

**The Effect of Se Concentration, and Grains Size
on the Energy Gap of Compacted Semiconductor
(Bi₂Te₃)₂₅ - (Sb₂Te₃)₇₅ Powders.**

A.A. Joraide

*King Abdulaziz Military Academy, P.O. Box 73076, Riyadh 11538
Saudi Arabia*

ABSTRACT. This paper deals with the effect of Se impurity, grain size, and the anisotropic state on the energy gap for a pressed powder alloy of p-type semiconductor (Bi₂Te₃)₂₅ - (Sb₂Te₃)₇₅. The D.C. four probe technique was used to measure the temperature variations of the electrical resistivity over the temperature range 120-700K. The samples were doped with Se of concentrations 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.9, and 1.3 wt%, and possessed grain sizes (L) in the range 30>L>20 μm, 15>L>10 μm, 10>L>5 μm, and L<5 μm. From the resistivity results the energy gaps were obtained.

The results indicate that the anisotropic state of the alloy, grain size, and Se concentration all affect the energy gap.

References

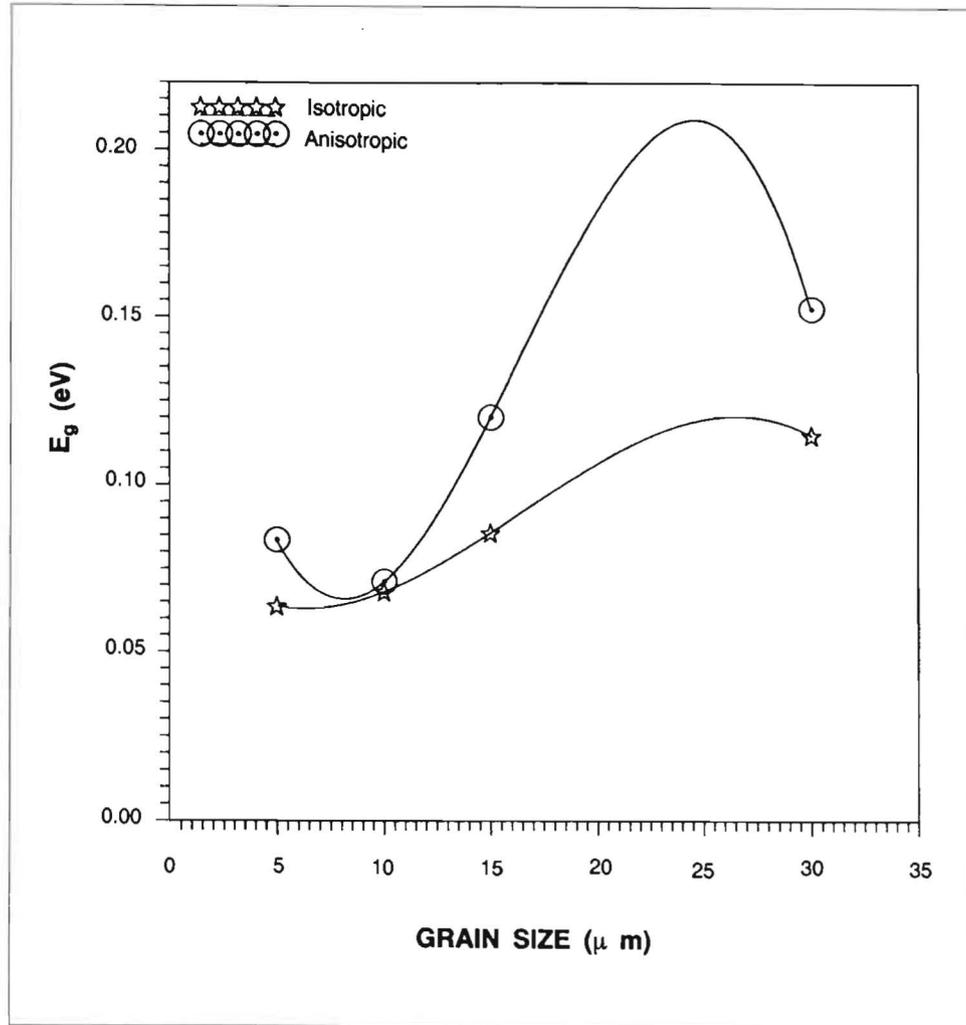
- Beatty, J.S., Rolfe, J.L. and Vandersande, J.W.** (1990) Properties of 100 Å P-type Si/Ge atomclusters and thermoelectric material, Proceeding of the 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Thermo Electron Technologies Corp, MA, USA, **2**: 379-381.
- Benson, D.K. and Tracy, C.E.** (1982) *Design and fabrication of thin film thermoelectric generator*, **Rao, K.R.** (ed.) Fourth International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, IEEE, New York, USA 11-14 pp.
- Black, J., Conwell, E.M., Seigle, L. and Spencer, C.W.** (1957) Electrical and optical properties of some $M_2^{V-II} N_3^{VI-III}$ semiconductors, *J. Phys. Chem. Solids*, **2**: 240-251
- Goldsmid, H.J. and Douglas, R.W.** (1954) Thermoelectric properties of bismuth telluride, *Br. J. Phys.* **5**: 386.
- Goldsmid, H.J., Sheard, A.R. and Wright, D.A.** (1958) The performance of bismuth telluride thermo-junctions, *Br. J. Appl. Phys.* **9**: 365-370.
- Joraide, A.A.** (1993) The effect of anisotropy on the electrical properties of compacted semiconductor $(Bi_2Te_3)_{2x} - (Sb_2Te_3)_{7x}$ powders, *J. Appl. Phys.* **73**: (11) (inpress).
- Omar, M.A.** (1975) *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing Co. London, 263 p.
- Rosi, F.D., Abeles B. and Jensen, R.V.** (1958) Materials for thermoelectric refrigeration, *Phys. Chem. Solids*, **10**: 191-200.
- Rosi, F. D., Hockings, E.F. and Lindenblad, N.E.** (1961) Semiconducting materials for thermoelectric power generation, *RCA Rev.* **22**: 82-121.
- Rowe, D.M., Shukla, V.S. and Savvides, N.** (1981) Phonon scattering of grain boundaries heavily-doped fine-grained silicon-germanium alloys, *Nature*, **290** (5809): 765-766.
- Rowe, D.M. and Bhandari, C.M.** (1983) *Modern Thermoelectric*, Holt Technology, London, 15 p.
- Rowe, D.M.** (1986) Recent developments in thermoelectric materials, *Applied Energy*, **24**: 139-162.
- Wood, C.** (1988) Materials for thermoelectric energy conversion, *Rep. Prog. Phys.* **51**: 459-539.
- Yim, W. M. and Rosi, F.D.** (1972) Compound tellurides and their alloys for Peltier cooling – a review, *Solid State Electronics*, **15**: 1121-1140.

