

سلامی



دانشکده: فیزیک

گروه: فیزیک حالت جامد

عنوان پایان نامه ارشد :

رسانندگی گرمایی در مواد حالت جامد

دانشجو: شکوفه زینلی راستابی

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۱

تقدیم به

پدر و مادرم

قدردانی

بر خود لازم می دانم از راهنمایی ها و کمک های ارزنده استاد راهنمای عزیزم جناب آقای دکتر حسین عشقی صمیمانه تشکر نمایم. برای ایشان به پاس زحمات و دلسوزی های بیشماری که در تمامی مراحل این تحقیق داشته اند، سربلندی و توفیق را از خداوند متعال خواهانم.

تعهد نامه

اینجانب شکوفه زینلی راستابی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رسانندگی گرمایی در مواد حالت جامد تحت راهنمایی دکتر حسین عشقی. متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

هدف ما در این تحقیق مطالعه رسانندگی گرمایی نیمرساناهای GaN و ZnO بر حسب تابعی از دما است. این نیمرساناها که از گاف نواری مستقیم پهن برخوردارند، در دستگاه های الکترونیکی و اپتوالکترونیکی در شرایط توان بالا و دمای بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. عوامل گوناگونی می توانند در بزرگی رسانندگی گرمایی یک ماده مؤثر باشند که برخی از آنها به خواص ذاتی ماده و برخی متأثر از عوامل غیر ذاتی نظیر دررفتگی ها و ناخالصی ها هستند. شناخت هر یک از این عوامل و میزان تاثیر گذاری آنها بر رسانندگی گرمایی ماده مورد نظر می تواند در نیل به قطعات ترموالکتریکی (دستگاه هایی که انرژی گرمایی را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند) با بازدهی بالا کمک نماید.

ما در این تحقیق نظری به مطالعه عوامل مؤثر پراکندگی فونون ها در نیمرسانای GaN در شرایط گوناگون شامل نمونه های کپه ای تک بلور، سرامیکی آمورف - بلوری و نانو سیم؛ و در نیمرسانای ZnO در شرایط سرامیکی خالص، و با آلایش های مختلف (نیکل و آلومینیوم) و سرانجام با ناخالصی دو گانه آلومینیوم و گالیوم پرداخته ایم. در تحلیل داده های تجربی از نظریه های وابسته به رسانندگی گرمایی جامدات با کمک گیری از روش انطباق پارامترهای قابل تغییر بر پایه کمیته سازی مجموع مربعات مقادیر تجربی و نظری استفاده شده است.

داده های تجربی گزارش شده حاکی از آن است که در نیمرسانای GaN، در نمونه های متشکل از نانو سیم ها رسانندگی گرمایی تا حد زیادی پایین تر از نمونه های رشد یافته در شرایط کپه ای است. نتایج تحلیل ما حاکی از آن است که علت این موضوع عمدتاً متأثر از افزایش تراکم های ناراستی های توسعه یافته و همچنین ناراستی های نقطه ای در نمونه های نانو سیم نسبت به نمونه های کپه ای می باشد.

در نمونه های نیمرسانای سرامیکی ZnO معلوم شد که حضور ناخالصی ها نقش به سزایی در کاهش رسانندگی گرمایی ماده داشته به طوری که در شرایط حضور ناخالصی دو گانه این امر بسیار چشمگیر تر می شود.

کلمات کلیدی: رسانندگی گرمایی، GaN، ZnO، سازوکارهای پراکندگی فونون ها.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- زینلی راستابی ش، عشقی ح، (۱۳۹۱)، "مطالعه نظری در سازوکارهای رسانندگی گرمایی در GaN : نمونه های لایه نازک وسرامیکی"، هجدهمین گردهمایی فیزیک ماده چگال زنجان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی زنجان، ص ۳۱۱-۳۱۴.
- ۲- زینلی راستابی ش، عشقی ح، (۱۳۹۱)، "بررسی اثر سازوکارهای پراکندگی گوناگون بر رسانندگی گرمایی نانوسیم های GaN"، دومین همایش سالانه نوآوری ها در پردازش لایه های نازک و مشخصه های آن ها، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان، ص ۷۷-۸۱.

