



تأثیر افزودن گرافن به ترکیبات $\text{Bi}_0.5\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ و $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ به منظور بهبود

خواص ترموالکتریک آنها

فاطمه رحمانی^۱، سید عبدالکریم سجادی^۲

^۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد

^۲ - استاد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد

Fatemeh.rahmani7176@gmail.com

چکیده

ترکیبات $\text{Bi}_0.5\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ و $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ از جمله برترین مواد ترموالکتریک با راندمان بالا هستند. خواص این مواد تحت تأثیر پارامترهای متعددی همچون ترکیب شیمیایی، ریزساختار، روش سنتز، فرآیند ساخت، وجود عیوب و افزودن فازهای ثانویه قرار می گیرد. در این پژوهش، تأثیر افزودن مقادیر وزنی مختلف گرافن بر خواص ترموالکتریک این دو ترکیب مورد بررسی قرار گرفت. فرآیند سنتز پودر با استفاده از آسیاکاری مکانیکی، توزیع گرافن به کمک حمام التراسونیک و تولید قطعات بالک با پرس هیدرولیک انجام شد. الگوهای پراش اشعه ایکس نیز نشان دهنده موفقیت آمیز بودن روش سنتز در این تحقیق بودند. نتایج نشان داد که افزودن ۰/۵ درصد وزنی گرافن به ترکیب $\text{Bi}_0.5\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ موجب افزایش ضریب سبک از مقدار $205/6 \mu\text{V/K}$ به مقدار $216/7 \mu\text{V/K}$ در دمای ۳۵۳ کلوین گردید. همچنین وجود گرافن با درصد وزنی ۰/۵ و ۰/۷۵ ضرایب سبک بالاتری را در محدوده دمایی ۴۷۰ تا ۵۵۰ کلوین نسبت به نمونه بدون گرافن نشان داد.

کلمات کلیدی: گرافن، $\text{Bi}_0.5\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ، $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ، خواص ترموالکتریک

۱- مقدمه

در اوایل قرن نوزدهم پدیده ترموالکتریک کشف شد ولی تا قبل از توسعه نانو فناوری از عملکرد مطلوبی برخوردار نبود. افزایش آگاهی از تاثیر مخرب گرمایش جهانی بر محیط زیست، نیاز به منابع انرژی الکتریکی با عمر طولانی و تمایل روزافزون در کوچک سازی مدارهای الکترونیکی و حسگرها، سه دلیل عمده برای پیشرفت قابل توجه در استفاده از مواد ترموالکتریک می باشد [۱، ۲]. مواد ترموالکتریک قادر هستند به طور مستقیم انرژی حرارتی را به انرژی الکتریکی و یا برعکس تبدیل نمایند [۳]. اساسا دو دستگاه وجود دارد: ژنراتورهای ترموالکتریک و خنک کننده های ترموالکتریک. ژنراتورهای ترموالکتریک پتانسیل بالایی برای بازیابی گرمای هدر رفته از نیروگاه ها و خودروها دارد. تقریباً ۷۰٪ انرژی مصرف شده توسط صنایع خودروسازی، کارخانه ها و نیروگاه ها به عنوان انرژی حرارتی هدر می رود [۴]. چنین دستگاه هایی می تواند در مناطق دورافتاده، برق مورد نیاز را فراهم آورد. خنک کننده های ترموالکتریک نیز می تواند عمل سرد کردن و کنترل دما را در لیزرها، آشکارسازهای نوری، قطعات الکترونیکی و ابزار پزشکی فراهم کند [۴، ۵]. از دیگر فواید مواد ترموالکتریک می توان عدم وجود قطعات متحرک را نام برد که علاوه بر بی صدا بودن و عدم سایش قطعات، سبب افزایش عمر و کاهش هزینه های تعمیر و نگهداری سیستم ها نیز می شود [۲، ۶، ۷].

با این حال معایبی نیز در مواد ترموالکتریک وجود دارد که موجب محدود شدن استفاده گسترده از آن ها می گردد. مهم ترین محدودیت راندمان پایین (حدود ۵٪) تبدیل انرژی آنهاست. همچنین بسیاری از این مواد حاوی عناصر کمیاب و گران قیمت بوده که تهیه و تولید آن ها را دشوار می کند [۱، ۸].

خاصیت مواد ترموالکتریک بر پایه ی سه اثر مهم یعنی اثر سیبک، اثر پلتیر و اثر تامسون برقرار است. اوایل قرن نوزدهم فردی به نام سیبک ثابت کرد که وجود اختلاف دما در محل اتصال دو ماده رسانا و یا دو نیمه رسانای غیرهم جنس، منجر به ایجاد اختلاف پتانسیل بین آنها و شارش جریان الکتریکی می شود. اساسا دستگاه های ترموالکتریک نیز شامل تعدادی نیمه هادی نوع P و N بوده که از نظر الکتریکی به صورت سری و از نظر حرارتی به صورت موازی به یکدیگر متصل شده اند و بین صفحات سرامیکی که هدایت حرارتی بالا و رسانایی الکتریکی کمی دارند، قرار می گیرند. در واقع اثر سیبک اساس کار یک ژنراتور ترموالکتریک را تشکیل می دهد [۹].