(Received 06/09/1992;
in revised form 19/01/1993)

شكر

يتقدم الباحث بالشكر الى قسم الفيزياء بجامعة الملك سعود لتهيئة امكانات البحث حيث تجرى هذه الدراسة على المركبات الكهروحرارية. وأخص بالشكر أ.د محمد علي عيسى على تقديمه مواد الدراسة، كما اقدم الشكر للدكتور / عادل مجذوب حسيب على مناقشاته العلمية القيمة. وأشكر أيضاً السيد/ عبدالوهاب بخيت الشريف المدرس بالثانوية التقنية بالمدينة المنورة على مساعدته في تصميم معدات القياس والقيام بنائها.

تاريخ استلام البحث: ١٩٩٢/٠٩/٠٦ م
تاريخ إعداده النهائي للنشر: ١٩٩٣/٠١/١٩ م



شكل (٥): تغير فجوة الطاقة مع حجم الحبيبات الدقيقة $30 > L > 20 \mu m$.
الخط المتصل هو احسن تمثيل للنقاط باستخدام متعددة الحدود من الدرجة الثالثة.

الاتجاهية لتراكيز للشائبة أقل من 0.8 wt%.

ثالثاً: تزداد فجوة الطاقة بزيادة حجم الحبيبات الدقيقة للابعاد $L < 23 \mu m$.
وفجوة الطاقة هنا أيضاً أكبر للعينات ذات الخاصية الاتجاهية منها للعينات غير الاتجاهية.

حيث E هي طاقة الناقل، و S معامل التشتت Scattering factor ويأخذ قيماً مختلفة باختلاف آلية التشتت. أما التوصيلية الحرارية الالكترونية فهي غالباً ما تهمل نظراً لصغر قيمتها.

كما أن التوصيلية الحرارية الشاقطية (وهي تنتج بسبب انتشار حركة ثنائي القطب في المادة شبه الموصلة) تصبح ذات فاعلية كبيرة عندما تتغلب التوصيلية المثالية (intrinsic conductivity، وعندئذ يمكن التعبير عنها بالعلاقة، *Rosi et al.* (1958)) التالية :

