مذاب. C_l و C_s در صد مول Bi_2Se_3 در تشکیل فاز مایع و جامد Bi_2Te_3 در دماهای یاد شده هستند. مقدار اولیه‌ی Bi_2Se_3 در امتداد میله در فاز جامد به صورت یکنواخت $C_0=4$ است. L طول منطقه‌ی مذاب (که برای سیستم رشد بلور ۶mm است) و در کل فرایند ثابت است. ضمن آنکه منطقه‌ی مذاب، طول dy را به سمت بالا می‌پیماید، مقدار Bi_2Se_3 افزایش یافته شده به منطقه‌ی مذاب برابر $\frac{C_0 dy}{L}$ است، در حالی که مقدار Bi_2Se_3 خارج شده از انتهای پایینی

در آغاز رشد برای $C_l = C_s = (y=0) = 4$ برابر ۷/۹۲ است (شکل ۱). بنابراین پاسخ مثبت قابل قبول است. با قرار دادن

انتگرال رابطه‌ی ۵ را نسبت به متغیر y به صورت عددی حل کرده و $C_l(y)$ مقدار Bi_2Se_3 در ناحیه‌ی مذاب در امتداد میله را به صورت تابعی از y/L به دست می‌آوریم. با استفاده از $C_l(y)$ های به دست آمده و رابطه‌ی ۲ (رابطه‌ی بین $C_l(y)$ و $C_s(y)$)، $C_s(y)$ را که مقدار Bi_2Se_3 در هر فاصله از طول

با انتگرال گیری از رابطه‌ی ۶ داریم:

$$\int_0^y \frac{dy}{L-y} = \int_{C_l(y=0)=2.19}^{C_l(y)} \frac{dC_l(y)}{C_l(y) - C_s(y)} \quad (7)$$

نقطه آغاز رشد انتهای بلور را $y = 0$ در نظر می‌گیریم. بنابراین با توجه به شکل ۳، $C_l(y=0) = 2.19$ است. با قرار دادن رابطه‌ی ۴ در رابطه‌ی ۷ و حل انتگرال سمت چپ انتگرال بالا خواهیم داشت

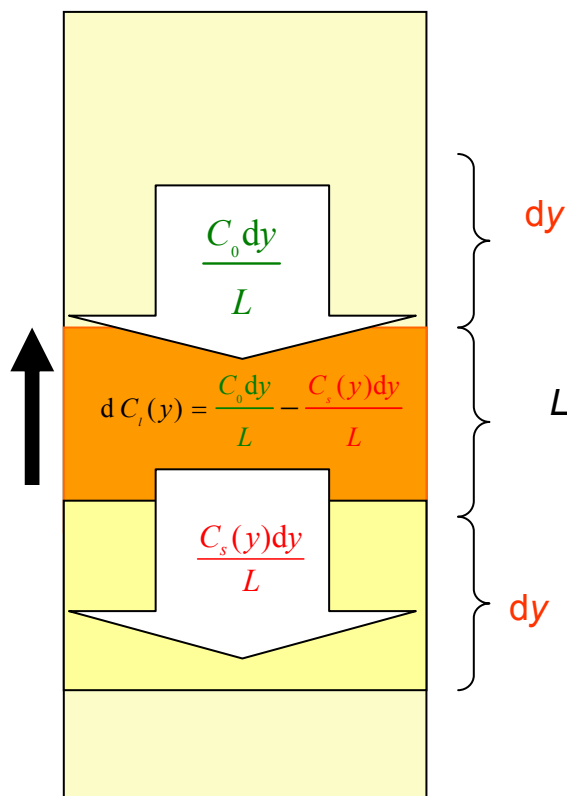
$$\frac{y}{L} = 1 - \exp\left(-\int_{C_l(y=0)=2.19}^{C_l(y)} \frac{dC_l(y)}{C_0 - \frac{-b' \pm \sqrt{b'^2 - 4a'(d' - (aC_l^2(y) + bC_l(y) + d))}}{2a'}}\right) \quad (8)$$

توان $C_s(y)$ را که مقدار Bi_2Se_3 در میله‌ی رشد داده شده است به صورت تابعی از y/L محاسبه کرد. این نتایج همراه با نتایج شکل ۳ به صورت یکجا در شکل ۴ نشان داده شده‌اند.

