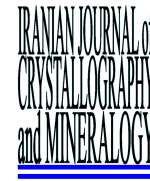




No. 1, 1385/2006 Spring & Summer



Study of the crystallization and dopants effect on the semiconducting thermoelectric compounds with $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ formula

G. Kavei, M. A. Karami

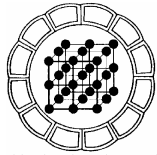
*Material & Energy Research Center (MERC), Semiconductors Fabrication Division.
P. O. Box 14155-4777 Tehran, Iran.
E-mail: g-kavei@merc.ac.ir*

(Received: 28/9/2005 received in revised form: 31/6/2006)

Abstract: The $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ compound is a p-type thermoelectric semiconductor for using in thermoelectric cooling systems. To fabricate this single crystal, elements Bi, Sb and Te with 5N purity melted in quartz capsule at 10^{-6} torr pressure and rapidly quenched to room temperature are required. The sample was crystallized by zone melting method with the rate of 8 mm per hour at 700 °C and for heat stress relieving annealed at 370 °C. In this presentation, crystal growth processes and effect of dopants on improving the thermoelectric property of crystals will be reported. Structural studies by XRD show that the expected phases have formed in a single phase. Scanning electron microscopy (SEM) used to characterize the quality of the crystal growth. Maximum figure of merit $Z = 3.15 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ in optimum condition was obtained.

Keywords: *Crystal Growth, thermoelectric Semiconductor, Figure of merit, Scanning Electron Microscopy.*

جهت تهیه فایل **WORD** این مقاله به سایت **DaneshResan.com** مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد



انجمن بلورشناسی و گان شناسی ایران

شماره ۱، بهار و تابستان ۸۵، از صفحه ۱۰۵ تا ۱۱۲

مجله
بلورشناسی
و گان شناسی
ایران

مطالعه تبلور و تاثیر آلاینده‌ها بر ترکیبات ترموالکتریکی نیمرسانا با فرمول $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$

قاسم کاوه‌ای، مسعود الله کرمی

پژوهشگاه مواد و انرژی، بخش نیمرساناها، تهران، صندوق پستی ۴۷۷۷-۱۴۱۵۵

پست الکترونیکی: g-kavei@merc.ac.ir

(دریافت مقاله ۱۳۸۴/۷/۶، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۴/۱۱/۱)

چکیده: ترکیب $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ بلوری نیمرسانا با خاصیت ترموالکتریک نوع p برای کاربرد در سردکننده‌های ترموالکتریکی است. برای ساخت این تک بلور عناصر مورد نیاز Bi، و Sb، و Te با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ در کیسول کواتز در خلاء 10^{-6} torr اذوب و به سرعت تا دمای اتاق سرد می‌کنیم. بدین ترتیب محلول جامدی از این عناصر تهیه می‌شود. به منظور بلوری کردن، محلول جامد به دست آمده، به روش رشد ناحیه‌ای با آهنگ رشد 8 mm/h (سرعت حرکت کوره) در دمای 700°C رشد داده می‌شود و برای تنش‌زدایی نمونه‌ها در دمای 370°C به مدت ۲۴ ساعت تحت عملیات گرمایی قرار می‌دهیم. در این مقاله، فرایند رشد بلور و نقش مواد آلاینده در بهبود خواص ترموالکتریکی بررسی می‌شود. مطالعات ساختاری انجام شده با پرتو X، تشکیل فازهای مورد انتظار را نشان می‌دهد. برای مشخص کردن کیفیت رشد بلورها از تصاویر SEM استفاده می‌شود. بیشترین ضریب بهره در حالت بهینه $Z = 3.15 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ به دست می‌آید.

واژه‌های کلیدی: رشد بلور، نیمرسانای ترموالکتریک، ضریب بهره ترموالکتریکی، میکروسکوپ الکترونی روبشی.