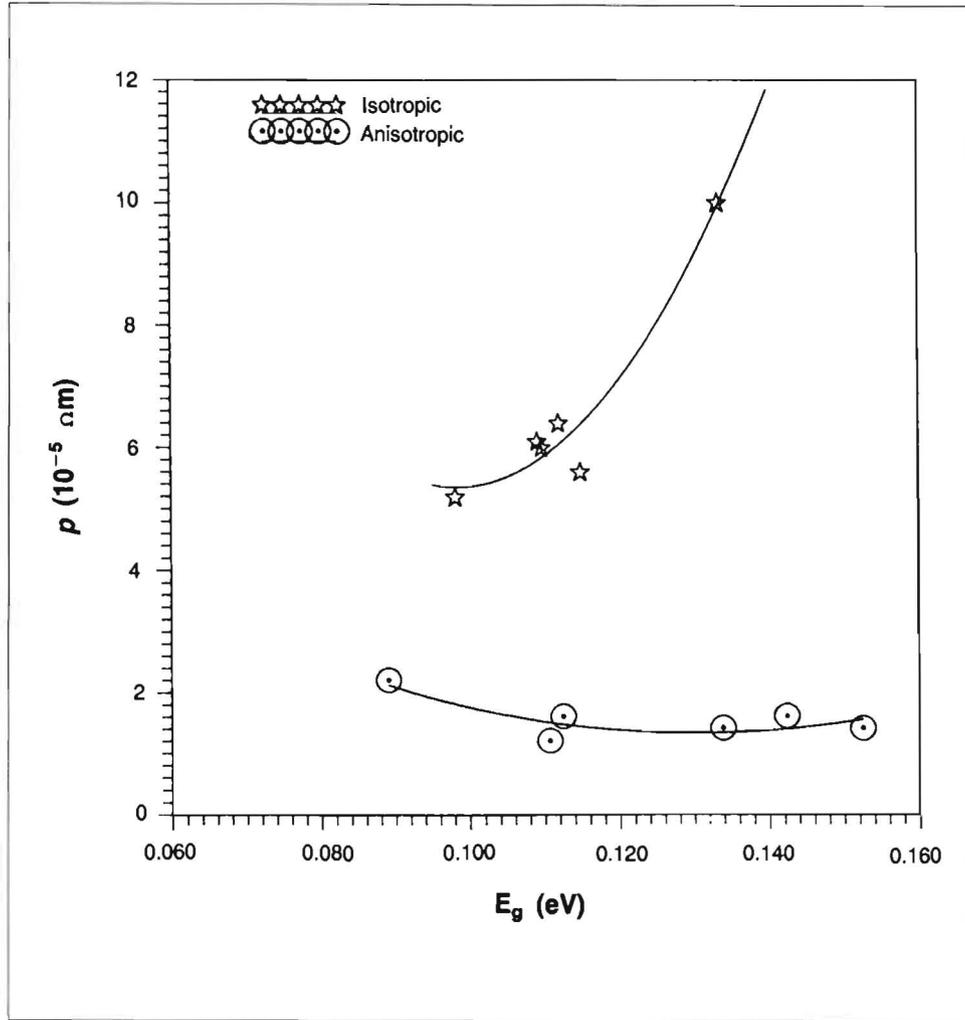
$$k_{amb} = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T \sigma \left\{ 2 + b + \left(\frac{1}{b}\right) \right\}^{-1} \left\{ \frac{E_g}{(k_B T)} + 4 \right\}^2 \dots \dots \dots (5)$$

حيث b تمثل نسبة حركة الالكترون الى حركة الثقب (b-2).

يتضح من النقاش السابق أن حجم الحبيبات يؤثر على التوصيلية الحرارية، وهي من خلال عمليات التشتت تعتمد على فجوة الطاقة للمادة شبه الموصلة واستناداً الى ذلك فمن المتوقع أن تتأثر فجوة الطاقة بحجم الحبيبات. ويبين الشكل (5) تغير فجوة الطاقة مع زيادة حجم الحبيبات الدقيقة للمركب شبه الموصل تحت الدراسة والذي يحتوي على شائبة من السليوم بتركيز 0.3 Wt% للحالتين غير الاتجاهية isotropic والاتجاهية anisotropic.

الاستنتاج

فجوة الطاقة هي العامل الرئيسي الذي يحكم خواص المادة شبه الموصلة. ويمكن أن تلخص نتائج الدراسة الحالية للسبيكة $(Bi_2Te_3)_{25} - (Sb_2Te_3)_{75}$ الكهروحرارية بما يلي:
 أولاً: تزداد فجوة الطاقة باضافة السليوم كشائبة في كلا نوعي العينة غير الاتجاهية أو التي تمتاز بالخاصية الاتجاهية.
 ثانياً: فجوة الطاقة للعينات التي تمتاز بالخاصية الاتجاهية اكبر منها للعينات غير



شكل (٤): تغير المقاومة الكهربائية مع فجوة الطاقة $30 > L > 20 \mu\text{m}$.
الخط المتصل هو احسن تمثيل للنقاط باستخدام متعددة الحدود من الدرجة الثانية.