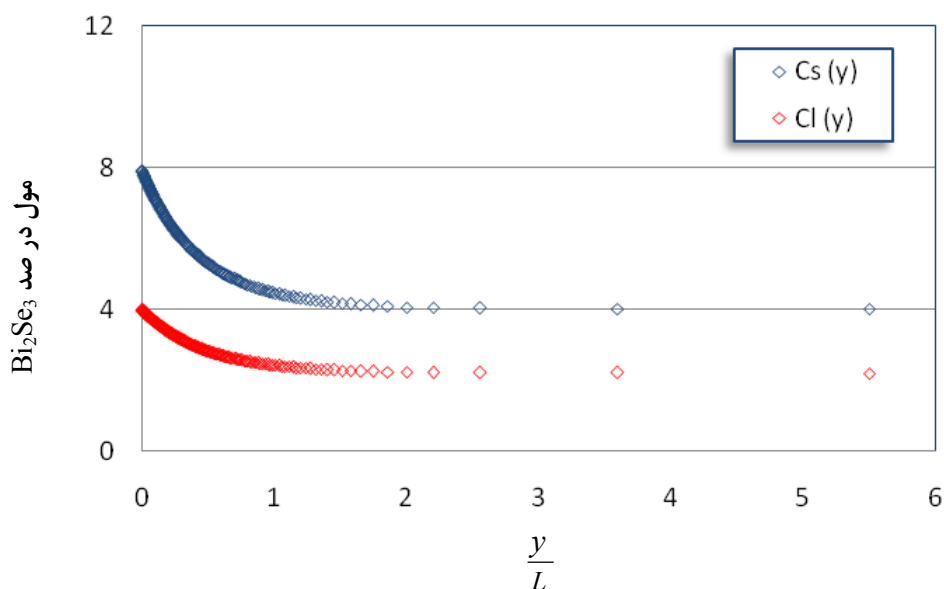
تغییرات استوکیومتری در منطقه‌ی مذاب به صفر میل می‌کند در حالی که گرم کننده را خاموش می‌کنیم طول ناحیه‌ی مذاب نیز رفته رفته کاهش می‌یابد. بنابراین، تغییر مقدار Bi_2Se_3 از انتهای پایین میله به ناحیه‌ی مذاب تابعی از y به صورت $\frac{C_s(y)dy}{L-y}$ است. در این صورت معادله‌ی (۲) به شکل زیر در می‌آید

$$dC_l(y) = \frac{(C_l(y) - C_s(y))dy}{L-y} \quad (6)$$

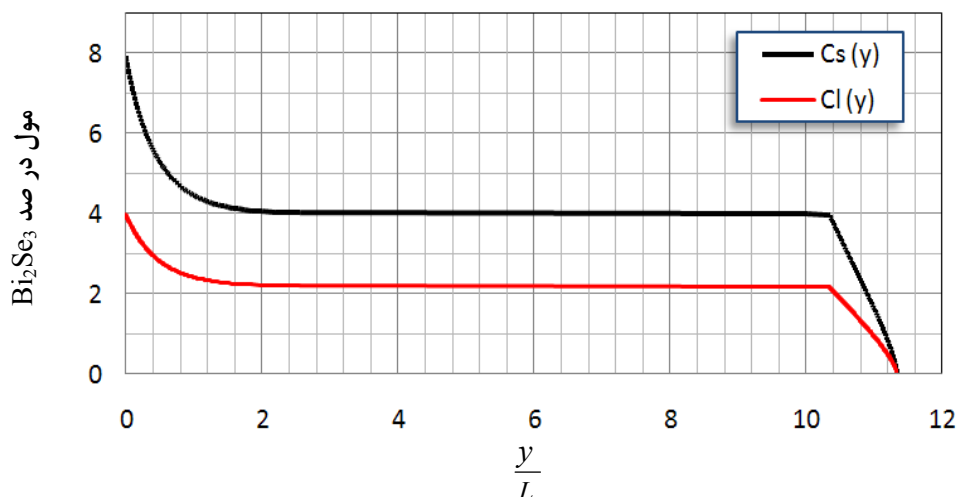
انتگرال رابطه ۸ را نسبت به متغیر y به صورت عددی حل کرده و $C_l(y)$ مقدار Bi_2Se_3 در ناحیه‌ی مذاب در امتداد میله به صورت تابعی از y/L به دست می‌آید. با استفاده از $C_l(y)$ های به دست آمده و رابطه‌ی ۶ بین $C_l(y)$ و $C_s(y)$ می-



شکل ۲ تغییر جزئی مقدار Bi_2Se_3 در ناحیه‌ی مذاب در حرکت جزئی ناحیه مذاب به سمت بالا، L پهنای گرم کننده‌ی سیستم رشد (۶mm)، dy پهنای جزئی مذاب است.