پدیده معکوس اثر سیبک در سال ۱۸۳۴ توسط جان پلتیر بیان شد که بر اساس آن وجود جریان الکتریکی در یک مدار بسته که شامل دو رسانا و یا دو نیمه رسانای غیرهم جنس است، باعث تغییر دما در محل های اتصال می گردد. به عبارت دیگر با عبور جریان، گرما در یک اتصال جذب و در اتصال دیگر آزاد می شود و دو اتصال گرم و سرد به وجود می آید. بنابراین اثر پلتیر کارکرد خنک کننده های ترموالکتریک را توضیح می دهد [۵].

در اثر تامسون وجود جریان الکتریکی و تغییرات دما در طول یک ماده رسانا باعث می شوند که ماده گرما جذب یا آزاد کند که میزان جذب یا آزاد شدن گرما بستگی به جهت جریان و گرادیان دما دارد [۱۰].

معیار سنجش مقدار کارایی مواد ترموالکتریک ضریب ZT است که به صورت معادله زیر تعریف می شود:

$$ZT = \frac{T\alpha^2\sigma}{\kappa} \quad (1-1)$$

در این فرمول α ضریب سیبک، σ رسانایی الکتریکی، T دمای مطلق و κ هدایت حرارتی کل (شامل هدایت حرارتی فونون و هدایت حرارتی الکترونی) است [۶]. یک ماده ترموالکتریک عالی باید ویژگی های مهمی از جمله ضریب سیبک و رسانایی الکتریکی بالا و هدایت حرارتی پایین داشته باشد. ضریب سیبک بالا به معنی تولید بیشتر ولتاژ در ازای یک درجه اختلاف دما بوده و رسانایی الکتریکی بالا کمک می کند که الکترون ها به راحتی در ماده جریان یابند. در عین حال هدایت حرارتی پایین باعث می شود که اختلاف دما در طول ماده حفظ شود. با این حال، این اهداف مطابق معادله (۱-۲) معمولاً در تضاد با یکدیگر هستند. به عنوان مثال، افزایش رسانایی الکتریکی اغلب به افزایش هدایت حرارتی و کاهش ضریب سیبک منجر می شود [۴].

$$S = \frac{8\pi^2 K_B^2 T}{3qh^2} m_d^* \left(\frac{\pi}{3p}\right)^{2/3} \quad (1-2)$$

در معادله بالا، K_B ثابت بولتزمن، q بار حامل، p غلظت حفره های الکترونی، h ثابت پلانک و m_d^* چگالی حالت های جرم موثر (DOS) است. از معادله می توان دریافت که ضریب سیبک را می توان با تنظیم جرم موثر و غلظت حامل تغییر داد [۱۱].

پیشرفت‌های اخیر پژوهشگران در بهبود کارایی مواد ترموالکتریک از طریق استراتژی‌های مختلف مانند آلیاژ، مهندسی شکاف انرژی، ایجاد عیوب بهینه، ایجاد نانوساختار و ساخت کامپوزیت صورت گرفته است [۲]. در بیشتر مطالعات گزارش شده، بهبود راندمان تبدیل انرژی ناچیز است. یکی از دلایل اصلی ناتوانی در دستکاری پارامترهای ترموالکتریک به طور مستقل، وابستگی قوی بین آنها است. با این حال، پیشرفت‌ها در پردازش پودر نانوساختار و تولید نانوکامپوزیت با توزیع فاز ثانویه یکنواخت، به عنوان یک مسیر موفق برای ساخت مواد ترموالکتریک با کارایی بالا ظاهر شده است که یک تکنیک آسان و کم هزینه بوده که مزایای بی شماری را نسبت به سایر روش‌ها ارائه می‌دهد [۱۲].

ظهور فناوری نانو، تاثیر شگرفی بر توسعه مواد ترموالکتریک داشته که منجر به بهبود خواص ترموالکتریکی نسبت به مواد معمولی شده است. مواد ترموالکتریک نانوساختار اخیراً به یک زمینه تحقیقاتی فعال برای غلبه بر موانع کارایی مواد ترموالکتریک بالک تبدیل شده‌اند. این ساختارها از افزایش حامل‌های بار و پراکندگی فونون در مرزها بهره‌مند هستند. مواد ترموالکتریک بالک به دلیل کاربرد گسترده در ژنراتورهای تجاری و دستگاه‌های تولید برق مورد توجه بیش‌تری هستند که با نانوساختار کردن می‌توان ضریب ارزشی و عملکرد آن‌ها را بهبود بخشید. کاهش هدایت حرارتی نقش اساسی در بهبود ZT مواد ترموالکتریک که دارای ضریب توان خوبی هستند، ایفا می‌کند. برای مواد بالک یکی از روش‌های اصلی که برای کاهش هدایت حرارتی استفاده می‌شود کاهش مسیر آزاد میانگین فونون‌ها و پراکندگی بیش‌تر آن‌ها در مرزخانه و فصل مشترک‌ها به کمک نانوساختار کردن می‌باشد [۱۳].