ويمكن وصف التوصيلية الحرارية الشبكية بواسطة زمن الاسترخاء

τ relaxation time لعملية التصادم مع الفونونات على النحو،

Rosi *et al.* (1958) :

$$\tau = E^s \quad \dots \dots \dots (4)$$

الدراسات السابقة، حيث ان معظم تلك الدراسات قد تمت عند درجة حرارة اقل من درجة حرارة الغرفة. أما هذه العينات فقد سبق لها ان اوصلت الى درجة حرارة ٦٨٠ كلفن.

يلاحظ من الشكل (٣) أن العينات التي تمتاز بالخاصية الاتجاهية قد اعطت قيمة أكبر لفجوة الطاقة من تلك العينات غير الاتجاهية وهذا فقط لتراكيز الشائبة الأقل من 1 wt%. ولتفسير اعتماد فجوة الطاقة على الخواص الاتجاهية يتطلب الأمر دراسة منفصلة على بلورات احادية لتعيين معامل الخواص الاتجاهية The anisotropy factor، وفي مثل هذه الدراسات يُلجأ الى دراسة المعاملات الجلفانو مغناطيسية The galvanomagnetic coefficients.

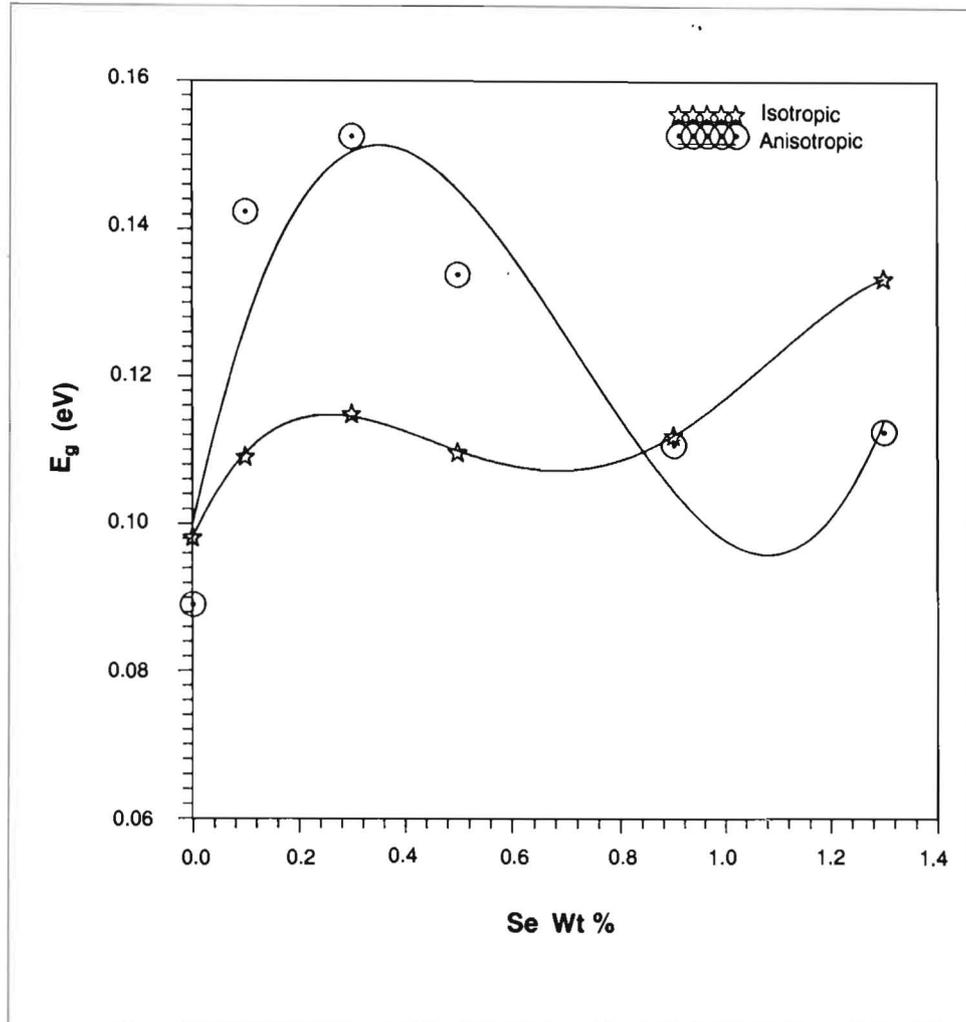
من المتوقع أن تؤدي زيادة فجوة الطاقة الى زيادة المقاومة الكهربائية electrical resistivity عند درجة حرارة ما. ويبين الشكل (٤) تغير المقاومة مع فجوة الطاقة لحالتي العينة غير الاتجاهية isotropic والاتجاهية anisotropic عند درجة حرارة الغرفة.