مقدمه

محلولهای جامد بر پایه بیسموت تلوراید (Bi_2Te_3) در سردکننده‌هایی که بر اساس اثر پلته کار می‌کنند، به صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. ابر سرد کردن [۱]، رشد بلور به روش رشد ناحیه‌ای [۲]، آلیاژسازی مکانیکی [۳]، تزریق در قالب [۴]، و پرس گرم [۵] روشهای مختلف مورد مطالعه برای ساخت قطعات ترموالکتریک هستند. این سردکننده‌ها در کاربردهای مختلف مثلاً خنک کردن مدارهای مجتمع الکترونیکی، لیزرها، آشکارسازهای فروسرخ، سرمازایی موضعی به ویژه در مصارف پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶]. اخیراً تحقیقات روی مواد نانوترموالکتریک و حسگرهای دمایی نیز در حال انجام است [۷]. یک دستگاه ترموالکتریک متشکل از مجموعه قطعات نیمرسانای نوع p و نوع n است که به طور رشته‌ای قرار می‌گیرند. هر قطعه‌ای ترکیبات و فرایند ساخت ویژه خود را دارد. هدف این تحقیق تهیه محلول جامد بلور نوع p و بررسی نقش آلاینده‌ها، روی خواص ترموالکتریک آن است. برای این منظور ترکیب بهینه $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ که ضریب بهره بالاتری را نسبت به ترکیبات مشابه خود دارد [۸]، در ساخت بلور انتخاب می‌کنیم. پس از تهیه بلور سرشته‌های ترموالکتریکی مثل رسانایی الکتریکی σ ، توان ترموالکتریک α و رسانایی گرمایی K برای تعیین ضریب بهره الکتریکی $Z = \alpha^2 \sigma / K$ اندازه‌گیری می‌شود. بررسی بهبود خواص ترموالکتریک ماده با افزودن مواد آلاینده Ag یا Se در مقادیر مختلف انجام شده است. این مواد چگالی حفره‌ها در ترکیب ماده ترموالکتریک را بالاتر می‌برد، که این خود رسانش‌های الکتریکی و گرمایی را افزایش، و ضریب سی بک را کاهش می‌دهد به صورتی که ضریب بهره ماده ترموالکتریک

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{K_{tot}} \text{ (افزایش می‌یابد.)}$$

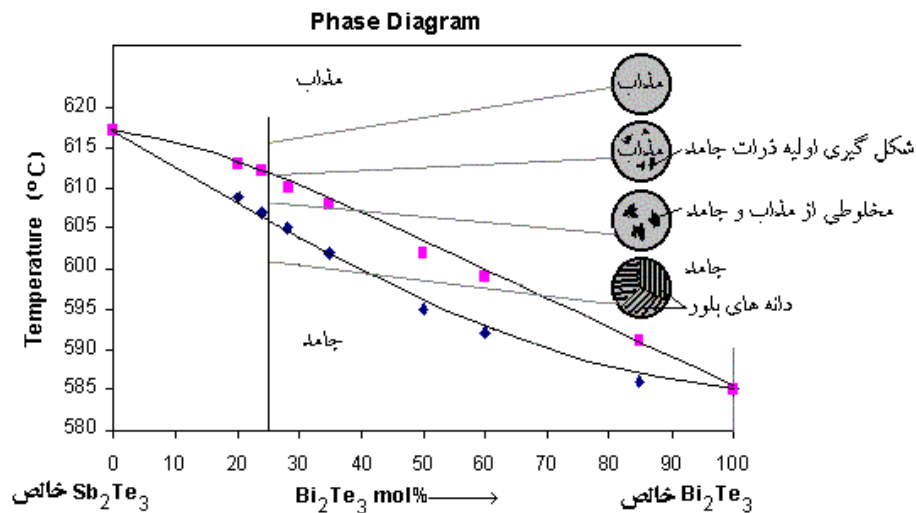
روش آزمایش

برای ساخت تک بلور $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ با رعایت نسبت‌های شیمیایی مواد اولیه Te ، Bi و Sb با درصد خلوص ۹۹٫۹۹۹ به همراه ۳ درصد وزنی اضافی تلوریم و مقادیر مختلف آلاینده Ag یا Se برای آلیاژ، با استفاده از ترازوی با دقت ۰٫۰۰۰۱ gr توزین شدند. جرم عناصر به کار رفته در جدول ۱ ارائه شده است، مقادیر اضافی Te با توجه به فشار نسبتاً بالای بخار آن انتخاب می‌شود [۹]. مواد اولیه را خرد کرده و درون یک لوله کوارتز که قطر داخلی ۸ میلی‌متر که ته آن بسته و با الکل سفید و آب مقطر خالص تمیز شده است، می‌ریزیم. به منظور جلوگیری از نفوذ مواد به بدنه لوله کوارتز، و جدا شدن آسان نمونه از شیشه، دیواره داخلی لوله را با ۲ میلی‌لیتر استون آغشته کرده و با گرم کردن ته شیشه به وسیله شعله و حرکت شعله در طول لوله، دیواره سیاه، یعنی کربن اندود می‌شود. پیش از بستن آمپول، برای شستشوی محیط گازی محفظه سیستم، پس از خلاء سازی تا 10^{-6} torr، گاز آرگون را وارد محفظه کرده به طوری که فشار محیط 10^{-3} torr باشد و سیستم حدود ۰٫۵ ساعت در این محیط باقی می‌ماند.