یکی از نامزدهای جالب به عنوان فاز ثانویه و کامپوزیت شدن با مواد ترموالکتریک به منظور بهبود خواص ترموالکتریک گرافن است. گرافن یک ماده کربنی دو بعدی دارای شکاف انرژی صفر با خواص الکتریکی، حرارتی و مکانیکی منحصر به فرد بوده که با وجود دارا بودن رسانایی الکتریکی و حرارتی ذاتی بالا می‌تواند هدایت حرارتی کامپوزیت‌ها را از طریق مسدود کردن فونون کاهش دهد. خواص الکتریکی، حرارتی مطلوب و خواص مکانیکی عالی گرافن، آن را به انتخاب عالی به عنوان فاز دوم در کامپوزیت‌های ترموالکتریک تبدیل کرده است [۱۴]. گرافن به دلیل سطح ویژه بالا می‌تواند رسانایی مواد ترموالکتریک را در درصد‌های حجمی بسیار کم بهبود دهد همچنین بهبود پایداری مکانیکی را به همراه دارد که برای ساخت دستگاه‌های ترموالکتریک ضروری است [۴].

لازم به ذکر است هر کدام از ترکیبات ترموالکتریک در محدوده دمایی خاصی بهترین عملکرد را نشان می‌دهند. به عنوان مثال، آلیاژهای مرتبط با Bi_2Te_3 مانند Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ و $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ پرکاربردترین مواد ترموالکتریک در دماهای پایین مخصوصاً نزدیک به دمای اتاق (۳۰۰-۵۰۰ کلوین) هستند [۳، ۴، ۱۵].

به طور معمول Sb_2Te_3 و Bi_2Se_3 را می‌توان با Bi_2Te_3 آلیاژ کرد تا مواد نوع P ($\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$) و نوع N ($\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$) را تشکیل دهند [۱۶-۱۸]. این کار در اصلاح ساختار نوار انرژی به دلیل تولید یک ساختار با ظرفیت مشابه تاثیر قابل توجهی ندارد اما با تاثیرگذاری بر ارتعاشات اتم‌ها، تغییرات جزئی بر جرم و ایجاد یک تنش القایی بین اتم‌ها، می‌تواند هدایت حرارتی فونون‌ها (κ) را به طور موثر کاهش دهد و بنابراین مقدار ZT بهبود یابد [۱۹، ۲۰].

Bi و Sb دو عنصر مجاور در گروه پنزدهم جدول تناوبی بوده که الکترونگاتیوی و شعاع اتمی مشابهی دارند بنابراین Sb می‌تواند جایگزین اتم‌های Bi در شبکه Bi_2Te_3 شود و ترکیب $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ را به وجود آورد. با این وجود، در مقایسه با اتم Bi اتم Sb شعاع اتمی و الکترونگاتیوی نزدیک‌تری به اتم Te دارد بنابراین انرژی مورد نیاز برای اشغال محل Te کمتر بوده و به راحتی عیوب آنتی‌سایت $\text{Sb}'\text{Te}$ تشکیل می‌شود. در نتیجه حفرات الکترونی به وجود آمده و $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ یک نیمه‌رسانای قوی از نوع P خواهد شد و اختلاف جرم زیاد Bi و Sb به طور موثری κ را سرکوب کرده و تفاوت‌های اندک الکترونگاتیوی و شعاع اتمی آنها باعث حفظ تحرک پذیری حامل‌های بار می‌شود [۲۱]. شایان ذکر است چگالی حامل‌های بار را نیز با مقدار $\text{Sb}'\text{Te}$ قابل کنترل بوده و مقدار x برای حداکثر ضریب سیبک مقدار ۱/۵ می‌باشد [۲۲].

شعاع و الکترونگاتیوی اتم Bi کاملاً متفاوت از Se است بنابراین انرژی تشکیل نقص آنتی‌سایت در Bi_2Se_3 زیاد بوده و تولید نقص آنتی‌سایت محدود می‌شود. اما از آنجا که فشار بخار Se زیاد است به راحتی از شبکه خارج شده و جای خالی Se در شبکه کریستالی ایجاد می‌شود. یونیزه شدن الکترون‌ها در این حالت باعث شده که $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ یک نیمه‌هادی نوع N شود [۲۳]. در واقع دوپینگ Se می‌تواند نوار انرژی

را به دو قسمت تقسیم کرده و چگالی حالت‌های الکترون را افزایش دهد این عمل باعث افزایش تعداد الکترون‌ها و تحرک پذیری آن‌ها خواهد شد [۲۴]. ثابت شده است که ترکیب $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ بهترین خواص ترموالکتریکی را دارد [۲۵].

شریف و همکارانش [۴] پس از سنتز پودر $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ و توزیع گرافن با درصدهای وزنی مختلف $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ در آن مشاهده کردند که با افزایش مقدار گرافن هدایت حرارتی کاهش یافته اما رسانایی الکتریکی به دلیل ثابت ماندن حامل‌های بار و کاهش تحرک آن‌ها، کاهش می‌یابد. همچنین گفته شده که گرافن قادر است با اعمال فشار مخالف در جهت رشد دانه از رشد بیشتر دانه جلوگیری کند. پراکندگی حامل‌های بار و فونون‌ها را به دلیل برخوردهای متعدد با مرز دانه‌ها و فصل مشترک بین ذرات پودر و گرافن بیشتر کرده که منجر به کاهش همزمان رسانایی الکتریکی و هدایت حرارتی می‌شوند.