تأثير حجم الحبيبات الدقيقة:

لا تعرف علاقة نظرية تربط بين حجم الحبيبات الدقيقة وفجوة الطاقة. ومن المعروف أن تكسير البلورات الأحادية والحصول على حبيبات ناعمة متراسة سوف يؤدي الى خفض التوصيلية الحرارية نتيجة لاعاقة الفونونات عبر حدود الحبيبات (Rowe et al. (1981 و (Beaty et al. (1990. ويمكن التعبير عن التوصيلية الحرارية الكلية بالعلاقة:

$$k = k_{ph} + k_e + k_{amb} \quad \dots\dots\dots (3)$$

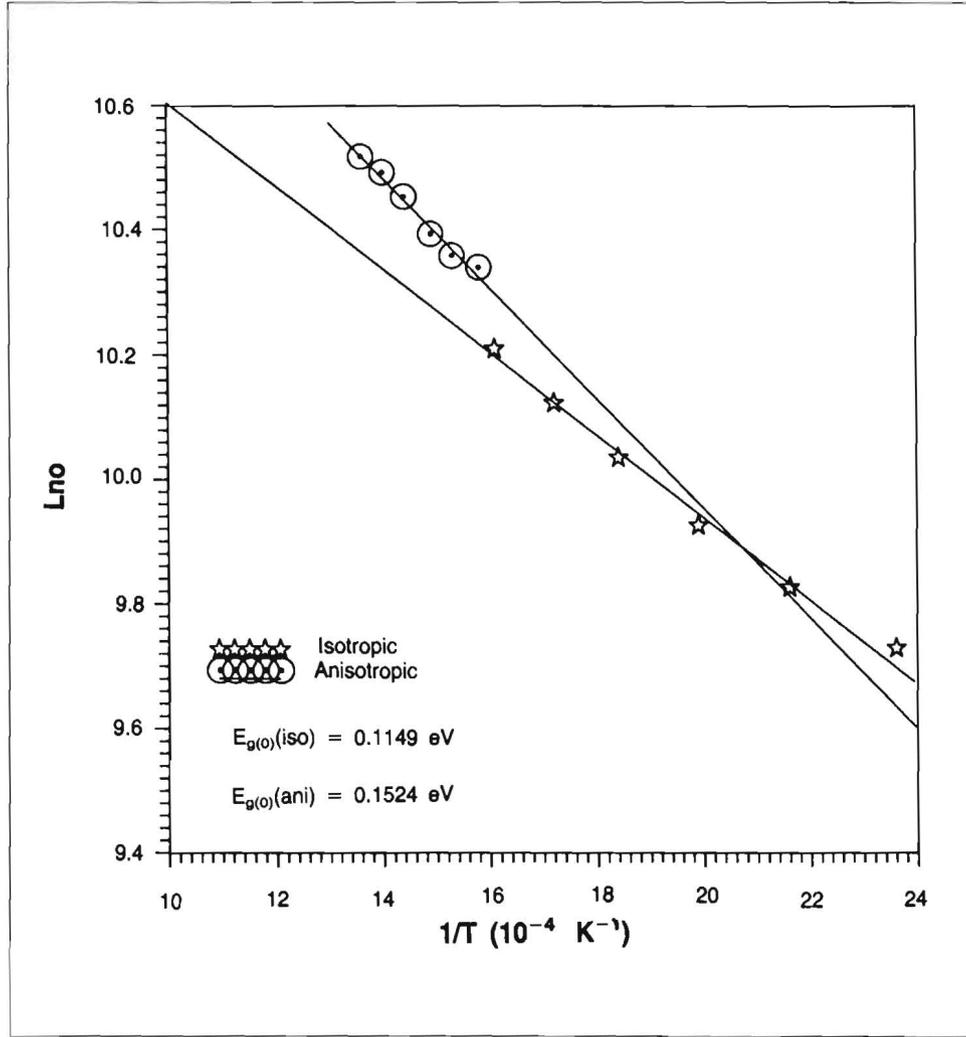
حيث k_{amb} , k_e , k_{ph} تمثل التوصيلية الحرارية الفونونية او الشبكية، التوصيلية الحرارية الالكترونية، والتوصيلية الحرارية الشناطبية على الترتيب.



شكل (٣): تغير فجوة الطاقة مع تركيز السليسيوم $30 > L > 20 \mu m$.
الخط المتصل هو احسن تمثيل للنقاط باستخدام متعددة الحدود من الدرجة الثالثة.

للمركب Sb_2Se_3 وحوالي 0.28 eV للمركب Bi_2Se_3 (Wood (1988).

