



ساخت نانوذرات Bi_2Te_3 به روش هیدروترمال و لایه نازک آن به روش تبخیر حرارتی در خلا (PVD) و بررسی خواص ساختاری و

ترموالکتریکی آن

سمیه گاراژیان*^۱؛ محمود رضایی رکن آبادی^۱؛ محمد بهدانی^۱؛ مسعود میرزائی^۳؛ مسعود

ملائی^۱؛ مجتبی محمدی^۲

۱ - گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

۲ - آزمایشگاه تحقیقاتی لایه نازک آنگستروم، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

۳ - گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

*نویسنده مسئول مکاتبات: سیمه گاراژیان (E-mail: somayeh_garazhian@yahoo.com)

چکیده

در این پژوهش نانوذرات Bi_2Te_3 با روش هیدروترمال از مواد BiCl_3 و پودر تلوریم ساخته و خواص ساختاری آن بررسی شد. سپس لایه نازک Bi_2Te_3 با روش تبخیر حرارتی در خلا به ضخامت ۱۰۰ نانومتر از پودر ساخته شده، تهیه و خواص ساختاری و ترموالکتریکی آن بررسی شد. ضریب سیبک $53/85 \mu\text{V/K}$ و مقاومت ویژه $27/46 \mu\Omega\text{m}$ و همچنین عامل توان $10^{-4} \text{W/K}^2\text{m}$ $PF=1/0.4$ برای لایه نازک Bi_2Te_3 در دمای 30°C به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: هیدروترمال، تبخیر حرارتی، خواص ترموالکتریکی، ضریب سیبک، عامل توان.

۱- مقدمه

مواد مبتنی بر Bi_2Te_3 به عنوان مواد ترموالکتریک خوب در حدود دمای اتاق شناخته می‌شوند [۱] و به طور وسیعی در ساخت قطعات ترموالکتریک از قبیل ژنراتور و یخچال ترموالکتریکی استفاده می‌شوند [۲]. مواد ترموالکتریکی خوب باید دارای ضرایب سیبک بالا با رسانایی گرمایی پایین باشند تا

بتوانند گرما را در پیوند نگه دارند و باید مقاومت الکتریکی پایین یا به عبارت دیگر رسانایی الکتریکی بالا داشته باشند که گرمای ژول را مینیمم کنند [۳]، ضریب ارزشی هر ماده‌ی ترموالکتریک با کمیت بدون بعد ZT سنجیده می‌شود که T دمای مطلق است و Z توسط رابطه‌ی $Z = \alpha^2 \sigma / \lambda$ داده می‌شود که در آن α ضریب سیبک، σ رسانندگی الکتریکی و λ رسانندگی گرمایی است [۵ و ۴]، $\alpha^2 \sigma$ نیز به عنوان عامل توان PFA نشان داده می‌شود. Bi_2Te_3 نیمه‌رسانایی با گاف نواری نازک و ساختار بلوری لایه‌ای یکرخت و دارای رسانایی الکتریکی خوب و رسانایی گرمایی پایین است، همچنین ضریب سیبک بالاتری نسبت به نیمه‌رساناهای دیگر دارد [۷ و ۶]. بعضی مطالعات نشان داده است که خواص ترموالکتریک مواد می‌تواند با ساخت لایه نازک آن بهبود یابد [۸ و ۲]. اخیراً لایه نازک این ماده توجه زیادی را برای ساخت قطعات ترموالکتریک به خود جلب کرده است. در ساخت این قطعات از نیمه‌رساناهای نوع n و p که به صورت سری اتصال داده می‌شوند استفاده می‌شود. در این پژوهش نانوذرات با روش هیدروترمال سنتز و خواص ساختاری آن بررسی شد سپس لایه نازک Bi_2Te_3 با روش تبخیر حرارتی ساخته و خواص ساختاری و ترموالکتریکی آن بررسی شد.

