

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان
دانشکده فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک (گرایش حالت جامد)

لایه‌نشانی و مطالعه خواص الکتریکی، ترموالکتریکی و ساختاری سیستم
لایه نازک دوتایی نانو ساختار $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با ناخالصی بیسموت به روش
اسپری پایرولیز

توسط:

نگار خادمی

استاد راهنما:

دکتر محمد مهدی باقری محقق

شهریور ماه ۱۳۸۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک (گرایش حالت جامد)

لایه‌نشانی و مطالعه خواص الکتریکی، ترموالکتریکی و ساختاری سیستم
لایه‌نازک دوتایی نانو ساختار $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با ناخالصی بیسموت به روش

اسپری پایرولیز

توسط:

نگار خادمی

استاد راهنما:

دکتر محمد مهدی باقری محقق

شهریور ماه ۱۳۸۹

به نام خدا

لایه‌نشانی و مطالعه خواص الکتریکی، ترموالکتریکی و ساختاری سیستم لایه‌نازک
دوتایی نانو ساختار $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با ناخالصی بیسموت به روش اسپری پیرولیزیز

به وسیله‌ی:

نگار خادمی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

فیزیک (گرایش حالت جامد)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تأیید شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر محمد مهدی باقری محقق، استادیار دانشکده فیزیک، (استاد راهنما)

دکتر رشید ولی، دانشیار دانشکده فیزیک (استاد داور)

دکتر حسین عشقی، دانشیار دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود (استاد داور)

دکتر حسین چراغچی، استادیار دانشکده فیزیک (نماینده تحصیلات تکمیلی)

شهریور ماه ۱۳۸۹

تقدیم به حامیان زندگی‌ام
به پاس عظیم و انسانی‌شان از کلمه ایثار و
از خودگذشتگی
به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش
وجودشان که در این سردترین روزگاران، بهترین
پشتیبان است
به پاس قلبهای بزرگشان که فریادرس است و
سرگردانی و ترس در پناهِشان به شجاعت می‌-
گراید
و به پاس محبت‌های بی‌دریغشان که هرگز
فروکش نمی‌کند
تقدیم به پدر و مادر عزیزم

تشکر و قدردانی

اکنون که دوره‌ای دیگر از تحصیل را پشت سر می‌گذارم خداوند متعال را
بخاطر لطف و عنایت بی‌دریغش شاکرم که مرا یاری کرد تا در

برابر مشکلات و سختی‌ها مقاومت کرده و چه بسا بسیاری از آنها را برای من هموار نمود تا بدین مرحله رسیدم.

در این راستا دلسوزی، فداکاری و راهنمایی‌های عزیزانی دخیل بود که بی‌شک بدون حضور ایشان نمی‌توانستم این مسیر را طی کنم و در این جا لازم می‌دانم از زحمات آنها تشکر نمایم.

از خانواده عزیزم به خصوص پدر و مادرم و همسر که در تمام مراحل تحصیل، همواره مشوق، راهنما و حامی من بودند و زحمات فراوانی برای من کشیدند از صمیم قلب تشکر و قدردانی می‌کنم و بر دستانشان بوسه می‌زنم. از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر محققى بخاطر رهنمودهای استادانه و صبر و حوصله فراوان در پاسخ به سوالات و نیز درک شرایط حقیر در طول این تحقیق نهایت قدردانی و تشکر را دارم و بخاطر نواقصی و بی‌دقتی‌هایی که در طول کار داشتم عذرخواهی می‌نمایم.

از دوستان و همکارانم در آزمایشگاه به خصوص آقای حسن عظیمی، سرکار خانم مریم حسن‌زاده و آقای دریانی به‌خاطر تمام لطف‌ها و محبت‌هایشان و همچنین به‌خاطر مطالب و نکاتی که بی‌منت به من آموختند، سپاسگزاری می‌نمایم.

در نهایت از هیئت محترم داوران که زحمت نقد و بررسی این پایان‌نامه را کشیدند کمال تشکر و قدردانی را می‌کنم.

چکیده

لایه‌نشانی و مطالعه خواص الکتریکی، ترموالکتریکی و ساختاری سیستم لایه نازک دوتایی نانوساختار $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با ناخالصی بیسموت به روش اسپری پایرولیزیز

به وسیله‌ی:

نگار خادمی

در این تحقیق، لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{-Bi}$ و $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ به روش اسپری پایرولیزیز بر روی بسترهای شیشه‌ای تهیه شده است. برای تهیه محلول اولیه از کلرید قلع ۵ آبه، آب و اتانول (۱:۱:۱) استفاده شد و تاثیر تراکم ناخالصی آهن و تغییرات تراکم بیسموت بر روی خواص ساختاری، الکتریکی، ترموالکتریکی، اپتیکی و فوتورسانایی این لایه‌ها بررسی شد. سیستم لایه نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ از ترکیب کلرید قلع (۰/۱ مول) و درصدهای مختلف ناخالصی بیسموت (۰-۵-۱۰-۱۵-۲۰-۳۰٪)، و لایه‌های $\text{SnO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ نیز برای نسبت اتمی $[\text{Fe}/\text{Sn}]=0/08$ و مقادیر مختلف ناخالصی بیسموت (۰-۵-۱۰-۱۵-۲۰-۳۰٪) $[\text{Bi}/\text{Sn}]$ تهیه شدند. خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه‌ها با استفاده از اندازه‌گیری‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی UV-Vis، آزمایش‌های اثر سیبک و اثر هال مطالعه شد. نتایج بدست آمده برای لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ نشان می‌دهد که در تراکم پایین بیسموت، در طیف‌های XRD فاز SnO_2 مشاهده می‌شود. ولی در مقادیر بالاتر، فازهای ترکیبی Sn-Bi-O نیز قابل مشاهده است. شفافیت اپتیکی این لایه‌ها، با افزایش نسبت ناخالصی بیسموت ابتدا رفتار نوسانی و سپس کاهش می‌یابد. نتایج آزمایش هال و سیبک نشان می‌دهد که رسانش حامل‌ها نوع-n می‌باشد. با افزایش مقادیر ناخالصی بیسموت، سیستم لایه نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ خواص فوتورسانایی قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد.

بررسی‌های انجام شده در لایه‌های $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ نشان می‌دهد که با افزایش ناخالصی بیسموت فازهای ترکیبی Sn-Fe-Bi-O نیز مشاهده می‌شود. شفافیت این لایه‌ها با افزایش ناخالصی، کاهش می‌یابد. نتایج آزمایش هال و سیبک نشان می‌دهد که رسانش حامل‌ها در اغلب لایه‌های $\text{SnO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3$ آلاینده شده با بیسموت نوع-n می‌باشند. برای این لایه‌ها گاف نواری ۳/۵ eV و چگالی حامل‌ها از مرتبه 10^{15} - 10^{19} cm^{-3} بدست آمد. در (۰/۵۰٪) $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ خواص نوررسانایی (کاهش مقاومت الکتریکی) افزایش قابل توجهی را نشان می‌دهد. هم‌چنین بهترین خاصیت ترموالکتریکی در تراکم ناخالصی (۰/۵٪) $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ بدست آمده است.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: معرفی مواد و فیزیک نیمرساناهای ترموالکتریک.....	۱
۱-۱- مقدمه.....	۱
۱-۱-۱- اثر سیبک.....	۲
۱-۱-۲- اثر پلتیه.....	۳
۱-۱-۳- اثر تامسون.....	۳
۱-۱-۴- روابط تامسون.....	۴
۱-۱-۵- پارامتر بدون بعد ZT.....	۴
۱-۱-۶- زوج‌های TE.....	۵
۱-۱-۷- مدل‌های ترموالکتریکی.....	۶
۲-۱- فیزیک و خواص ترموالکتریکی فلزات و نیمرساناها.....	۷
۳-۱- بررسی مواد ترموالکتریکی جدید.....	۸
۱-۳-۱- رسانندگی گرمایی کمینه.....	۹
۴-۱- دسته‌بندی مواد ترموالکتریک.....	۱۰
۱-۴-۱- مواد ترموالکتریکی کپه‌ای.....	۱۱
۱-۱-۴-۱- اسکوتری‌دایت‌ها.....	۱۲
۱-۴-۱-۲- کلتریت‌ها.....	۱۴
۱-۲-۱-۴-۱- کلتریت نوع I.....	۱۴
۲-۲-۱-۴-۱- کلتریت نوع II.....	۱۵
۳-۱-۴-۱- آلیاژها.....	۱۵
۱-۳-۱-۴-۱- آلیاژهای هاف-هیوزلر.....	۱۵
۲-۳-۱-۴-۱- آلیاژهای β - Zn_4Sb_3	۱۶
۴-۱-۴-۱- کلکوجناپدها.....	۱۷