أما العينات التي تمتاز بالخاصية الاتجاهية فيوضح الشكل (٣) أن إضافة السليسيوم بتركيز أقل من 1 wt\% لم تؤد إلى زيادة فجوة الطاقة كما هو متوقع من



شكل (٢): تغير لوغاريتم التوصيلية الكهربائية مع مقلوب درجة الحرارة.

أن النتائج بالنسبة للعينات التي تمتاز بالخاصية غير الاتجاهية هي تقريبا متوافقة مع نتائج الدراسات السابقة كما هو متوقع، وهي زيادة فجوة الطاقة، Yim and Rosi (1972). ويمكن أن يعزى السبب هنا إلى تكون مركبات السليديتات Selenide، Rosi *et al.* (1961). والتي لها فجوة طاقة كبيرة تبلغ 1.2 eV

حيث n هي تركيز النواقل المثالي *intrinsic carrier* سواء كانت الكترولونات *electrons* أو ثقباً *holes*.

k_B ثابت بولتزمان . E_g فجوة الطاقة .

m_e^* , m_h^* هما الكتلة الفعالة للإلكترون والثقب على الترتيب. أما بقية الرموز فتأخذ مدلولاتها المعتادة. المعادلة السابقة مصاغة على اعتبار المادة النقية، أي أن عدد الإلكترونات الحرة يجب أن يساوي عدد الثقوب. وإذا اعتبرنا ان حركية كل من الإلكترون والثقب تتحدد بواسطة التشتت الشبيكي فقط لشبه الموصل المثالي، فان التوصيلية الكهربائية *electrical conductivity* يمكن كتابتها (باستخدام المعادلة (1)) على النحو، (Black et al. (1957):

$$\sigma(T) = \sigma(0) \exp - [E_g(0)/2k_B T] \quad \dots\dots\dots (2)$$

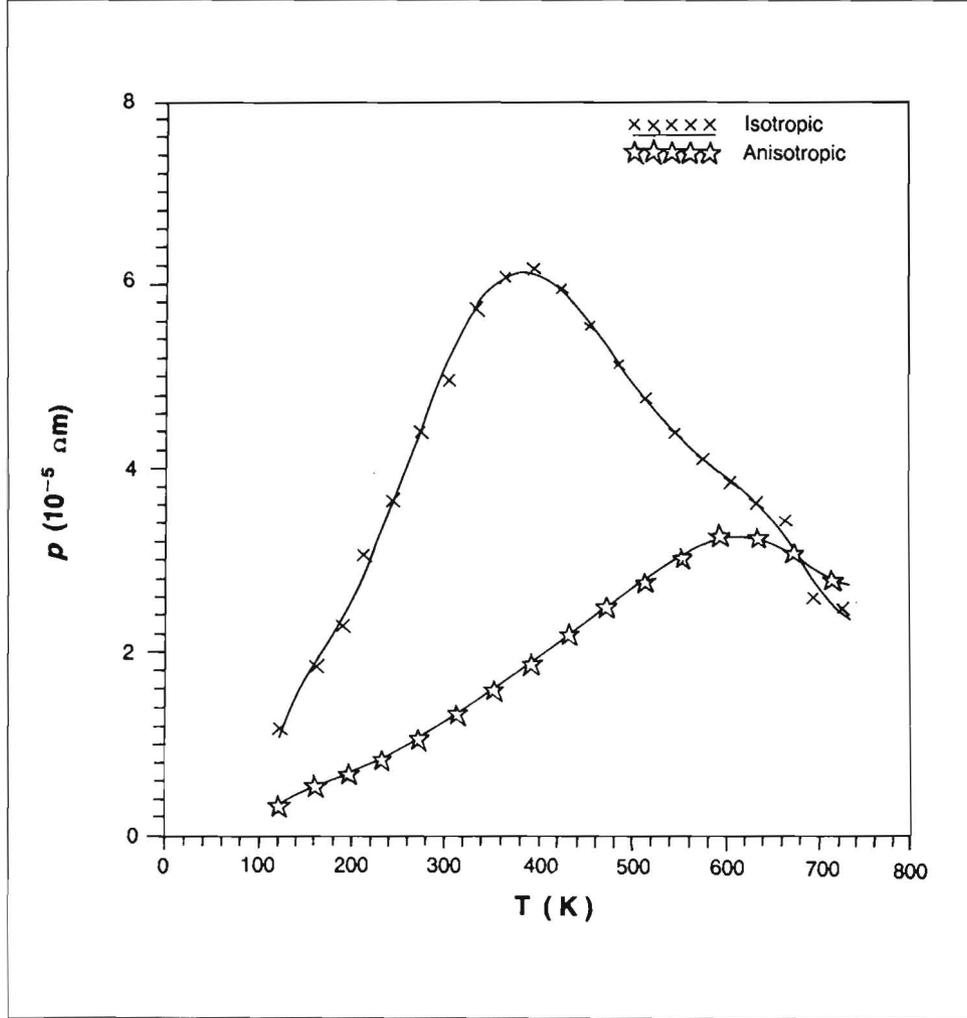
وتستخدم هذه المعادلة لتعيين مقدار فجوة الطاقة، حيث أن رسم العلاقة بين $\ln \sigma(T)$ و $1/T$ يؤدي الى خط مستقيم ميله $(-E_g/2k_B)$.