فصل اول : کاربرد رسانندگی گرمایی و آشنایی با خواص نیمرساناهای GaN و ZnO

- ۱-۱ مقدمه..... ۲
- ۲-۱ خواص نیمرسانای GaN..... ۴
- ۱-۲-۱ ساختار بلوری نیمرسانای GaN..... ۵
- ۳-۱ خواص نیمرسانای ZnO..... ۱۱
- ۱-۳-۱ ساختار بلوری نیمرسانای ZnO..... ۱۲

فصل دوم : نگاهی بر مقالات مرور شده

- ۱-۲ مقدمه..... ۱۶
- ۲-۲ رسانندگی گرمایی نمونه های کپه ای GaN..... ۱۶
- ۳-۲ رسانندگی گرمایی نانوبلورک های سرامیکی GaN..... ۲۲
- ۴-۲ رسانندگی گرمایی نانوسیم های GaN..... ۲۵
- ۵-۲ خواص ترموالکتریکی مواد نیتروژن دار و ترکیبات آلیاژی آنها..... ۲۷
- ۶-۲ خواص ترموالکتریکی سرامیک های $Zn_{1-x}Ni_xO$ ۳۱
- ۷-۲ خواص ترموالکتریکی سرامیک های $Zn_{1-x}Al_xO$ ۳۷
- ۸-۲ خواص ترموالکتریکی سرامیک های $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ۴۳

فصل سوم : آشنایی با نظریهٔ رسانش گرمایی جامدات

- ۱-۳ رسانندگی گرمایی در جامدات..... ۴۹
- ۲-۳ نظریهٔ گرمای ویژه..... ۵۰
- ۱-۲-۳ انرژی گرمایی..... ۵۰

| | |
|----|---|
| ۵۲ | ۲-۲-۳ گرمای ویژه فونونی (نظریه دبی)..... |
| ۵۶ | ۳-۲-۳ θ_D دمای دبی..... |
| ۵۷ | ۴-۲-۳ گرمای ویژه الکترونی..... |
| ۶۰ | ۳-۳ مسافت آزاد میانگین فونونها..... |
| ۶۱ | ۱-۳-۳ سازوکارهای پراکندگی فونونها..... |
| ۶۱ | ۱-۳-۳ الف) برهم کنش فونونها با یکدیگر (فرایند واگرد)..... |
| ۶۴ | ۱-۳-۳ ب) پراکندگی از ناراستیهای نقطه ای..... |
| ۶۵ | ۱-۳-۳ ج) پراکندگی از مرزهای نمونه..... |
| ۶۶ | ۱-۳-۳ د) پراکندگی از دررفتگی ها..... |
| ۶۷ | ۴-۳ رسانندگی گرمایی فونونی..... |
| ۶۸ | ۵-۳ رسانندگی گرمایی الکترونی..... |
| ۶۸ | ۱-۵-۳ قانون ویدمان-فرانتس..... |
| ۶۹ | ۶-۳ ضریب بهینگی ZT |

فصل چهارم : تحلیل داده ها و نتایج

| | |
|----|--|
| ۷۱ | ۱-۴ مقدمه..... |
| ۷۱ | ۲-۴ مطالعه نظری سازوکارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی GaN : نمونه های کپه ای..... |
| ۷۹ | ۳-۴ مطالعه نظری سازوکارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی GaN : نمونه های سرامیکی..... |
| ۸۳ | ۴-۴ مطالعه نظری سازوکارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی GaN : نمونه های نانوسیم..... |
| ۹۱ | ۵-۴ مطالعه نظری سازوکارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی نمونه های سرامیکی ZnO..... |
| ۹۱ | ۱-۵-۴ مطالعه نظری سازوکارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی نمونه های سرامیکی ZnO آلاینش شده با Ni..... |