۱۸CsBi ₄ Te ₆ - ۱-۴-۱-۴-۱
۱۹Tl ₂ SnTe ₅ و Tl ₉ BiTe ₆ - ۲-۴-۱-۴-۱
۲۰AgPb _m SbTe _{m+2} - ۳-۴-۱-۴-۱
۲۱ ابرشبکه‌ها - ۲-۴-۱
۲۱ ابرشبکه‌های گروه ۵-۶ - ۱-۲-۴-۱
۲۲ ابرشبکه‌های گروه ۴-۶ - ۲-۲-۴-۱
۲۳ سیستم‌های ابرشبکه‌ای دیگر - ۳-۲-۴-۱
۲۳ نانوساختارهای یک بعدی - ۳-۴-۱
۲۴ نانوتیوپ‌های کربن - ۱-۳-۴-۱
۲۵ MoS ₂ نانوتیوپ‌های - ۲-۳-۴-۱
۲۶ WS ₂ نانو تیوپ‌های - ۳-۳-۴-۱
۲۶ TiS ₂ نانوتیوپ‌های - ۴-۳-۴-۱
۲۷ Bi ₂ Te ₃ نانو ساختارهای - ۵-۳-۴-۱
۲۸ PbTe نانو ساختارهای - ۶-۳-۴-۱
۲۹ اکسیدهای پیچیده - ۴-۴-۱
۲۹ نوع P (اکسیدهای کبالت) - ۱-۴-۴-۱
۳۰ نوع n (SrTiO ₂ با ناخالصی نوع n) - ۲-۴-۴-۱
۳۱ SnO ₂ -Fe ₂ O ₃ اکسید ترکیبی لایه نازک - ۲-۴-۴-۱
۳۳	فصل دوم: مروری بر خواص فیزیکی نیمرساناهای ترموالکتریک
۳۳ ۱-۲- ساختار اسکوتری دایت CoSb ₃ و Fe:CoSb ₃
۳۳ ۱-۱-۲- ساختار اسکوتری دایت CoSb ₃
۳۸ ۲-۱-۲- ساختار اسکوتری دایت CoSb ₃ با ناخالصی Fe
۴۰ ۲-۲- ساختار کلتریت Si، Sr ₈ Ga _x Si _{46-x}
۴۳ ۳-۲- ساختار آلیاژ زینک-آنتیموان Zn ₄ Sb ₃
۴۹ ۴-۲- ساختار ترکیبی کلکوجناید سرب
۵۳ ۵-۲- نانو ساختار یک بعدی تلورید بیسموت Bi ₂ Te ₃
۵۶ ۶-۲- ساختار نانوتیوپ کربنی
۶۰ ۷-۲- ساختار نانومیله‌های سولفید بیسموت Bi ₂ S ₃
۶۳ ۸-۲- نانو ساختار اکسید قلع با ناخالصی Fe
	فصل سوم: کارهای آزمایشگاهی : بخش اول: تهیه محلول‌های شیمیایی و ساخت لایه‌های نازک
۶۹ نیمرسانای SnO ₂ :Bi و SnO ₂ -Fe ₂ O ₃ :Bi به روش اسپری پایرولیز
۶۹ ۱-۳- مقدمه

- ۷۰-۲-۳ معرفی روش اسپری پایرولیزیز.....
- ۷۱-۳-۳ فرآیند تهیه لایه‌ها و شرایط لایه نشانی.....
- ۷۴-۳-۳-۱ شرایط تهیه لایه‌های نازک دوتایی $\text{SnO}_2:\text{Bi}$
- ۷۴-۳-۳-۱-۱ تهیه محلول پایه.....
- ۷۵-۳-۳-۲ تهیه محلول نهایی (کلرید قلع- نیترات بیسموت).....
- ۷۶-۳-۳-۲ شرایط تهیه لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ آلاینده شده با بیسموت (Bi).....

فصل چهارم: کارهای آزمایشگاهی : بخش دوم: مشخصه‌یابی و مطالعه خواص لایه‌های نازک

- ۷۸-۳-۳-۲ مشخصه‌یابی و $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Bi}$ و $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ نیمرسانای.....
- ۷۸-۴-۱ مقدمه.....
- ۷۹-۴-۲ معرفی روش‌های مشخصه‌یابی.....
- ۷۹-۴-۲-۱ مشخصه‌یابی خواص ساختاری.....
- ۸۰-۴-۲-۲ مشخصه‌یابی خواص سطحی.....
- ۸۱-۴-۲-۳ مشخصه‌یابی خواص الکتریکی.....
- ۸۳-۴-۲-۴ مشخصه‌یابی خواص ترموالکتریکی.....
- ۸۴-۴-۲-۵ مشخصه‌یابی خواص اپتیکی.....
- ۸۶-۴-۲-۶ مشخصه‌یابی خواص فوتورسانایی.....
- ۸۸-۴-۳-۳ مشخصه‌یابی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ و $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Bi}$
- ۸۸-۴-۳-۱ خواص ساختاری.....
- ۸۸-۴-۳-۱-۱ خواص ساختاری لایه‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$
- ۹۲-۴-۳-۲ خواص ساختاری لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Bi}$
- ۹۶-۴-۳-۲ خواص سطحی.....
- ۹۶-۴-۳-۱ ساختار میکروسکوپی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$
- ۹۷-۴-۳-۲ ساختار میکروسکوپی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Bi}$
- ۹۸-۴-۳-۳ خواص الکتریکی.....
- ۹۸-۴-۳-۱ خواص الکتریکی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$
- ۱۰۰-۴-۳-۳ خواص الکتریکی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Bi}$
- ۱۰۳-۴-۳-۴ خواص ترموالکتریکی.....
- ۱۰۳-۴-۳-۱ خواص ترموالکتریکی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$
- ۱۰۶-۴-۳-۲ خواص ترموالکتریکی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Bi}$
- ۱۱۱-۴-۳-۵ خواص اپتیکی.....
- ۱۱۱-۴-۳-۱ خواص اپتیکی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$
- ۱۱۴-۴-۳-۲ خواص اپتیکی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Bi}$