در میان همه نمونه‌ها، بالاترین مقدار ZT برابر 0.93 در دمای 350 کلوین برای نمونه 0.1 درصد وزنی گرافن به دست آمد. همچنین سختی و یکپارگی و مقاومت فشاری نمونه‌ها با بیشتر شدن محتوای گرافن افزایش می‌یابد. نمونه با 0.2 درصد وزنی گرافن دارای بیشترین سختی به میزان $103/83$ Hv بوده که حدود 24 برابر بیشتر از نمونه بدون گرافن است. بهبود سختی و یکپارگی با افزودن گرافن به رفتار سختی ذاتی گرافن و کاهش اندازه دانه با افزایش مقادیر گرافن مربوط می‌شود. بیشترین مقاومت فشاری نیز متعلق به نمونه دارای 0.2 درصد وزنی گرافن به میزان 158 MPa بوده که بهبود آن به دلیل اصلاح دانه و مکانیزم تقویت کنندگی توسط گرافن می‌باشد [۴].

احمد و همکارانش [۷] پودر درشت Bi_2Te_3 را به منظور دستیابی به ساختار نانو به مدت 24 ساعت تحت آسیاکاری مکانیکی قرار داده و جهت توزیع بهتر گرافن از حمام التراسونیک برای توزیع گرافن با درصدهای وزنی مختلف $x=0.5, 0.75, 1.5$ در اتانول و به مدت نیم ساعت در پودر Bi_2Te_3 استفاده نموده و سپس پودرهای حاصله پس از خشک شدن با دستگاه SPS با دمای 450°C و فشار 35 MPa تحت تفجوشی قرار دادند.

بهبود رسانایی الکتریکی در این پژوهش به وجود گرافن به صورت شبکه‌های به هم پیوسته در سراسر نمونه نسبت داده می‌شود. وجود گرافن باعث افزایش چگالی حالت‌ها (افزایش جرم موثر حامل‌های بار) در کامپوزیت شده که بهبود ضریب سیبک را به همراه دارد. نانوساختار شدن Bi_2Te_3 توسط آسیای گلوله‌ای و جلوگیری از رشد دانه توسط گرافن، پراکندگی فونون در فصل مشترک را بیشتر کرده و کاهش هدایت حرارتی را در پی دارد. بنابراین بیشترین مقدار ZT حدود 0.55 در دمای 500 کلوین متعلق به نمونه دارای $1/5$ درصد وزنی گرافن بود [۷].

احمد و آلموتایی [۱۲] پودر درشت Bi_2Te_3 خریداری شده را به مدت 24 ساعت در اتانول و آسیای گلوله‌ای قرار داده تا به پودر ریز تبدیل شود سپس Bi_2Te_3 و MWCNT با درصدهای وزنی مختلف $x=0.5, 1, 1.5, 2$ را به طور مستقل در اتانول و به مدت 30 دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده و سپس دو سوسپانسیون را به یکدیگر اضافه نموده و فرآیند اختلاط 30 دقیقه دیگر تکرار شد. پس از آن مخلوط در آون خشک گردید. پودرهای کامپوزیتی توسط تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای (SPS) در دمای 400°C به مدت 3 دقیقه تحت فشار 40 MPa فشرده شدند.

افزودن MWCNT مسیرهای رسانای متعددی را ایجاد کرده که سبب افزایش رسانایی الکتریکی شده است. البته رسانایی الکتریکی نمونه 2 درصد MWCNT کمتر از نمونه $1/5$ درصد بوده که علت به الگومره شدن و توزیع غیریکنواخت MWCNT در کامپوزیت گزارش شده است. افزودن MWCNT سبب فصل مشترک‌های ناهمگون جدید و بزرگی شده که ایجاد اختلاف پتانسیل می‌کند. به عبارتی فصل مشترک یک مانع انرژی شده که حامل‌های پراورزی را گسترش داده در حالی که باعث ایجاد خلل برای عبور حامل‌های بار کم انرژی شده و آنها را پراکنده می‌کند. این عمل میانگین انرژی حامل‌های بار را افزایش داده که خود سبب بهبود ضریب سیبک می‌گردد. کاهش هدایت حرارتی نیز در نمونه‌های دارای MWCNT نسبت به نمونه بدون MWCNT مشاهده می‌شود. بهترین مقدار ZT حدود 0.4 در 470 کلوین برای نمونه $1/5$ درصد به دست آمد [۱۲].

از آنجایی که در ساخت دستگاه‌های ترموالکتریک به طور همزمان به هر دو ماده نوع N و P نیاز است لذا هدف از پژوهش حاضر سنتز همزمان هر دو ترکیب نوع N ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$) و نوع P ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$) با آلیاژسازی مکانیکی به منظور دستیابی به ذرات در ابعاد

نانومتری و بررسی تاثیر افزودن درصد های وزنی مختلف گرافن به $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ و $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ جهت بهبود خواص ترموالکتریک است. نمونه های بالک توسط پرس هیدرولیک ساخته خواهد شد تا مقادیری از تخلخل نیز به منظور کاهش هدایت حرارتی وجود داشته باشد.