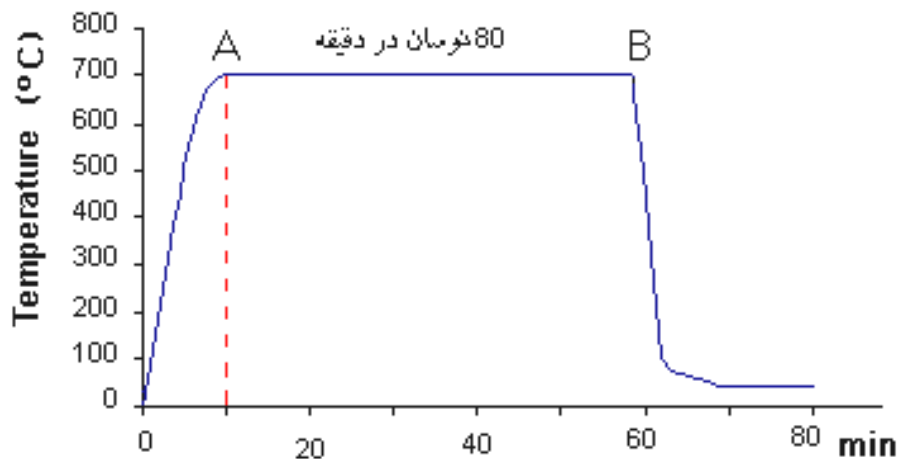
سپس، سر آمپول را بسته و آن را به صورت کیسول حاوی مواد خواهیم داشت. کیسول کوارتز حاوی مواد اولیه در داخل کوره افقی با شیب ملایم ۱۰ درجه که می‌تواند حرکت نوسانی طولی (۸۰ نوسان در دقیقه) داشته باشد، قرار داده می‌شود. با توجه به نمودار فاز شبه دوتایی محلول جامد (شکل ۱) و با برنامه‌ای برای تغییر دما برحسب زمان، و برنامه افزایش دما که در شکل ۲ نشان داده شده است دمای کوره تا 700°C بالا برده می‌شود. در این دما نمونه با یک دستگاه نوسانساز، به مدت یک ساعت نوسان داده [۱۰] و سپس از کوره خارج و به سرعت سرد (Quench) کردیم. به این ترتیب محلول جامد یکنواختی به دست آمد. با توجه به نمودار فازی، سرعت سرد کردن باعث تغییر در سرشتیهای ترموالکتریکی می‌شود [۱].

جدول ۱ جرم مواد اولیه، ابعاد آمپول کوارتز و آهنگ رشد نمونه‌ها.

نمونه	$M_{\text{Te}}(\text{g})$	$M_{\text{Bi}}(\text{g})$	$M_{\text{Sb}}(\text{g})$	$M_{\text{Ag}}(\text{g})$	$M_{\text{Se}}(\text{g})$	$M_{\text{tot}}(\text{g})$
بدون آلاینده	۱۵,۰۳۵۰	۳,۸۹۹۲	۶,۸۱۵۶	-	-	۲۵,۷۴۹۸
۱٪ Ag	۱۵,۰۳۵۰	۳,۸۹۹۲	۶,۸۱۵۶	۰,۲۵۰۰	-	۲۵,۹۹۹۸
۰,۱٪ Ag	۱۵,۰۳۵۰	۳,۸۹۹۲	۶,۸۱۵۶	۰,۰۲۵۰	-	۲۵,۷۷۴۸
۰,۰۱٪ Ag	۱۵,۰۳۵۰	۳,۸۹۹۲	۶,۸۱۵۶	۰,۰۰۲۵	-	۲۵,۷۵۲۳
۱٪ Te+Se	۱۵,۱۶۰۰	۳,۸۹۹۲	۶,۸۱۵۶	-	۰,۱۲۵۰	۲۵,۹۹۹۸
۰,۱٪ Te+Se	۱۵,۰۴۷۵	۳,۸۹۹۲	۶,۸۱۵۶	-	۰,۰۱۲۵	۲۵,۷۷۴۸
۰,۰۱٪ Te+Se	۱۵,۰۳۶۲	۳,۸۹۹۲	۶,۸۱۵۶	-	۰,۰۰۱۲	۲۵,۷۵۲۲



شکل ۱ منحنی تغییرات فاز سیستم شبه دوتایی و مراحل تشکیل محلول جامد $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$.