۱۱۸.....	۴-۳-۶- خواص فوتورسانایی.....
۱۱۹.....	۴-۳-۶-۱- خواص فوتورسانایی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$
۱۲۰.....	۴-۳-۵-۲- خواص فوتورسانایی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Bi}$
۱۲۳.....	فصل پنجم: نتیجه‌گیری نهایی و پیشنهادات.....
۱۲۳.....	۵-۱- مقدمه.....
۱۲۴.....	۵-۲- جمع‌بندی از خواص فیزیکی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ و $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Bi}$
۱۲۴.....	۵-۲-۱- جمع‌بندی از خواص الکتریکی و ترموالکتریکی.....
۱۲۶.....	۵-۲-۲- جمع‌بندی از خواص ساختاری.....
۱۲۷.....	۵-۲-۳- جمع‌بندی از خواص اپتیکی و فوتورسانشی.....
۱۲۹.....	۵-۳- پیشنهادات.....
۱۳۱.....	مراجع:

فهرست جدول‌ها

عنوان و شماره	صفحه
جدول ۱-۲: پارامترهای الکتریکی و اپتیکی لایه‌های نازک PbS، PbSe، PbTe و PbS.....	۵۱
جدول ۲-۲: پارامترهای ساختاری لایه‌های نازک PbS، PbSe، PbTe و PbS.....	۵۲
جدول ۲-۳: پارامترهای لایه‌نشانی برای تهیه لایه‌های SnO ₂ :Fe.....	۶۳
جدول ۲-۴: اندازه‌گیری‌های الکتریکی و ترموالکتریکی برای لایه‌های SnO ₂ آلائیده شده با آهن.....	۶۶
جدول ۱-۳: غلظت مولی و مقدار گرم بیسموت مورد استفاده برای تهیه محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف.....	۷۵
جدول ۲-۳: پارامترهای لایه‌نشانی برای تهیه نمونه.....	۷۶
جدول ۳-۳: مقدار گرم نیترات بیسموت در محلول، برای لایه‌های مختلف SnO ₂ -Fe ₂ O ₃ :Bi.....	۷۷
جدول ۱-۴: پارامترهای XRD لایه‌های نازک SnO ₂ -Fe ₂ O ₃ :Bi و SnO ₂ :Bi برای جهت (۲۱۱).....	۹۵
جدول ۲-۴: اندازه متوسط دانه‌های SnO ₂ :Bi.....	۹۸
جدول ۳-۴: مقاومت سطحی و ضخامت لایه‌های نازک SnO ₂ :Bi.....	۹۸
جدول ۴-۴: نتایج اندازه‌گیری اثر هال برای لایه‌های نازک SnO ₂ :Bi.....	۹۹
جدول ۴-۵: مقاومت سطحی و ضخامت لایه‌های نازک SnO ₂ -Fe ₂ O ₃ :Bi.....	۱۰۱
جدول ۴-۶: نتایج اندازه‌گیری‌های اثر هال برای لایه‌های SnO ₂ :Fe ₂ O ₃ :Bi.....	۱۰۳
جدول ۴-۷: ضریب سیبک لایه‌های نازک SnO ₂ :Bi در ۴۰۰K.....	۱۰۵
جدول ۴-۸: مقادیر ضریب سیبک و نوع حامل برای لایه‌های SnO ₂ -Fe ₂ O ₃ :Bi در ۴۰۰K.....	۱۰۹
جدول ۴-۹: مقادیر گاف نواری لایه‌های نازک SnO ₂ :Bi.....	۱۱۳
جدول ۴-۱۰: مقادیر گاف نواری لایه‌های نازک SnO ₂ -Fe ₂ O ₃ :Bi.....	۱۱۶
جدول ۴-۱۱: درصد تغییرات مقاومت سطحی با تابش نور در لایه‌های SnO ₂ :Bi در (t=۳۶۰ ثانیه).....	۱۲۰

جدول ۴-۱۲: درصد تغییرات مقاومت سطحی با تابش نور در لایه‌های $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ در ($t=360$ ثانیه). ۱۲۲
 جدول ۵-۱: اندازه اتمی عناصر Sn, Fe, Bi..... ۱۲۷
 جدول ۵-۲: بهترین نمونه‌ها در بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ و $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ ۱۲۹

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: سامانه مربوط به آزمایش سیبک.....	۲
شکل ۲-۱: سامانه مربوط به آزمایش پلتیه.....	۳
شکل ۳-۱: طرح ساده از یک زوج TE.....	۵
شکل ۴-۱: طرحی شماتیک از یک سیستم ترموالکتریک ساده.....	۶
شکل ۵-۱: ساختار کریستالی Bi_2Te_3	۱۱
شکل ۶-۱: ساختار کریستالی اسکوتری‌دایت‌ها.....	۱۳
شکل ۷-۱: ساختار کلتریت نوع I.....	۱۴
شکل ۸-۱: ساختار کلتریت نوع II.....	۱۵
شکل ۹-۱: سلول واحد TiNiSn	۱۶
شکل ۱۰-۱: ساختار CsBi_4Te_6	۱۸
شکل ۱۱-۱: ساختار Tl_9BiTe_6	۱۹
شکل ۱۲-۱: ساختار Tl_2SnTe_5	۲۰
شکل ۱۳-۱: نمودار تغییرات رسانندگی گرمایی Tl_2SnTe_5 بر حسب دما.....	۲۰
شکل ۱۴-۱: ابرشبکه‌های $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$	۲۲
شکل ۱۵-۱: ساختارهای نقاط کوانتومی سیستم PbTe/PbSeTe	۲۳
شکل ۱۶-۱: ساختار نانوتیوپ‌های کربن: (a) نانوتیوپ تک دیواره و (b) نانوتیوپ چند دیواره.....	۲۴
شکل ۱۷-۱: ضریب سیبک دماهای مختلف برای SWNTs در حضور اکسیژن و خلا.....	۲۵
شکل ۱۸-۱: ساختار کریستالی TiS_2	۲۷