شکل ۳ نمودار نظری $C_l(y)$ مقدار Bi_2Se_3 در ناحیه مذاب در امتداد میله به صورت تابعی از y/L و $C_l(y)$ مقدار Bi_2Se_3 بلور تشکیل شده در میله رشد یافته به صورت تابعی از y/L .



شکل ۴ نمودار تجربی $C_l(y)$ مقدار Bi_2Se_3 در ناحیه مذاب و $C_l(y)$ مقدار Bi_2Se_3 بلور تشکیل شده در میله رشد یافته به صورت تابعی از y/L در پایان فرایند رشد به سمت مقدار صفر میل خواهد کرد.

بحث و بررسی

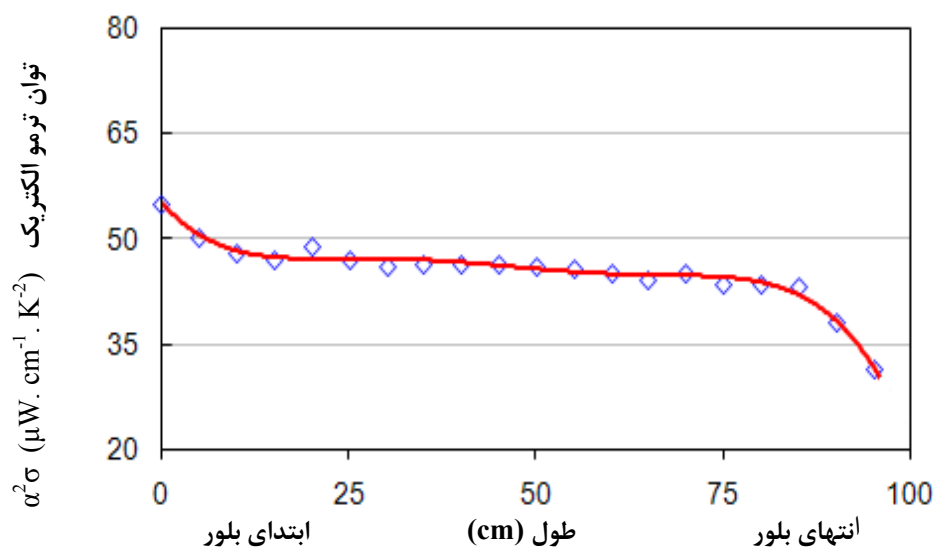
ترکیب را در نظر می‌گیرد، این تغییر در یک چهارم ابتدایی میله ثابت نیست و پس از آن به مقدار ثابتی می‌رسد. یعنی تغییرات توان ترموالکتریکی در امتداد میله رشد داده شده بویژه در ابتدا و انتهای بلور چشمگیر است که ناشی از تغییرات عنصرسنجی (استوکیومتری) ترکیب (مقدار Bi_2Se_3) است. بدیهی است هرچه L کوچکتر باشد ترکیب سریعتر به مقدار ثابت می‌رسد.

تغییر مقدار Bi_2Se_3 در امتداد میله باعث تغییر در توان ترموالکتریکی ($\alpha^2\sigma$) خواهد شد [۲]. توان ترموالکتریکی با اندازه‌گیری ضریب سی‌بک و رسانش الکتریکی محاسبه شد، و تغییرات این پارامتر در امتداد میله‌ی رشد داده شده به صورت تجربی در شکل ۵ رسم شده است. چنانکه دیده می‌شود توان ترموالکتریکی نیز همانند شیب مقدار Bi_2Se_3 محاسبه شد، و با توجه به مدل رشد به کار گرفته شده که تغییرات استوکیومتری

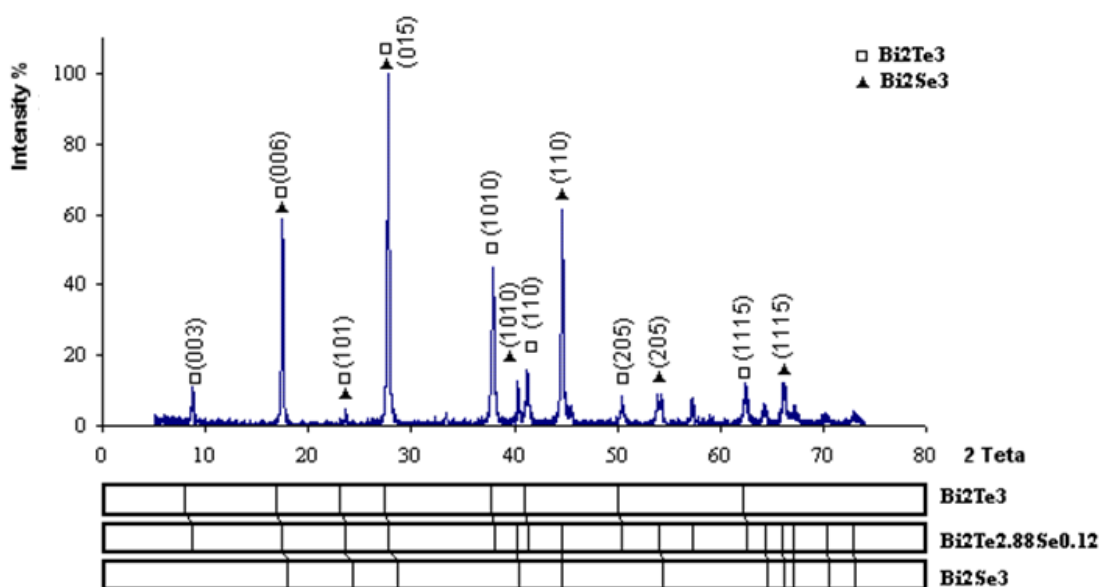
زوایای بزرگتر جابه‌جا می‌کند [۱۷].