۲- روش پژوهش

به منظور ساخت دو ترکیب $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ و $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ توسط آسیاکاری مکانیکی از پودر عناصر بیسموت، تلوریم، سلنیوم و آنتیموان محصول شرکت مرک آلمان طبق مشخصات گفته شده در جدول ۱ استفاده گردید. با توجه به نسبت های استوکیومتری ترکیب $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ و $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ مقادیر عناصر مورد نیاز وزن شده و به همراه گلوله های فولادی زنگ نزن با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵:۱ به مدت ۱۲ ساعت و سرعت چرخش ۲۷۰ rpm تحت اتمسفر گاز آرگون توسط دستگاه آسیای گلوله ای سیاره ای (PM2400/Iran) آسیاکاری شدند. سپس پودرها با درصد های وزنی مختلف گرافن (۰، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰) در اتانول به مدت ۳۰ دقیقه به منظور پراکندگی یکنواخت گرافن در پودر ترموالکتریک تحت اولتراسونیک قرار گرفت و پس از خشک شدن، نمونه ها به کمک پرس هیدرولیک تحت فشار حدود ۶۴ مگاپاسکال به مدت یک دقیقه و در دمای محیط به صورت بالک ساخته شد.

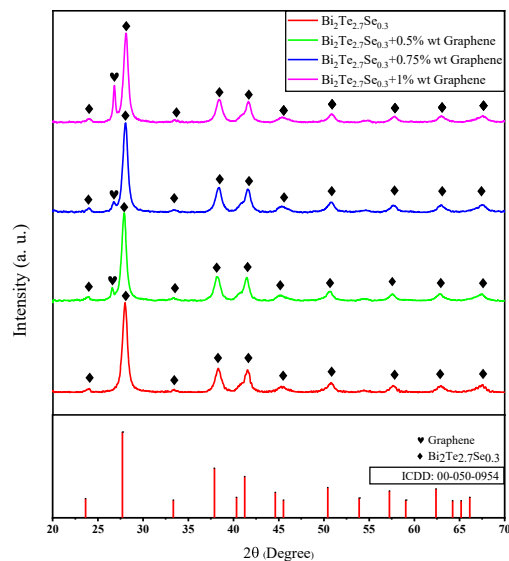
جدول ۱- مشخصات فیزیکی پودر های مصرفی

نام پودر	درصد خلوص (%)	چگالی (g/cm^3)	اندازه ذره (μm)
بیسموت	>۹۹.۰	۹.۷۸	>۱۵۰
تلوریم	>۹۹.۸	۶.۲۴	>۱۵۰
سلنیوم	>۹۹.۵	۴.۸۱	>۱۵۰
آنتیموان	>۹۹.۰	۶.۷	>۱۵۰

خصوصیات فازی پودر سنتز شده و نمونه های دارای درصد های مختلف گرافن پس از التراسونیک، توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل GNR-EXPLORER ساخت کشور ایتالیا و با امواج Cu-K α در زوایای 20° تا 70° مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور پرس از دستگاه پرس هیدرولیک با قطر سنبه ۶۰ mm استفاده شد. دستگاه ضریب سیبک ساخته شده در دانشگاه فردوسی مشهد به منظور اندازه گیری ضریب سیبک استفاده گردید. به منظور بررسی ضریب سیبک، نمونه درون کوره قرار داده شده و اندازه گیری دمایی توسط ترموکوپل های تعبیه شده در دو سمت نمونه انجام می شود. با اعمال جریان الکتریکی به دو طرف نمونه، اختلاف دمایی ایجاد شده که توسط ترمومترها نشان داده می شود و همزمان به کمک ولت متر اختلاف پتانسیل ناشی از اختلاف دما اندازه گیری می گردد. نسبت اختلاف پتانسیل به دست آمده به اختلاف دما، ضریب سیبک را نشان می دهد.

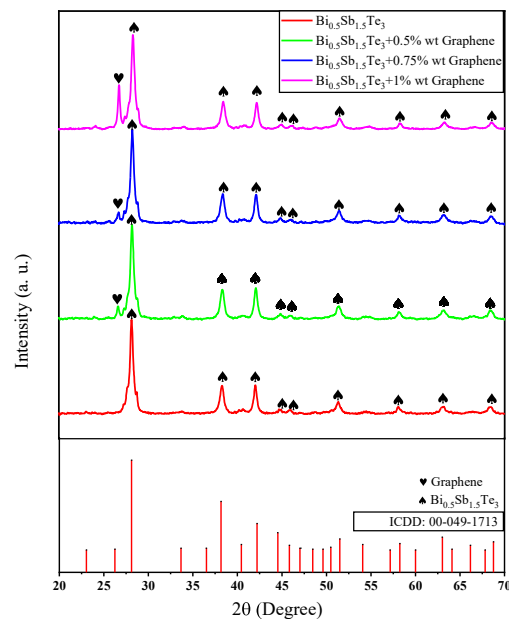
۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس فاز $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ پس از آسیاکاری مکانیکی و همچنین پس از توزیع گرافن با درصد های وزنی ۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ توسط حمام التراسونیک در زوایای 20° تا 70° نشان می دهد. آنالیز XRD شکل ۱ طبق کارت استاندارد ICDD=00-050-0954 وجود نمونه تک فاز $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ با ساختار کریستالی رمبوهدرال در گروه فضایی R-3m بدون هیچ ناخالصی قابل توجهی را نشان می دهد. الگوی پراش مربوط به نمونه های دارای گرافن نیز تغییری نسبت به نمونه بدون گرافن نداشته که نشان می دهد فرآیند اولتراسونیک در محلول اتانول، تغییری در ترکیب سنتز شده به وجود نمی آورد و تنها پیک مضعف در $2\theta=27^\circ$ متعلق به گرافن است. [۲۶]