- شکل ۱-۱۹: اسکن الکترونی $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Te}_x$ ۲۸
- شکل ۱-۲۰: ساختار کریستالی اکسیدهای بر پایه CoO_2 ۲۹
- شکل ۱-۲۱: بستگی دمایی مقاومت ویژه، ضریب سیبک و رسانندگی گرمایی سه تا از اکسیدهای کبالت ۳۰
- شکل ۱-۲۲: تغییرات ZT بر حسب دما برای STO با ناخالصی La و Nb ۳۲
- شکل ۱-۲۳: نمودار تغییرات سیبک بر حسب دما برای لایه‌های مختلف $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ ۳۲
- شکل ۲-۱: پراش پرتو x (XRD) پودرهای CoSb_3 تهیه شده به روش سلووترمال در دمای مختلف و به مدت ۲۴ ساعت ۳۵
- شکل ۲-۲: طرح پراش پرتو x (XRD) نمونه‌های E250-24, E250-48, E250-72 که در دمای 250°C به ترتیب به مدت ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت و نمونه بالک HP500 تهیه شدند ۳۶
- شکل ۲-۳: تصویر FESEM پودرهای CoSb_3 : (a) E250-72 و (b) نمونه HP500 ۳۷
- شکل ۲-۴: بستگی دمایی رسانندگی الکتریکی و ضریب سیبک نمونه تحت گرما HP500 ۳۸
- شکل ۲-۵: تغییرات خواص الکترونی $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ با ناخالصی آهن: (a) ضریب هال، (b) چگالی حامل و (c) تحرک حامل ۳۹
- شکل ۲-۶: تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی CoSb_3 با ناخالصی آهن بر حسب چگالی حامل ۴۰
- شکل ۲-۷: تغییرات ضریب سیبک CoSb_3 با ناخالصی آهن بر حسب چگالی حامل ۴۰
- شکل ۲-۸: طرح پراش پرتو X، ARC-Gax، X (۰، ۵، ۱۰، ۱۶، ۲۰) و پراش $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ ۴۲
- شکل ۲-۹: میکروگراف الکترونی ARC-Ga16. تصویر در b بزرگنمایی ۱۰ برابری ناحیه مشخص شده با مربع سفید در a است ۴۲
- شکل ۲-۱۰: مقاومت ویژه الکتریکی $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ بر حسب دما ۴۳
- شکل ۲-۱۱: پراش پرتو X محصول بدست آمده به روش شیمیایی در THF ۴۵
- شکل ۲-۱۲: پراش پرتو X محصول بدست آمده به روش شیمیایی به واسطه DMSO + THF ۴۵
- شکل ۲-۱۳: آنالیز EDS و توزیع شیمیایی داخلی Zn و پوسته Sb: (a) نمودار توزیع درصد اتمی Zn و Sb، (b) میکروساختار و اسکن ED ذرات از هسته به پوسته ۴۶
- شکل ۲-۱۴: طیف‌سنجی رامان (a) ساختار پوسته (b) فاز Zn_4Sb_3 ذرات ۴۷
- شکل ۲-۱۵: الگوی پراش پرتو X محصول بدست آمده از یک آمپول کوارتز برای ۶ ساعت در دمای 300°C ۴۷
- شکل ۲-۱۶: عکس‌های SEM پودرهای سنتز شده ۴۸
- شکل ۲-۱۷: عکس‌های TEM مشاهده شده از پودر ۴۸
- شکل ۲-۱۸: وابستگی دمایی ضریب سیبک مشاهده شده از پودر ۴۹
- شکل ۲-۱۹: تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج برای لایه‌های PbS ، PbSe ، PbTe ۵۰
- شکل ۲-۲۰: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای تعیین گاف نواری لایه‌های PbS ، PbSe ، PbTe ۵۰
- شکل ۲-۲۱: طرح‌های XRD لایه‌های PbS و PbSe ، PbTe ۵۲