۲-۵-۴ مطالعه نظری سازوکارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی نمونه های سرامیکی ZnO آرایش

شده با Al.....۹۸

۳-۵-۴ مطالعه نظری سازوکارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی نمونه های سرامیکی ZnO با آرایش

دوگانه Al و Ga.....۱۰۲

۶-۴ نتیجه گیری.....۱۱۱

مراجع.....۱۱۳

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ : کریستال GaN با ساختار ورتسایت [۲۵]..... ۵
- شکل ۲-۱ : چیدمان اتمی بلور GaN با رویه Ga در ساختار ورتسایت [۱۹]..... ۶
- شکل ۳-۱ : پودر ZnO با ساختار ورتسایت [۳۵]..... ۱۱
- شکل ۴-۱ : چیدمان اتمی بلور ZnO با ساختار ورتسایت [۲۶]..... ۱۲
- شکل ۵-۱ : نمودار سرعت سوق بر حسب میدان الکتریکی برای ترکیبات نیمرسانای ZnO و GaN [۲۶]..... ۱۴
- شکل ۱-۲ : وابستگی دمایی داده های تجربی رسانندگی گرمایی در چهار نمونه کپه ای GaN [۳۹]..... ۱۷
- شکل ۲-۲ : بستگی دمایی مقاومت گرمایی W مربوط به چهار نمونه کپه ای GaN. خطوط پر مقاومت گرمایی متناظر با نتایج نظری را نشان می دهد [۳۹]..... ۲۰
- شکل ۳-۲ : طرح کلی از ساختار بلوری-آمورفی نانو بلورک های سرامیکی GaN [۲۱]..... ۲۳
- شکل ۴-۲ : داده های تجربی وابستگی C/T بر حسب T^2 مربوط به نانوبلورک های سرامیکی GaN [۲۱]..... ۲۴
- شکل ۵-۲ : وابستگی دمایی مقاومت گرمایی نانو بلورک های سرامیکی GaN [۲۱]..... ۲۵
- شکل ۶-۲ : داده های رسانندگی گرمایی مربوط به نمونه های نانوسیم GaN با قطر های ۹۷، ۱۰۰، ۱۲۶ و ۱۶۰ نانومتر [۴۰]..... ۲۶
- شکل ۷-۲ : عکس های SEM مربوط به نانوسیم GaN [۴۵]..... ۲۷
- شکل ۸-۲ : تغییرات رسانندگی گرمایی (K) آلیاژهای $In_xGa_{1-x}N$ بر حسب تراکم In (x) در دمای اتاق. همچنین داده های آلیاژهای $Al_xGa_{1-x}N$ و $In_xAl_{1-x}N$ برای مقایسه نشان داده شده است [۴]..... ۲۹

شکل ۲-۹ : الف) داده های اندازه گیری شده ضریب سیبک (S) و رسانندگی الکتریکی (σ) آلیاژهای $In_xGa_{1-x}N$ بر حسب تابعی از تراکم In (x) (ب) فاکتور توان ($p = \sigma S^2$) و ضریب بهینگی (ZT) بر حسب تابعی از تراکم In در دمای ۳۰۰ K [۴]..... ۳۰

شکل ۲-۱۰ : داده های اندازه گیری شده ZT مربوط به آلیاژ $In_xGa_{1-x}N$ در بازه دمایی K ۳۰۰-۴۵۰. داده های مربوط به SiGe نیز برای مقایسه نشان داده شده است [۴]..... ۳۱

شکل ۲-۱۱ : مشاهدات HRTEM مربوط به توزیع ابعاد نانوذرات سرامیکی $Zn_{1-x}Ni_xO$ [۱۲]..... ۳۲