شکل ۲ نمودار برنامه تغییرات دما برحسب زمان در کوره برای تشکیل محلول جامد.

رشد بلور $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ به روش رشد ناحیه‌ای

پس از تهیه محلول جامد، برای بهبود خواص ترموالکتریکی ماده، تبلور آن لازم است. از روشهای مختلف رشد بلور، به طور مثال روش چگراسکی، بریجمن، و رشد ناحیه‌ای را می‌توان انتخاب کرد. در مصارف حساس به ویژه حسگرهای دمایی که خواص بلورین مهم است، از دو روش اول، و رشد ناحیه‌ای به علت اقتصادی بودن، آسانی و کافی بودن دقت در ساخت قطعات سرد کننده ترموالکتریکی معمولی، روشی است آرمانی و برای دستیابی به ساختار با یکنواختی قابل قبول، نمونه با این روش رشد داده می‌شود. اساس روش رشد به این صورت که پایین‌ترین بخش محلول جامد را به وسیله یک گرم کننده متحرک ذوب می‌کنیم. با جابه‌جایی ناحیه گرم به سمت بالا، پایین‌ترین نقطه از مواد داخل کپسول منجمد می‌شود. در ادامه جابه‌جایی کوره، صفحات بلور در پایین‌ترین بخش آن آنگون تشکیل شده و با ادامه این روند هر صفحه با توجه به جهت‌گیری صفحه پایین‌تر خود متبلور می‌شود. تهی جاها و نواقص بلوری محلول جامد با این روش به سمت بالای بلور حرکت می‌کنند و در نهایت در انتهای آزاد بلور جمع می‌شوند. دمای کوره در حدود 50°C بالاتر از دمای ذوب محلول جامد انتخاب و ثابت نگه داشته می‌شود، که این بستگی به قطر لوله انتخاب شده است. هرچه قطر لوله بیشتر باشد این دما برحسب تجربه بالاتر است. گرم کننده که ناحیه آنگون را ایجاد می‌کند با سرعت ثابت که بهینه مقدار آن 8mm/h است به سمت بالا حرکت می‌کند. در صورت تکرار فرایند رشد، کیفیت نمونه بالا می‌رود ولی چندان اقتصادی نیست و این تکرار را می‌توان با تنش‌زدایی گرمایی جایگزین کرد.

تنش‌زدایی گرمایی

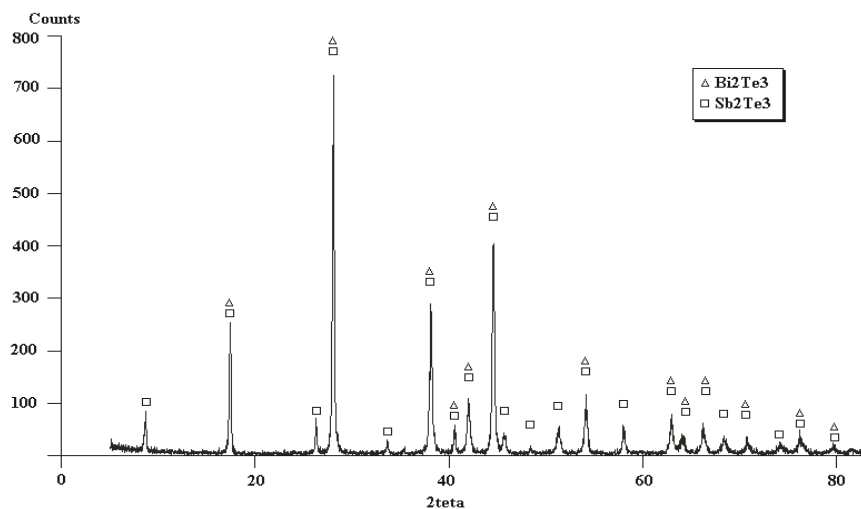
جهت تنش‌زدایی گرمایی و حذف بعضی نواقص احتمالی بلور، نمونه‌های ساخته شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای 370°C قرار گرفته و سپس کوره به آرامی با آهنگ $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ سرد می‌شود. به این ترتیب تنشهای گرمایی در نمونه رشد داده شده کاهش می‌یابد.