تصاویر SEM با انرژی پرتو تابیده‌ی ۲۵ KeV و بزرگنمایی ۳ و ۱۰ هزار برابر گرفته شده از سطح صفحات بلورین در راستای رشد بلور که لایه لایه شدن‌ها را باید ناشی از وجود پیوندهای ضعیف تلوریم با تلوریم و سیلنیوم با سیلنیوم در نظر گرفت، نشان می‌دهد (شکل ۷).

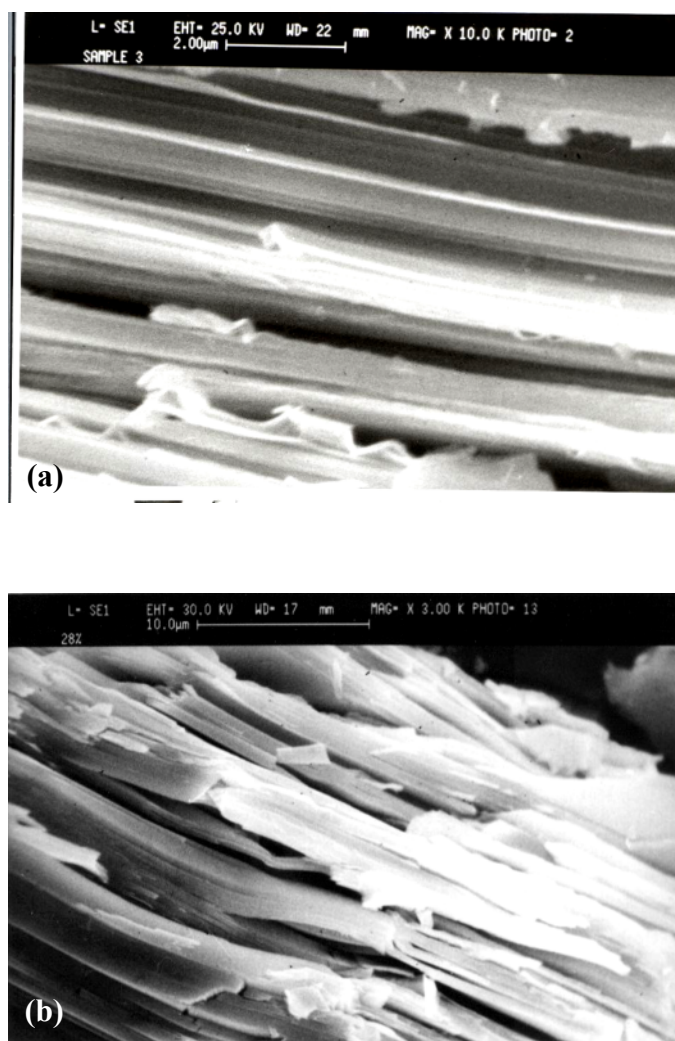
از الگوی پراش پرتو X برای بررسی ساختاری و آنالیز فازی ترکیب استفاده شد شکل ۶. جایگزین شدن اتم Se (با شعاع اتمی $1.22 \text{ \AA}$ و شعاع یونی $0.5 \text{ \AA}$) به جای اتم Te (با شعاع اتمی $1.42 \text{ \AA}$ و شعاع یونی $0.97 \text{ \AA}$) باعث کوچکتر شدن یاخته‌ی یک‌ه در ساختار بلورین $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ شده و با توجه به قانون براگ ($2d\sin\theta=n\lambda$) خطوط پراش پرتو X را به سوی



شکل ۵ نمودار تغییرات توان ترموالکتریکی در امتداد میله رشد داده شده به صورت تجربی $\diamond$ ، نمودار برازش یافته خطی ناچیز اندازه‌گیری را نشان می‌دهد.