۲- کارهای تجربی

۲-۱- سنتز نانوذرات Bi_2Te_3 :

در ساخت نانوذرات Bi_2Te_3 مواد BiCl_3 و پودر تلوریم (Te) به عنوان پیش‌ماده استفاده شدند. این مواد با نسبت استوکیومتری Bi:Te (۲:۳) داخل یک اتوکلاو با حجم ۱۰۰ میلی لیتر از جنس تفلون ریخته و سپس اتوکلاو تا ۸۰ درصد حجمش با آب مقطر پر شد، پس از اضافه کردن مقدار کافی NaBH_4 به عنوان کاهنده، داخل آن با دمای 150°C به مدت ۴۸ ساعت قرار داده شد. پس از آن با اعمال شیب دما به مدت ۴۸ ساعت، دمای آن به دمای محیط رسید، بعد از باز کردن اتوکلاو، رسوب حاصل توسط فیلتر کردن جدا و چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول و سپس با استون شسته شد. ماده‌ی به دست آمده در دمای 100°C تحت خلا (دستگاه PVD) به مدت ۶ ساعت خشک

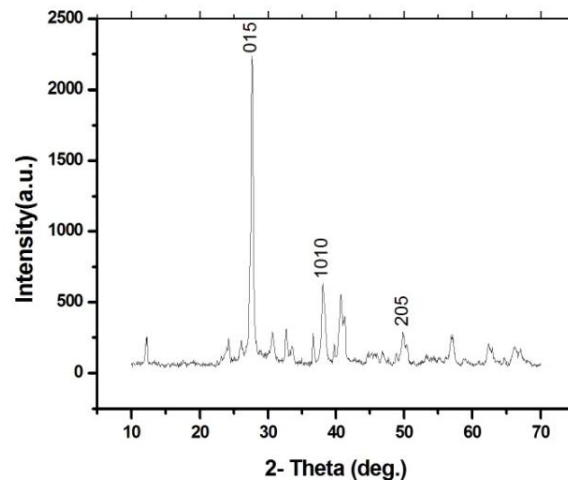
و در نهایت پودری تیره رنگ حاصل شد. خواص ساختاری نانوذرات با استفاده از طیف XRD بررسی شد.

۲-۲- ساخت لایه نازک Bi_2Te_3 :

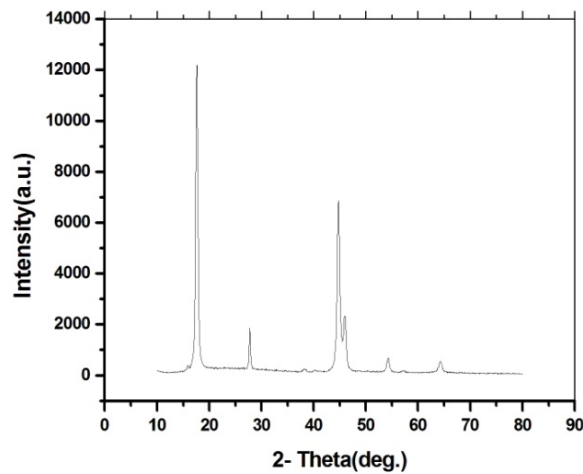
لایه نشانی از پودر تهیه شده به روش هیدروترمال با استفاده از دستگاه تبخیر حرارتی در خلا (PVD) انجام شد. بستر از زیر لایه‌های شیشه‌ای انتخاب و دمای زیر لایه‌ها 150°C درجه سانتیگراد تنظیم و پودر و زیر لایه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در خلا نگه داری شدند. خلا پایه 2×10^{-6} mbar و خلا کاری 6×10^{-5} mbar بودند. لایه‌نشانی با آهنگ 20 \AA/s انجام شد و ضخامت نهایی نمونه 100 نانومتر بدست آمد. بررسی‌های ساختاری و ترموالکتریکی روی نمونه انجام شد و مقادیر مقاومت ویژه و ضریب سیبک و عامل توان نمونه بدست آمد.