- شکل ۲-۲۲: الگوی پراش پرتو x نمونه‌های Bi_2Te_3 تهیه شده (a) بدون ماده فعال‌سازی (b) با SDBS (c) با PVP..... ۵۴
- شکل ۲-۲۳: عکس SEM، Bi_2Te_3 تهیه شده در غیاب ماده فعال‌سازی..... ۵۴
- شکل ۲-۲۴: عکس SEM، Bi_2Te_3 تهیه شده با SDBS در دماهای (a) ۳۷۳ k، (b) ۳۵۳ k..... ۵۵
- شکل ۲-۲۵: طرح شماتیک از حالت شکل‌گیری (a) نانوسیم، (b) نانوتیوپ، (c) نانوپولک و (d) گل مانند..... ۵۶
- شکل ۲-۲۶: عکس TEM، Bi_2Te_3 تهیه شده با SDBS در دماهای (a) نانوتیوپ، (b) نانوسیم..... ۵۶
- شکل ۲-۲۷: طرح پراش XRD نانوتیوپ کربن..... ۵۸
- شکل ۲-۲۸: (a) عکس TEM تعدادی از نانوتیوپ‌ها با انتهای بسته، (b) عکس TEM نانوتیوپ تک دیواره، (c) الگوی SAED که از مرکز نانوتیوپ در (b) گرفته شده است و (d) عکس TEM یک نانوتیوپ با دو انتهای بسته و ذرات کاتالیزور در نوک تیز نانوتیوپ..... ۵۸
- شکل ۲-۲۹: طیف EDX ذرات کاتالیزور کپسوله شده در نوک‌های تیز نانوتیوپ کربن..... ۵۹
- شکل ۲-۳۰: عکس HRTEM نانوتیوپ‌ها که ساختمان آن مرکب از لایه‌های گرافنی است..... ۵۹
- شکل ۲-۳۱: طیف رامان نانوتیوپ کربن که دو پیک قوی در ۱۵۸۷ و 1346 cm^{-1} را نشان می‌دهد..... ۶۰
- شکل ۲-۳۲: (a) عکس SEM لایه‌های Bi_2S_3 و تصویر کوچک، عکس از قسمت مرکزی آن است، (b) تصویر TEM نانومیله‌های Bi_2S_3 و تصویر کوچک طرح ED آن است..... ۶۱
- شکل ۲-۳۳: بستگی دمایی چگالی حامل‌ها (\square) و تحرک حامل‌ها (\bullet) برای لایه‌های Bi_2S_3 ۶۱
- شکل ۲-۳۴: بستگی دمایی مقاومت ρ (\square) و ضریب S (\bullet) و فاکتور توان (\blacktriangle)، در لایه‌های Bi_2S_3 ۶۲
- شکل ۲-۳۵: پراش پرتو X از لایه‌های $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ ، (a) لایه بدون ناخالصی، (b) $\text{SnO}_2:\text{Fe}(7.8\%)$ ، (c) $\text{SnO}_2:\text{Fe}(23.6\%)$ ، (d) $\text{SnO}_2:\text{Fe}(39.6\%)$ ۶۴
- شکل ۲-۳۶: تغییرات اندازه میانگین دانه‌ها با مقادیر مختلف ناخالصی آهن در جهت‌های بلوری مختلف (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)..... ۶۵
- شکل ۲-۳۷: تصاویر SEM از لایه‌های $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ ، (a) لایه بدون ناخالصی، (b) $\text{SnO}_2:\text{Fe}(7.8\%)$ ، (c) $\text{SnO}_2:\text{Fe}(23.6\%)$ ، (d) $\text{SnO}_2:\text{Fe}(39.6\%)$ ۶۵
- شکل ۲-۳۸: نمودار تغییرات ضریب سیبک بر حسب دما برای لایه‌های مختلف $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ ۶۶
- شکل ۲-۳۹: نمودار تغییرات ولتاژ ترموالکتریک با اختلاف دما برای لایه‌های مختلف $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ ۶۷
- شکل ۲-۴۰: نمودار مقایسه‌ای گاف انرژی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ ۶۷
- شکل ۲-۴۱: شفافیت اپتیکی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ ۶۸
- شکل ۳-۱: طرح ساده‌ای از دستگاه اسپری پایرولیز و قسمت‌های مختلف آن..... ۷۳
- شکل ۳-۲: دستگاه اسپری مورد استفاده در این پروژه برای تهیه لایه‌ها..... ۷۳
- شکل ۳-۳: تصویر دستگاه تبخیر حرارتی در خلاء برای الکتروگذاری لایه‌ها..... ۷۴
- شکل ۳-۴: طرح ساده‌ای از نازل شیشه‌ای دستگاه اسپری پایرولیز..... ۷۶
- شکل ۴-۱: دستگاه پراش پرتو-یکس (XRD) مدل ADVANCE- BRUKER D8 دانشگاه دامغان..... ۸۰