ويوضح الشكل (2) هذه النتيجة لعينة ذات تركيز 0.3 wt% للشائبة وحجم حبيبات يساوي $20 \mu m < L < 30$.

تأثير السليوم

تتغير خواص اشباه الموصلات تغيراً ملحوظاً بإضافة الشوائب لها. إذ يمكن زيادة كثافة النواقل او انقاصها باختيار نوع الشائبة. كما يتغير وضع مستوى فيرمي بحيث يقع بين مستوى الشائبة وحافة الشريط الأقرب لهذا المستوى، (Rowe and Bhanderi (1983).

ويوضح الشكل (3) مقدار تغير فجوة الطاقة مع تركيز السليوم في كلتا الحالتين غير الاتجاهية *isotropic* والاتجاهية *anisotropic*، ويظهر من هذا الشكل



شكل (١): تغير المقاومة الكهربائية مع درجة الحرارة $x = 0.3 \text{ wt\%}$, $30 > L > 20 \mu\text{m}$. الخط المتصل هو احسن تمثيل للنقاط باستخدام متعددة الحدود من الدرجة الثامنة.

مع درجة الحرارة حسب المعادلة، Black *et al.* (1957) و Omar (1975) و Rowe and Bhanderi (1983):

$$n(T) = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} \times \exp - [E_g(0)/2k_B T] \dots \dots \dots (1)$$

الطاقة للمركب السبيكي $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{75} - (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25}$ في الحالتين غير الاتجاهية وعندما تمتاز العينة بالخواص الاتجاهية.

تقنية التحضير والقياس

تحضر العينات بصهر الكتل الموزونة من المواد داخل انبوبة من السلكون مفرغة من الهواء عند درجة حرارة 1073°C كلفن، ثم تبرد ببطء شديد $1^\circ\text{C}/\text{min}$ دقيقة. ثم تطحن العينة الرطبة لفترات تصل الى عدة ساعات باستخدام الطاحونة الكوكبية، وقد استخدم كحول الاثانول لترطيبها. ثم ينخل المسحوق رطبا باستخدام مناخل هزازة بتأثير ذبذبات كهرومغناطيسية. ويصنف المسحوق حسب حجم الحبيبات (L) الى اربع مقاسات هي $10 < L < 15 \mu\text{m}$, $20 < L < 30 \mu\text{m}$, $5 < L < 10 \mu\text{m}$ أما تركيز الشائبة المستخدمة (السلنيوم) فكانت $(x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.9, 1.3 \text{ wt}\%)$.

تكبس العينات على شكل قرص قطره 13 ملم وسمكه حوالي $1 - 2 \text{ ملم}$ تحت ضغط $77 \times 10^7 \text{ N/m}^2$. بعد الكبس تلبد العينات تحت الارجون عند درجة حرارة 673°C كلفن ولمدة 6 ساعات. ولقياس المقاومة resistivity استخدمت تقنية الأربعة مسابر Four probes technique.

النتائج والمناقشة

تعتمد التوصيلية الكهربائية في اشباه الموصلات على درجة الحرارة. ويوضح الشكل (1) تغير المقاومة الكهربائية electrical resistivity مع درجة الحرارة للعينة تحت الدراسة ذات الحجم الحبيبي $20 < L < 30 \mu\text{m}$. وعند نقطة الانقلاب يتحول شبه الموصل من شبه موصل ظاهري extrinsic الى شبه موصل مثالي intrinsic semiconductor، وعندها تتغير المقاومة الكهربائية أسياً مع درجة الحرارة، وذلك لأن عدد النواقل يتغير تغيراً أسياً

و Rosi *et al.* (1958) ولكن منذ منتصف السبعينات ومع إرتفاع أسعار البترول أخذ الاتجاه نحو توليد الطاقة الكهروحرارية يتركز حول البحث في امكانية استغلال المصادر ذات الطاقة الحرارية المنخفضة مثل اختلاف درجة الحرارة بين قاع البحر وسطحه، الطاقة الشمسية المباشرة، البرك الشمسية، الينابيع الحارة، المياه المتخلفة من التبريد في المصانع، وغيرها. وإن تطوير المولدات الكهروحرارية من المصادر ذات الطاقة الحرارية المنخفضة يعتمد حالياً على توظيف خصائص السبيكة شبه الموصلة الثلاثية $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (Benson and Tracy (1982).