۳- بررسی نتایج

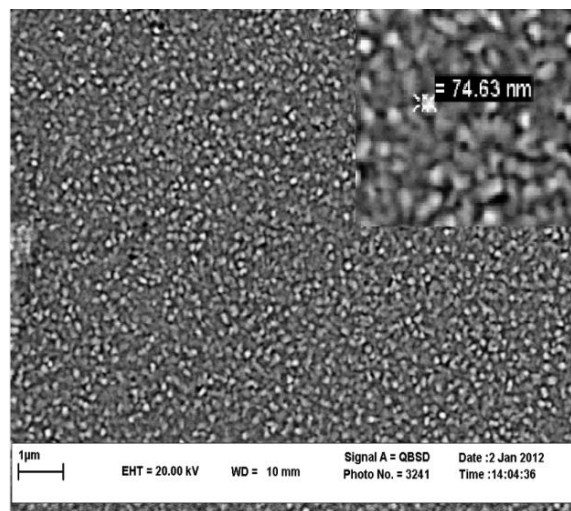
شکل ۱ الگوی پراش پرتو X مربوط به نانوذرات Bi_2Te_3 سنتز شده به روش هیدروترمال را نشان می‌دهد. پیک‌های ارجح (015)، (1010) و (205) مربوط به فاز Bi_2Te_3 می‌باشد و نمونه دارای ساختار هگزاگونال با پارامترهای $a=b=4/385 \text{ \AA}$ و $c=30/483 \text{ \AA}$ و گروه فضایی $R\bar{3}m$ است، اندازه‌ی دانه‌ها با استفاده از فرمول شرر حدود 50 تا 90 نانومتر به دست آمد. الگوی پراش پرتو X مربوط به لایه نازک Bi_2Te_3 در شکل ۲ نشان داده شده است. عکس‌های SEM لایه نازک Bi_2Te_3 در شکل ۳ آمده است، با استفاده از نتایج SEM اندازه‌ی نانوذرات در حدود 80 نانومتر برآورد شد.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو X نانوذرات Bi₂Te₃

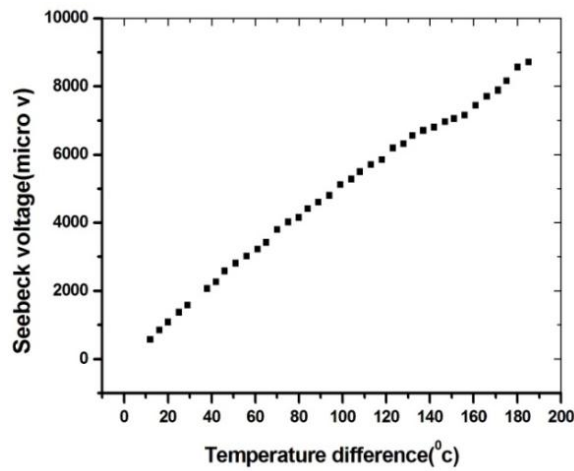


شکل ۲: الگوی پراش پرتو x لایه نازک Bi₂Te₃

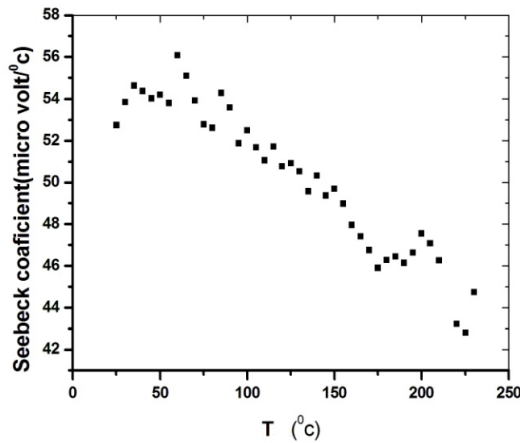


شکل ۳: تصویر SEM لایه نازک Bi₂Te₃

برای اندازه گیری ضریب سیبک لایه نازک، از روش استاندارد اندازه گیری ضریب سیبک استفاده شد به طوری که یک طرف لایه در پیوند سرد و طرف دیگر در پیوند گرم قرار داده شد و دمای پیوند گرم به طور آهسته بالا برده شد، نمودار اختلاف پتانسیل ایجاد شده بر حسب اختلاف دمای دو طرف لایه در شکل ۴ رسم شده و از روی آن ضریب سیبک یا توان ترموالکتریکی میانگین لایه مقدار $\mu V / K$ ۴۸/۵۱۶ به دست آمد. شکل ۵ تغییرات دمایی ضریب سیبک لایه را نشان می دهد، از شکل دیده می شود که با افزایش دما ضریب سیبک کاهش می یابد.