- شکل ۴-۲: دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips XL-30..... ۸۱
- شکل ۴-۳: اندازه‌گیری مقاومت سطحی لایه‌ها به روش پروب دو- نقطه‌ای ۸۲
- شکل ۴-۴: سامانه اندازه‌گیری ولتاژ هال و تعیین نوع حامل‌ها..... ۸۳
- شکل ۴-۵: طرح مدار اندازه‌گیری آزمایش اثر هال. علامت بارها در دو طرف لبه بالا و پایین لایه با فرض مثبت بودن علامت حامل‌های بار اکثریت در نظر گرفته شده است..... ۸۳
- شکل ۴-۶: سامانه اندازه‌گیری ولتاژ ترموالکتریک با تغییرات دما (اثر سیبک)..... ۸۴
- شکل ۴-۷: دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis مدل 4802 UNICO..... ۸۵
- شکل ۴-۸: فروپاشی حامل‌های گسیل شده نوری. الف) نمونه نوع n تحت تابش روشنایی ثابت. ب) فروپاشی حامل‌های اقلیت (حفره‌ها) با زمان. ج) آرایش نموداری برای اندازه‌گیری طول عمر حامل اقلیت..... ۸۷
- شکل ۴-۹: سامانه اندازه‌گیری تغییرات مقاومت سطحی بر حسب مدت زمان نوردهی ۸۸
- شکل ۴-۱۰: طیف‌های XRD لایه‌های نازک SnO₂:Bi با تراکم مختلف ناخالصی Bi تا ۱۰٪..... ۸۹
- شکل ۴-۱۱: طیف‌های XRD لایه‌های نازک SnO₂:Bi با تراکم مختلف ناخالصی Bi بالای ۱۰٪..... ۹۰
- شکل ۴-۱۲: مقایسه طیف‌های XRD لایه‌های نازک SnO₂:Bi..... ۹۱
- شکل ۴-۱۳: طیف‌های XRD لایه‌های نازک SnO₂-Fe₂O₃ با تراکم مختلف ناخالصی Bi تا ۸٪..... ۹۲
- شکل ۴-۱۴: طیف‌های XRD لایه‌های نازک SnO₂-Fe₂O₃ با تراکم مختلف ناخالصی Bi بالای ۸٪..... ۹۳
- شکل ۴-۱۵: نمودار مقایسه‌ای طیف‌های XRD لایه‌های نازک SnO₂-Fe₂O₃ با تراکم مختلف ناخالصی Bi..... ۹۴
- شکل ۴-۱۶: تصاویر SEM لایه‌های نازک SnO₂: Bi..... ۹۶
- شکل ۴-۱۷: تصاویر SEM لایه‌های نازک SnO₂-Fe₂O₃: Bi..... ۹۷
- شکل ۴-۱۸: تغییرات مقاومت سطحی لایه‌های نازک SnO₂:Bi..... ۹۸
- شکل ۴-۱۹: تغییرات چگالی حامل‌های لایه‌های نازک SnO₂:Bi..... ۱۰۰
- شکل ۴-۲۰: مقایسه تغییرات چگالی حامل‌ها و مقاومت ویژه لایه‌های نازک SnO₂:Bi..... ۱۰۰
- شکل ۴-۲۱: تغییرات مقاومت سطحی لایه‌های نازک SnO₂-Fe₂O₃:Bi..... ۱۰۱
- شکل ۴-۲۲: تغییرات چگالی حامل‌های لایه‌های نازک SnO₂-Fe₂O₃:Bi..... ۱۰۲
- شکل ۴-۲۳: مقایسه تغییرات چگالی حامل‌ها و مقاومت ویژه لایه‌های نازک SnO₂-Fe₂O₃:Bi..... ۱۰۲
- شکل ۴-۲۴: تغییرات ولتاژ ترموالکتریک بر حسب اختلاف دما برای لایه‌های نازک SnO₂:Bi..... ۱۰۴
- شکل ۴-۲۵: نمودار مقایسه‌ای تغییرات ولتاژ ترموالکتریک بر حسب اختلاف دما برای لایه‌های نازک SnO₂:Bi..... ۱۰۴
- شکل ۴-۲۶: تغییرات ضریب سیبک با دما برای لایه‌های نازک SnO₂:Bi..... ۱۰۵
- شکل ۴-۲۷: نمودار مقایسه‌ای تغییرات ضریب سیبک با دما برای لایه‌های نازک SnO₂:Bi..... ۱۰۶
- شکل ۴-۲۸: تغییرات ولتاژ ترموالکتریک بر حسب اختلاف دما برای لایه‌های نازک SnO₂-Fe₂O₃:Bi..... ۱۰۷
- شکل ۴-۲۹: نمودار مقایسه‌ای تغییرات ولتاژ ترموالکتریک بر حسب اختلاف دما برای لایه‌های نازک SnO₂-Fe₂O₃:Bi..... ۱۰۸

- شکل ۴-۳۰: نمودار مقایسه‌ای بستگی ضرایب سیبک به دما برای لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ ۱۰۸
- شکل ۴-۳۱: تغییرات ضریب سیبک با دما برای لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ ۱۱۰
- شکل ۴-۳۲: شفافیت اپتیکی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ ۱۱۱
- شکل ۴-۳۳: نمودار مقایسه‌ای شفافیت لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ ۱۱۲
- شکل ۴-۳۴: نمودار مقایسه‌ای گاف انرژی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ ۱۱۲
- شکل ۴-۳۵: تعیین گاف نواری لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ ۱۱۳
- شکل ۴-۳۶: تغییرات گاف نواری لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ ۱۱۴
- شکل ۴-۳۷: نمودار مقایسه‌ای شفافیت اپتیکی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ ۱۱۴
- شکل ۴-۳۸: شفافیت اپتیکی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ ۱۱۵
- شکل ۴-۳۹: نمودار مقایسه‌ای گاف انرژی تعدادی از لایه‌های $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ ۱۱۶
- شکل ۴-۴۰: تعیین گاف نواری لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ ۱۱۷
- شکل ۴-۴۱: تغییرات گاف نواری لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ ۱۱۸
- شکل ۴-۴۲: تغییرات مقاومت لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ بر حسب مدت نوردهی..... ۱۱۹
- شکل ۴-۴۳: نمودار مقایسه‌ای تغییرات مقاومت لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ بر حسب مدت زمان نوردهی..... ۱۲۰
- شکل ۴-۴۴: تغییرات مقاومت لایه‌های $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ بر حسب مدت نوردهی..... ۱۲۱
- شکل ۴-۴۵: نمودار مقایسه‌ای تغییرات مقاومت لایه‌های $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ بر حسب مدت زمان نوردهی..... ۱۲۲
- شکل ۵-۱: تغییرات مقاومت سطحی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ و $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ ۱۲۴
- شکل ۵-۲: تغییرات چگالی حامل‌ها برای لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ و $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ ۱۲۵
- شکل ۵-۳: تغییرات ضریب سیبک با دما برای لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ و $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ ۱۲۶
- شکل ۵-۴: تغییرات گاف نواری برای لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ و $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ ۱۲۸
- شکل ۵-۵: تغییرات مقاومت لایه‌های نازک $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ و $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}$ بر حسب مدت زمان نوردهی..... ۱۲۸