مشخصه‌یابی

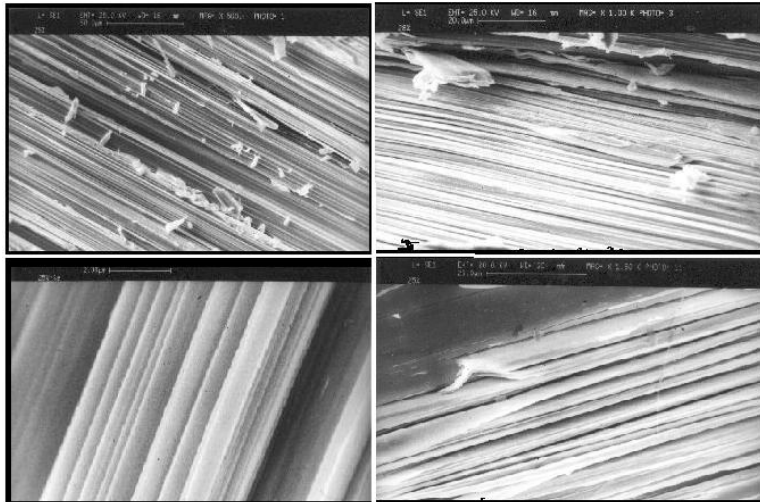
شکل ۳ نقش پراش XRD گرفته شده از نمونه پودر شده بلور $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ را نشان می‌دهد. مقایسه قله‌ها با کارتهای ASTM تشکیل فازهایی Bi_2Te_3 و Sb_2Te_3 که به ترتیب در شکل با علامتهای Δ و \square مشخص شده‌اند، را نشان می‌دهد.

شکل ۴ تصویر SEM با باریکه الکترونی که انرژی آن 25 keV بوده است و بزرگنمایی‌های متفاوت از سطح بلور گرفته شده، چینش لایه‌های بلوری را روی هم نشان می‌دهد.

مقادیر اندازه‌گیری شده رسانایی الکتریکی σ و توان ترموالکتریک α و رسانایی گرمایی κ نمونه‌ها برای تعیین ضریب بهره ترموالکتریکی در جدول ۲ آورده شده است. ساز و کار عمل آلیش یعنی تغییر در سطوح انرژی عناصر اصلی به وسیله آلاینده‌ها در [۱۱] بررسی شده است. آلاینده‌های به کار رفته، خواص ترموالکتریکی نمونه را بهبود بخشیده‌اند به طوری که ضریب بهره از $2.7 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ در ماده ناآلاینده به $3.15 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ برای ماده آلاینده با ۰٫۱ درصد $\text{Te}+\text{Se}$ مطابق نمودار شکل ۵ افزایش می‌یابد.



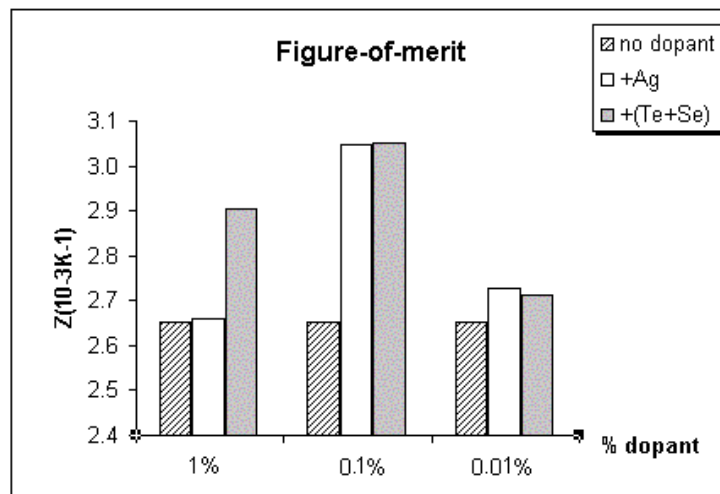
شکل ۳ نقش پراش XRD با تابش $\text{Cu-K}\alpha$ مربوط به پودر نمونه بدون آلاینده $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$.



شکل ۴ تصاویر SEM گرفته شده از صفحات بلوری با بزرگنمایی‌های مختلف.

جدول ۲ مقادیر مشخصه‌های ترموالکتریک اندازه‌گیری شده.