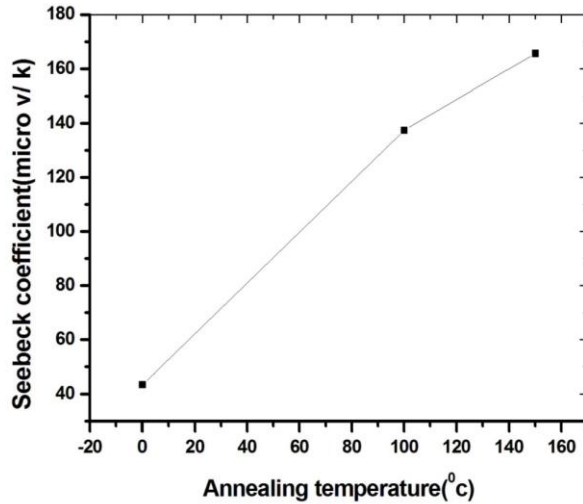


شکل ۴: نمودار ولتاژ سیبک بر حسب اختلاف دمای دو انتهای لایه نازک Bi_2Te_3



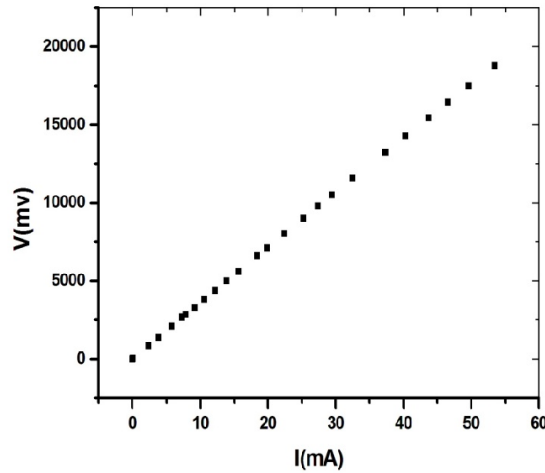
شکل ۵: تغییر ضریب سیبک بر حسب دمای طرف گرم لایه نازک Bi_2Te_3

نمودار ضریب سیبک لایه نازک Bi_2Te_3 بر حسب دمای بازپخت در شکل ۶ نشان داده شده است. مشاهده می شود که ضریب سیبک با افزایش دمای بازپخت بهبود یافته است.



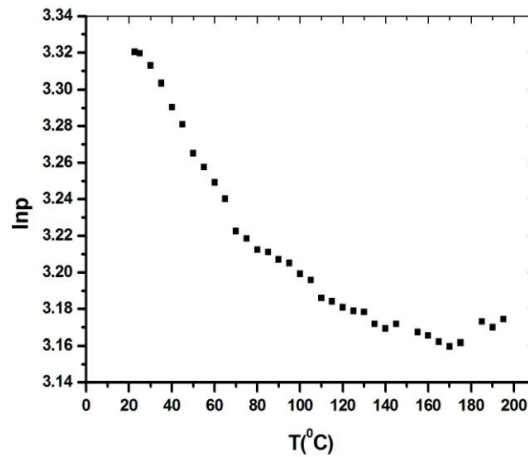
شکل ۶: نمودار ضریب سیبک لایه نازک Bi_2Te_3 بر حسب دمای بازپخت

برای اندازه گیری مقاومت ویژه ی لایه نازک، مداری بسته شد و به ازای ولتاژ اعمال شده به لایه جریان عبوری از آن اندازه گرفته شد. نمودار ولتاژ بر حسب جریان در شکل ۷ رسم شده است. از روی شیب نمودار مقاومت الکتریکی نمونه بدست آمد و سپس از فرمول $\rho = RA/L$ (R مقاومت الکتریکی نمونه، A سطح مقطع نمونه و L طول نمونه است)، مقاومت ویژه ی الکتریکی نمونه مقدار $26/355 \mu\Omega m$ به دست آمد، رسانندگی الکتریکی لایه از عکس مقاومت ویژه به دست می آید.