فصل اول

معرفی مواد و فیزیک نیمرساناهای ترموالکتریک

۱-۱- مقدمه

خاصیت ترموالکتریک (TE)، همان‌طور که از نام آن معلوم است به پدیده‌هایی اشاره دارد که هم شامل انرژی گرمایی و هم شامل انرژی الکتروسیسته هستند. به عبارت دیگر پدیده ترموالکتریک عبارت از تبدیل مستقیم انرژی گرمایی به انرژی الکتریکی است. در دو دهه‌ی گذشته تحقیقات جالبی در زمینه ترموالکتریک انجام شده که منجر به تولید مواد پیشرفته با کیفیت بالا برای یخچال‌های الکترونیکی و مولدهای توان شده است [۱ و ۲]. بسیاری از این تلاش‌ها بر روی کاهش رسانندگی گرمایی شبکه متمرکز شده است. نیازهای صنعتی و کاربردهای نظامی مواد ترموالکتریک، منجر به تولید گسترده‌ای در این زمینه با کارایی بسیار بالا شده است. امروزه؛ تقاضا برای تکنولوژی انرژی‌های تجدیدپذیر، وابستگی به سوخت‌های فسیلی را کاهش داده و منجر به تحول بزرگی در تحقیقات اخیر شده است. این در حالی است که به دلیل امکان جایگزینی برای این سوخت‌های فسیلی و جلوگیری از آلودگی‌های زیست محیطی، این نوع تبدیل انرژی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. لذا ضرورت توسعه مواد ترموالکتریک با کارایی بالا بسیار با اهمیت است. کاربردهای مولدهای توان به طور معمول به وسیله صنعت الکتروموتوری بررسی شده به این معنی که نیروی الکتریکی از اتلاف گرمای موتورهای در رادیاتور و سیستم‌های خروجی تولید می‌شود. کاربردهای یخچال‌های ترموالکتریکی نیز شامل جایگزینی کولرها و خنک‌سازی موضعی در کامپیوترها و آشکارسازهای مادون قرمز

است. البته کاربردهای فضایی آنها در ناسا و هیات کسینی^۱ در استفاده از ژنراتورهای ترموالکتریک ایزوتوپی (RTGs) نیز بسیار سازنده است [۳].
در ادامه پدیده ترموالکتریک را که از نظر تاریخی نیز یک پدیده بسیار مورد توجه در فیزیک می‌باشد، با سه اثر سیبک، پلتیه، و تامسون معرفی می‌کنیم.

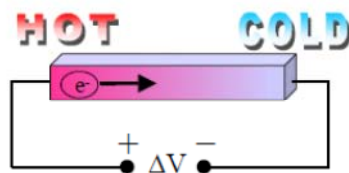
۱-۱-۱- اثر سیبک

این اثر در سال ۱۸۰۰ میلادی، توسط توماس سیبک^۲ ارایه شده است. وی مشاهده کرد، هنگامی که دو سر یک ماده در دماهای متفاوتی نگه داشته شود، یک اختلاف ولتاژ ΔV بر اثر این گرادیان دما ایجاد می‌شود [۲]. نسبت ولتاژ ایجاد شده به گرادیان دما، ضریب سیبک S یا ترموپاور نامیده می‌شود.

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad 1-1$$

هرگاه جهت شار گرمایی و شار الکتریکی یکی باشد، این ضریب مثبت و هرگاه خلاف جهت هم باشند، این ضریب منفی می‌شود.

ضریب سیبک فلزات خیلی پایین است (تنها چند $\mu V/k$) و برای نیمرساناها بسیار بالا است (صدها $\mu V/k$) [۴]. در موادی با $S > 0$ ، حامل‌های اکثریت حفره‌ها، و در موادی با $S < 0$ ، حامل‌های اکثریت الکترون‌ها اند.



شکل ۱-۱: سامانه مربوط به آزمایش سیبک [۵]

1 -Cassini

2- Thomas Seebeck