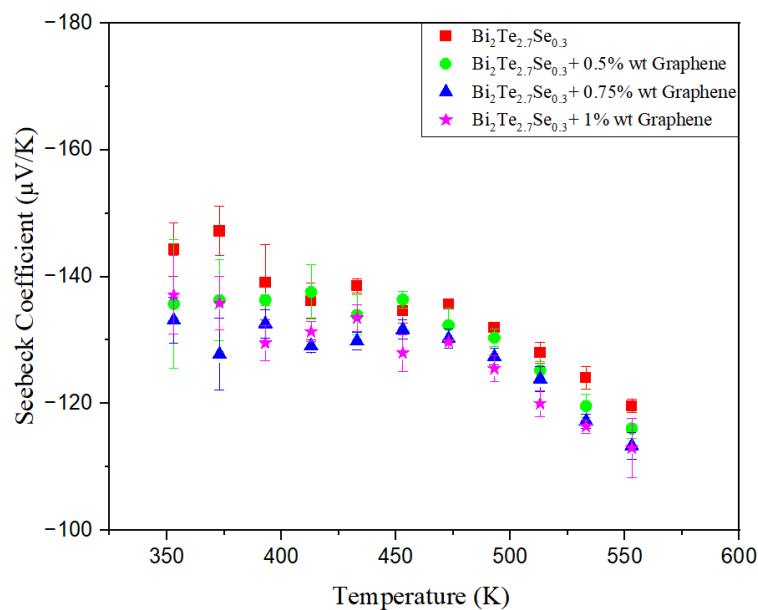
شکل ۱- طیف پراش پرتو X پودر $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ با درصدهای وزنی مختلف گرافن ۰، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس فاز $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ پس از آسیاکاری مکانیکی و همچنین پس از توزیع گرافن درصدهای وزنی ۰، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ توسط حمام التراسونیک در زوایای 20° تا 70° نشان می‌دهد. آنالیز XRD شکل ۲ طبق کارت استاندارد ICDD=00-049-1713 وجود نمونه تک فاز $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ با ساختار کریستالی رمبوهدرال در گروه فضایی R-3m بدون هیچ ناخالصی قابل توجهی را نشان می‌دهد. الگوی پراش مربوط به نمونه‌های دارای گرافن نیز تغییری نسبت به نمونه بدون گرافن نداشته که نشان می‌دهد فرآیند اولتراسونیک در محلول اتانول، تغییری در ترکیب سنتز شده به وجود نمی‌آورد و تنها پیک مضاعف در $2\theta=27^\circ$ متعلق به گرافن است. [۲۶]



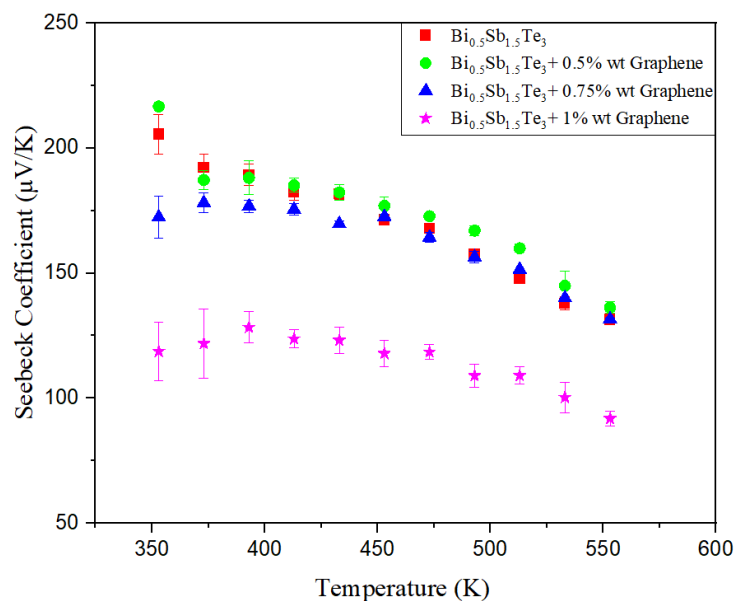
شکل ۲- طیف پراش پرتو X پودر $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ با درصدهای وزنی مختلف گرافن ۰، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱

طبق شکل ۳ در محدوده دمای آزمایش، ضرایب سیبک نمونه‌های $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}+x \text{ wt\% Graphene}$ ($x=0, 0.5, 0.75, 1$) همگی منفی هستند که ویژگی نیمه‌رسانای نوع N است. با افزایش محتوای گرافن، تمایل به کاهش مقادیر ضریب سیبک دیده می‌شود. افزایش غلظت حامل با افزودن گرافن دلیل مهمی است که ضرایب سیبک نمونه‌های دارای گرافن کمتر از نمونه $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ بدون گرافن است [۲۷]. لازم به ذکر است یک رابطه معکوس بین هدایت الکتریکی و ضریب سیبک وجود دارد [۷، ۲۷]. کامپوزیت‌های مبتنی بر گرافن می‌توانند از طرق مختلفی بر غلظت و تحرک حامل تأثیر بگذارند، از جمله وارد کردن حامل‌های بار اضافی به مواد و بهبود تحرک حامل با ارائه یک مسیر رسانا و در نتیجه بهبود رسانایی الکتریکی و در عین حال کاهش اختلاف پتانسیل که طبق معادله (۲-۱) کاهش مقادیر ضریب سیبک را در پی دارد [۸، ۲۸].



شکل ۳- ضریب سیبک نمونه $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ با درصد‌های وزنی مختلف گرافن ۰، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱

طبق شکل ۴ ضرایب سیبک نمونه‌های $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3+x \text{ wt\% Graphene}$ ($x=0, 0.5, 0.75, 1$) همگی مثبت هستند که ویژگی نیمه‌رسانای نوع P است. علاوه بر این، ضرایب سیبک نمونه‌های دارای ۰/۵ و ۰/۷۵ درصد وزنی گرافن در محدوده دمایی ۴۷۰ تا ۵۵۰ کلوین بیشتر از مقادیر سیبک نمونه $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ بدون گرافن است که این افزایش ضریب سیبک می‌تواند نتیجه اثر فیلتر انرژی باشد. به عبارتی فاز ثانویه به عنوان یک مانع بالقوه در فصل مشترک گرافن و ماده ترموالکتریک برای فیلتر کردن حامل‌های بار کم انرژی و عبور انتخابی حامل‌های پر انرژی عمل می‌کند و ضریب سیبک را بهبود می‌بخشد [۱۲، ۲۷]. این بهبود همچنین ممکن است به دلیل بهینه‌سازی ساختار نواری ماده و ایجاد تغییراتی در سطح فرمی باشد (سطح فرمی به بالاترین سطح انرژی گفته می‌شود که الکترون‌ها می‌توانند در دمای صفر کلوین آن را اشغال کنند). در نتیجه انتقال حامل‌های بار در دماهای بالا بهبود می‌یابد [۷، ۲۸]. همچنین بیشترین ضریب سیبک در نمونه با بیشترین مقدار گرافن به دست نمی‌آید که این موضوع نشان می‌دهد ضریب سیبک به طور یکنواخت با بیشتر شدن مقدار گرافن افزایش نمی‌یابد [۲۷]. بنابراین در بهترین حالت افزودن ۰/۵ درصد وزنی گرافن به ترکیب $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ موجب افزایش ضریب سیبک از مقدار $20.5/6 \mu\text{V/K}$ به مقدار $216/7 \mu\text{V/K}$ در دمای ۳۵۳ کلوین گردید.



شکل ۴- ضریب سبیک نمونه Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ با درصدهای وزنی مختلف گرافن ۰، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱

۴- نتیجه گیری

به عنوان نتیجه گیری می توان گفت ترکیبات Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ و Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} با روش آسیاکاری مکانیکی بدون ناخالصی سنتز شدند، ساخت قطعات بالک توسط پرس هیدرولیک با موفقیت انجام گردید و نتایج زیر حاصل شد:

۱- مقدار ضریب سبیک نمونه Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} بدون گرافن در محدوده دمایی ۳۵۰ تا ۵۵۰ کلوین بیشتر از مقادیر سبیک برای نمونه های دارای گرافن بود.

۲- افزودن ۰/۵ درصد وزنی گرافن به ترکیب Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ موجب افزایش ضریب سبیک از مقدار ۲۰۵/۶ μV/K به مقدار ۲۱۶/۷ μV/K در دمای ۳۵۳ کلوین گردید.

۳- همچنین وجود گرافن با درصد وزنی ۰/۵ و ۰/۷۵ ضرایب سبیک بالاتری را در محدوده دمایی ۴۷۰ تا ۵۵۰ کلوین نسبت به نمونه بدون گرافن نشان داد.