ومن المعروف أن جميع المركبات التي يدخل في تركيبها المركب Bi_2Te_3 تمتاز بخواص اتجاهية *anisotropic properties*، بحيث أن الخواص الكهربائية والميكانيكية لها تكون أعلى باتجاه المستوى البلوري (111)، Goldsmid *et al.* (1958) و Rowe (1986)، منها باتجاه محور *c* المتعامد عليه. ولكن من عيوب هذه السبائك أن بلوراتها الأحادية تعاني من الانفلاق باتجاه المستوى البلوري (111).

لذلك فإن العمليات التي يصاحبها حركة أو اهتزاز لا يمكن استخدام هذه البلورات في الأدوات المستخدمة فيها. وبسبب ذلك فإن الأداة الكهروحرارية Thermoelectric device تحضر بكبس المسحوق الناعم من هذه المواد، سيما وان الخواص الكهروحرارية للمسحوق قد تكون أفضل منها للبلورة.

من المعروف أن المركب السبيكي $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25} - (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{75}$ هو من النوع-P شبه الموصل ويمتاز بخواص اتجاهية. وتكون حبيبات العينة عشوائية الاتجاه *isotropic* عند الكبس والتليد تحت درجة حرارة 673 كلفن أو أقل. ولكن إذا رفعت درجة حرارة العينة الى 680 كلفن تحت تأثير مجال كهربائي فتميل حبيبات العينة المكبوسة الى ان تأخذ خواص اتجاهية *anisotropic* وبالتالي فإن الخواص الكهربائية تتغير تماماً، Joraide (1993).

أما هذه الدراسة فتعنى بدراسة تغير فجوة الطاقة *energy gap* مع تركيز السليسيوم كشائبة *dopant*، كما توضح مدى تأثير حجم الحبيبات على فجوة

تأثير تركيز السليسيوم وحجم الحبيبات على فجوة الطاقة لشبه الموصل $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25} - (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{75}$

أحمد علي الجريد

كلية الملك عبد العزيز الحربية - ص. ب. (٧٣٠٧٦) - الرياض ١١٥٣٨ - المملكة العربية السعودية

خلاصة: تهتم ورقة البحث هذه بدراسة تأثير درجة تركيز السليسيوم، حجم الحبيبات الدقيقة للمادة المسحوقة، والحالة الاتجاهية على فجوة الطاقة للشبيكة شبه الموصلية $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25} - (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{75}$.
لقد تم قياس المقاومة الكهربائية كمتغير مع درجة الحرارة بين ١٢٠ - ٧٠٠ كلفن باستخدام تقنية الأربعة مسابر، ومن ثم حسبت فجوة الطاقة.
توضح النتائج ان إضافة السليسيوم بتركيز عالية سوف يؤدي إلى زيادة في فجوة الطاقة في كلا نوعي العينة الاتجاهية وغير الاتجاهية. واتضح من الدراسة أن فجوة الطاقة اكبر للعينات التي تمتاز بالخاصية الاتجاهية. كما وبينت النتائج أن فجوة الطاقة تزداد بزيادة حجم الحبيبات لحجم حبيبي أصغر من ٢٣ ميكرومتر.

تعتبر سبائك شبه الموصل Bi_2Te_3 والمركبات الأخرى ذات العلاقة معه مثل Sb_2Te_3 من أهم المواد الكهروحرارية والتي تلقى خواصها الحرارية الكثير من الدراسة. وتعتبر دراسة Goldsmid and Douglas (1954) من أولى الدراسات التي عنيت بدراسة مركبات المجموعتين VI-A و V-A كمواد كهروحرارية. ويمتاز شبه الموصل Bi_2Te_3 ومركباته الأخرى بفجوة طاقة صغيرة (0.13-0.3 eV) وبقيم كبيرة لحركية النواقل، فهي لالكترونات $600-1200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ وللثقوب $300 - 750 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. كما أن القيمة التوصيلية الحرارية الشبيكية لها lattice thermal conductivity منخفضة، أما معامل سيك لها فيساوي $200 \mu\text{VK}^{-1}$. لهذا فهي تعطي رقم جدارة كبير نسبياً $2-3 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ Wood (1988). وقد حظيت سبائك التليريوم الثنائية والثلاثية binary and ternary alloys باهتمام منذ الخمسينات كمادة يمكن أن تستخدم في التبريد، Yim and Rosi (1972)