شکل ۷: نمودار ولتاژ بر حسب جریان لایه نازک Bi_2Te_3

نمودار $\ln \rho$ بر حسب دما در شکل ۸ رسم شده است، با افزایش دما مقاومت ویژه روند کاهشی دارد. در دمای 30°C سلسیوس مقاومت ویژه $\rho = 27/46 \mu\Omega\text{m}$ و ضریب سیبک $\alpha = 53/85 \mu\text{V/K}$ است و از آن‌ها رسانندگی الکتریکی $\sigma = 36 \times 10^3 \text{ Siemens/m}$ آمد، اگر این مقادیر را در رابطه‌ی عامل توان $\text{PF} = \sigma \alpha^2$ قرار دهیم مقدار $10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$ $\square 1/0.4$ به دست می‌آید.



شکل ۸: نمودار $\ln \rho$ بر حسب دما برای لایه نازک Bi_2Te_3

با استفاده از آزمایش اثر هال، حامل‌های بار در لایه نازک Bi_2Te_3 الکترون‌ها و بنابراین نمونه، نیمه- رسانای نوع n شناخته شد. چگالی حامل‌ها و قدرت تحرک حامل‌ها به ترتیب 10^{22} 1/m^3 $\square 1/64$ و $22/56 \text{ cm}^2/\text{v.s}$ $\square 10^6$ نیز به دست آمد.

۴- نتیجه گیری

مواد مبتنی بر Bi_2Te_3 مواد ترموالکتریک خوبی هستند که به طور وسیعی در ساخت قطعات ترموالکتریک از قبیل ژنراتورها و یخچال‌های ترموالکتریک به کار می‌روند. در این پژوهش پودر Bi_2Te_3 با روش هیدروترمال ساخته شد و سپس لایه نازک Bi_2Te_3 با روش تبخیر حرارتی به ضخامت 100 نانومتر از پودر ساخته شده تهیه و خواص ترموالکتریکی آن بررسی شد. لایه نازک Bi_2Te_3 رفتار ترموالکتریکی بهتری را در حدود دمای اتاق نشان داد. ضریب سیبک $53/85 \mu\text{V/K}$ و مقاومت ویژه الکتریکی $27/46 \mu\Omega\text{m}$ و همچنین عامل توان $10^{-4} \text{W/K}^2\text{m}$ برای لایه نازک Bi_2Te_3 به دست آمد. با باز پخت کردن لایه نازک، ضریب سیبک افزایش یافت و توسط آزمایش اثر هال چگالی حامل‌ها و قدرت تحرک حامل‌ها به ترتیب 10^{22}1/m^3 و $1/64 \text{ cm}^2/\text{v.s}$ و نیز به $22/56$ دست آمد.

سپاسگزاری

با سپاس و قدردانی از آقای ریاضی و آقای تقوی در آزمایشگاه پلیمر و سونوشیمی و خانم لطفیان در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی معدنی که در انجام این پروژه از راهنمایی‌های ایشان بهره‌مند شدیم.

مراجع

- [1] D.M. Rowe, C.M. Bhandari, Modern Thermoelectrics, Holt, Rinehart and Winston Ltd, (1983).
- [2] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, Nature 413 (6856) (2001) 597–602.
- [3] Kerstin Tittes, Anders Bentien & Silke Paschen, J Solid State Electro Chem, 7 (2003) 714.
- [4] T.M. Tritt, Science 283 (5403) (1999) 804–805.
- [5] C.B. Vining, Nature 413 (6856) (2001) 577–578.
- [6] Touzelhaev M N, Zhou P, Venkatasubramanian R & Goodson K B, J Apple Phys, 90(2001) 763.
- [7] Kim Y, DiVenere A, Wong G K L, Kelterson J B, Cho S & Meyer J R, J Appl Phys, 91 (2002) 715.
- [8] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge, Science 297(5590) (2002) 2229–2232