شکل ۶ آنالیز فازی الگوی پراش XRD ثبت شده از ناحیه میانی بلور. در زیر شکل، مقایسه‌ی الگوی پراش XRD با داده‌های ذخیره شده در سیستم برای ترکیب Bi_2Te_3 ، $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ و Bi_2Se_3 نشان داده شده است. جابه‌جایی قله‌ها نسبت به فاز $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ نشانگر تغییرات در ترکیب است.



شکل ۷ تصاویر SEM از سطح صفحات بلورین در راستای رشد بلور، نمایشگر تشکیل بلور کامل ترکیب است. ناراستی‌های بلور در اثر جایگزینی اتم‌های Te با اتم‌های Se با قطرهای اتمی متفاوت در شکل، چشم‌گیر نیست.

برداشت

در اندازه‌گیری‌های تجربی توان ترموالکتریکی در میله‌ی بلورین رشد داده شده به روش رشد ناحیه‌ای، تغییراتی در امتداد میله مشاهده می‌شود. پس از بررسی‌ها معلوم شد که این تغییرات از آنجا ناشی می‌شود که در این روش رشد، برای ترکیب‌های دوتایی، انحرافی از حالت عنصرسنجی در امتداد میله به‌خصوص در ابتدا و انتهای آن به‌وجود می‌آید. مدل رشد به کار گرفته شده تغییرات ترکیب در امتداد بلور $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.96}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04}$ را پیش‌بینی و تغییرات توان ترموالکتریک در میله بلورین رشد داده شده را توجیه می‌کند.

مراجع

- [1] Jain A. L., "Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys", Phys. Rev, 114(6) (1959) 1518.
- [2] Perrin D., Chitroub M., Scherer H., "Study of the n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ doped with bromine impurity", Journal of Physics and chemistry of solids, 61 (2000) 1687-1891
- [3] Sokolov O. B., Skipidarov S. Y., Duvankov N. I., Shabunina G. G., "Chemical reactions on the Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 section in the process of crystal growth", Journal of Crystal Growth, 262 (2004) 442-448
- [4] Yang J., Aizawa T., Yamamoto A., Ohta T., "Thermoelectric properties of n-type

- [10] Boeck T., Rudolph P., J. Crystal Growth, 79, 1986. 105-109.
- [11] Sell H. E., Muller G., J. Crystal Growth, 97, 1989.194.
- [12] Sadik Dostl, Yongcai Liu, Brian Lent, 16ème Congrès Français de Mécanique Nice, 2003, France, 1-5 septembre, 1-6.
- [13] Kavei G. A., Karami M., Bull. Mater. Sci., Vol. 29, No. 7, 2006, 659–663.
- [14] Kavei G., Khashachi A.A., Journal of thermoelectricity, No. 3, 2005, 40-45.
- [15] Sze S. M., "Semiconductor Devices, physics and technology", (2002), John Wiley & Sons Inc.
- [16] Kasap S. O., "Principle of Electronic Materials and Devices", Chapter 1, (2002), Mc Grow Hill.
- [17] Cullity B. D., Stock S. R., Stock S., "Elements of X-ray Diffraction", 3rd Edition, Prentice Hall (2002).
- (Bi_2Se_3)_x(Bi_2Te_3)_{1-x} prepared by bulk mechanical alloying and hot pressing", Journal of Alloys and Compounds, 312 (2000) 326-330
- [5] Yang J., Aizawa T., Yamamoto A., Ohta T., "Thermoelectric properties of p-type (Bi_2Te_3)_x(Sb_2Te_3)_{1-x} prepared via bulk mechanical alloying and hot pressing", Journal of Alloys and Compounds 309(2000) 225-228.
- [6] Zhang H. T., Luo X. G., Wang C. H., Xiong Y. M., Li S. Y., Chen X. H., "Characterization of nanocrystalline bismuth telluride (Bi_2Te_3) synthesized by a hydrothermal method", Journal of Crystal Growth 265 (2004) 558–562
- [7] Zou H., Rowe D. M., Min G., "Growth of p- and n-type bismuth telluride thin by co-evaporation", Journal of Crystal Growth 222 (2001) 82-87.
- [8] Miyazaki Y., Kajitani T., "Preparation of Bi_2Te_3 films by electrodeposition", Journal of Crystal Growth 229 (2001) 542–546.
- [9] Cherepanova T. A., Kuzovkov V. N., Journal of Crystal Growth, Volume 65, Issues 1-3, 1983, Pages 55-58.