۵- مراجع

۱. Saberi, Y. and S.A. Sajjadi, *A comprehensive review on the effects of doping process on the thermoelectric properties of Bi₂Te₃ based alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2022. 904: p. 163918.
۲. Kim, S.-T., et al., *Enhanced thermoelectric composite performance from mesoporous carbon additives in a commercial Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ matrix*. Journal of Materials Science & Technology, 2021. 94: p. 175-182.
۳. Suh, D., et al., *Enhanced thermoelectric performance of Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃-expanded graphene composites by simultaneous modulation of electronic and thermal carrier transport*. Nano Energy, 2015. 13: p. 67-76.
۴. Sharief, P., et al., *Investigation of graphene dispersion on thermoelectric, magnetic, and mechanical properties of p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ alloys*. Materials Chemistry and Physics, 2021. 266: p. 124512.
۵. Mejia, N., et al., *An On-Site Thermoelectric Cooling Device for Cryotherapy and Control of Skin Blood Flow*. J Med Device, 2015. 9(4): p. 0445021-445026.
۶. Lee, H., *Thermoelectrics: design and materials*: ۲۰۱۶. Wiley.
۷. Ahmad, K., et al., *Enhanced thermoelectric performance of Bi₂Te₃ based graphene nanocomposites*. Applied Surface Science, 2019. 474: p. 2-8.
۸. Mulla, R., et al., *The role of graphene in new thermoelectric materials*. Energy Advances, 2023. ۲(۵): p. 606-614.
۹. Shang, H., et al., *Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃-based films for flexible thermoelectric devices*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. 8(8): p. 4552-4561.
۱۰. Zhang, P., et al., *Development and Applications of Thermoelectric Oxide Ceramics and Devices*. Energies, 2023. 16(11): p. 4475.
۱۱. An, T.-H., et al., *Composition-dependent charge transport and temperature-dependent density of state effective mass interpreted by temperature-normalized Pisarenko plot in Bi₂-xSbxTe₃ compounds*. APL Materials, ۲۰۱۶, ۴(۱۰).
۱۲. Ahmad, K. and Z. Almutairi, *Enhanced thermoelectric properties of bismuth telluride (Bi₂Te₃) and multiwall carbon nanotube (MWCNT) composites*. Materials Today Communications, 2023. 35: p. 106228.
۱۳. Rowe, D.M., *Thermoelectrics Handbook :Macro to Nano*. 2005: CRC Press.
۱۴. El-Makaty, F.M., K. Andre Mkhoyan, and K.M. Youssef, *The effects of structural integrity of graphene on the thermoelectric properties of the n-type bismuth-telluride alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. 876: p. ۱۶۰۱۹۸.
۱۵. Bharwdaj, A., et al., *Current Research and Future Prospective of Iron-Based Heusler Alloys as Thermoelectric Materials*. Nanotechnologies in Russia, 2019. 14(7): p. 281-289.
۱۶. Wang, Z.-L., et al., *Formation of Te-rich phase and its effect on microstructure and thermoelectric properties of hot-extruded Bi-Te-Se bulk materials*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. 684: p. 516-523.
۱۷. Jang, J., et al., *Development of p-type Bi₂-xSbxTe₃ thermoelectric materials for power generation application exploiting synergetic effect of Sb alloying and repress process*. Applied Surface Science, 2020. 508: p. 145236.
۱۸. Shi, T.-f., et al., *Recent advances of electrodeposition of Bi₂Te₃ and its thermoelectric applications in miniaturized power generation and cooling*. International Materials Reviews, 2023. 68(5): p. 521-555.
۱۹. Kim, H.-S., et al., *High thermoelectric performance in (Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ due to band convergence and improved by carrier concentration control*. Materials Today, 2017. 20(8): p. 452-۴۵۹.
۲۰. Witting, I.T., et al., *The Thermoelectric Properties of n-Type Bismuth Telluride: Bismuth Selenide Alloys Bi(2)Te(3-x) Se (x)*. Research (Wash D C), 2020. 2020: p. 4361703.
۲۱. Zhu, T., et al., *New Insights into Intrinsic Point Defects in V₂VI₃ Thermoelectric Materials*. Advanced Science, 2016. 3(7): p. 1600004.
۲۲. Sootsman, J.R., D.Y. Chung, and M.G. Kanatzidis, *New and Old Concepts in Thermoelectric Materials*. Angewandte Chemie International Edition, 2009. 48(46): p. 8616-8639.



- ۲۳ Zhang, Q., et al., *Tuning Optimum Temperature Range of Bi₂Te₃-Based Thermoelectric Materials by Defect Engineering*. Chemistry – An Asian Journal, 2020. 15(18): p. 2775-2792.
- ۲۴ Fang, T., et al., *Complex Band Structures and Lattice Dynamics of Bi₂Te₃-Based Compounds and Solid Solutions*. Advanced Functional Materials, 2019. 29(28): p. 1900677.
- ۲۵ Chen, J., et al., *Structural modifications and non-monotonic carrier concentration in Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7} by reversible electrochemical lithium reactions*. Acta Materialia, 2013. 61(6): p. 1508-1517.
- ۲۶ Wang, X. and L. Zhang, *Green and facile production of high-quality graphene from graphite by the combination of hydroxyl radicals and electrical exfoliation in different electrolyte systems*. RSC Advances, 2019. 9(7): p. 3693-3703.
- ۲۷ Liu, X., et al., *Excellent dispersion effects of carbon nanodots on the thermoelectric properties of Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} with excessive Te*. Journal of Alloys and Compounds, 2022. 899: p. 163296.
- ۲۸ Ma, Z., et al., *Review of experimental approaches for improving zT of thermoelectric materials*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021. 121: p. 105303.