نمونه	$\sigma(\Omega.cm)^{-1}$	$\alpha(\mu.V.K^{-1})$	$\kappa(W.K^{-1}.m^{-1})$	$Z(\times 10^{-3}K^{-1})$
بدون آلاینده	۲۴۳۳	۱۳۳٫۹	۱٫۵۱۹	۲٫۶۵۴
۱٪Ag	۳۴۱۱	۱۲۷٫۸	۱٫۴۹۳	۲٫۶۶۱
۰٫۱٪Ag	۳۳۹۵	۱۲۵٫۹	۱٫۷۶۵	۳٫۰۴۹
۰٫۰۱٪Ag	۳۷۴۶	۱۲۱٫۶	۲٫۰۳۹	۲٫۷۲۹
۱٪Te+Se	۳۰۰۷	۱۴۱٫۳	۱٫۳۸۰	۲٫۹۰۳
۰٫۱٪Te+Se	۲۰۱۹	۱۴۵٫۸	۱٫۳۶۳	۳٫۱۵۱
۰٫۰۱٪Te+Se	۲۱۰۱	۱۴۰٫۹	۱٫۵۳۸	۲٫۷۱۱



شکل ۵ تغییرات ضریب بهره برای نمونه‌های مختلف ساخته شده.

برداشت

برای تهیه یک قطعه ترموالکتریک بکارگیری یکی از روشهای رشد، مانند روش ذوب ناحیه‌ای ضروری است. روش رشد ناحیه‌ای از لحاظ اقتصادی از دیگر روشهای رشد به صرفه‌تر است. درک فرایند تهیه بلور از مرحله ذوب تا رشد و حصول نتایج قابل تکرار در گرو اطلاعات دقیق از نمودارهای فاز تعادل جامد-مایع و چگالی حاملهای این مواد است. اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی ضریب بهره در گستره $Z=2.7 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ تا $Z=3.15 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ به ترتیب برای ترکیب $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ و آلاینده $\text{Te}+\text{Se}$ با ۰/۱ درصد وزنی ماده، نشان می‌دهد که بهینه سازی خواص ماده تحقیقات وسیعی را می‌طلبد.

مراجع

- [1] E. Koukharenko, N. Frety, V. G. Shepelevich, J. C. Tedenac, "Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 material obtained by the ultrarapid quenching process route", J. of Alloys and Compounds 299 (2000) 254–257.
- [2] O. B. Sokolov, S. Ya. Skipidarov, N. I. Duvankovi, "The variation of the equilibrium of chemical reactions in the process of $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)(\text{Sb}_2\text{Te}_3)(\text{Sb}_2\text{Se}_3)$ crystal growth", J. of Crystal Growth 236 (2002) 181–190.
- [3] J. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto, T. Ohta, "thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ prepared via bulk mechanical alloying and hot pressing", J. of Alloys and Compounds 309 (2000) 225–228.
- [4] J. Seoa, D. Chob, K. Parkc, C. Leea, "Fabrication and thermoelectric properties of p-type, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ compounds by ingot extrusion", Materials Research Bulletin 35 (2000) 2157–2163.
- [5] Taek-Soo Kim, Ik-Soo Kim, Taek-Kyung Kim, Soon-Jik Hong, Byong-Sun Chun, "Thermoelectric properties of p-type 25% Bi_2Te_3 +75% Sb_2Te_3 alloys manufactured by rapid solidification and hot pressing", Materials Science and Engineering B90 (2002) 42–46.
- [6] Kin ichi Uemura, "History of thermoelectricity development in Japan", J. of thermoelectricity No3, 2002.
- [7] X. B. Zhaoa, X. H. Ji, Y. H. Zhang, B. H. Lua O, "Effect of solvent on the microstructures of nanostructured, Bi_2Te_3 prepared by solvothermal synthesis", J. of Alloys and Compounds 368 (2004) 349–352.
- [8] J. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto, T. Ohta, "Thermoelectric properties of $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ prepared by bulk mechanical alloying and hot pressing", J. of Alloys and Compounds 309 (2000) 225–228.
- [9] Dow-Bin Hyun, Tae Sung Oh, Jong-Seung Hwang, Jae-Dong Shim, "Effect of excess Te addition on the thermoelectric properties of the 20% Bi_2Te_3 - 80% Sb_2Te_3 single crystal and hot pressed alloy", Scripta mater. 44 (2001) 455–460