شکل ۲-۱۲ : نتایج XRD مربوط به نمونه های بازپخت شده $Zn_{1-x}Ni_xO$ برای $x \leq 0.06$ [۱۲]..... ۳۳

شکل ۲-۱۳ : تصاویر SEM از نمونه های بازپخت شده $Zn_{1-x}Ni_xO$ با الف) $x = 0$ ، ب) $x = 0.03$ و پ) $x = 0.06$ [۱۲]..... ۳۴

شکل ۲-۱۴ : وابستگی دمایی الف) رسانندگی الکتریکی ب) ضریب سیبک پ) رسانندگی گرمایی ت) ضریب بهینگی ZT، در نمونه های سرامیکی $Zn_{1-x}Ni_xO$ برای $0 \leq x \leq 0.06$ [۱۲]..... ۳۵

شکل ۲-۱۵ : مورفولوژی پودرهای سرامیکی $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$) و Al_2O_3 [۱۱]..... ۳۸

شکل ۲-۱۶ : نتایج XRD مربوط به نمونه های سرامیکی $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$) که تحت فشار داغ قرار گرفته اند [۱۱]..... ۳۹

شکل ۲-۱۷ : تصاویر SEM نمونه های سرامیکی $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$) که تحت فشار داغ قرار گرفته اند [۱۱]..... ۴۰

شکل ۲-۱۸ : بستگی دمایی الف) رسانندگی الکتریکی ب) ضریب سیبک پ) رسانندگی گرمایی و ت) ضریب بهینگی ZT، در نمونه های سرامیکی $Zn_{1-x}Al_xO$ ، برای تراکم های $0 \leq x \leq 0.04$ [۱۱]..... ۴۲

شکل ۲-۱۹ : نتایج XRD مربوط به نمونه های سرامیکی $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0 \leq y \leq 0.05$) [۴۲] ($x = 0.02, 0 \leq y \leq 0.05$)..... ۴۴

شکل ۲-۲۰ : عکسهای SEM از خصوصیات سطح نمونه های $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ (راست) $x=0.02$ و $y=0.02$ (چپ) $x=0.02$ و $y=0.05$ [۴۲]..... ۴۴

شکل ۲-۲۱ : رسانندگی گرمایی بر حسب تابعی از دما مربوط به نمونه های سرامیکی $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0 \leq y \leq 0.05, 0.02 \leq x \leq 0.04$) [۴۲]..... ۴۵

شکل ۲-۲۲ : داده های الف) رسانندگی الکتریکی و ب) ضریب سیبک بر حسب دما مربوط به سرامیک های $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0 \leq y \leq 0.05, 0.02 \leq x \leq 0.04$) [۴۲]..... ۴۶

شکل ۲-۲۳ : وابستگی دمایی ضریب بهینگی ZT سرامیک های $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0 \leq y \leq 0.05, 0.02 \leq x \leq 0.04$) [۴۲]..... ۴۷

شکل ۳-۱ : گرمای ویژه مولی جامدات ، مبتنی بر نظریه دمای [۱]..... ۵۶

شکل ۳-۲ : دمای دمای بر حسب ثابت شبکه در تعدادی از عناصر در دمای اتاق. برای نیمرساناهایی با ساختار هگزاگونال، از ثابت شبکه مؤثر $(a_{eff} = (\sqrt{3}a^2c)^{1/3})$ استفاده شده است [۴۶]..... ۵۷

شکل ۳-۳ : چگالی $g(E)$ حالتها به صورت تابعی از انرژی. الف) در صفر کلونین تمام حالتها تا زیر E_{max} اشغال شده اند. ب) هنگامی که دما افزایش می یابد، تنها الکترون هایی که انرژیشان در همسایگی E_{max} هستند می توانند حالت خود را تغییر دهند [۱]..... ۵۹

شکل ۳-۴ : مقایسه ای بین تغییرات دمایی گرمای ویژه در یک جامد نارسانا و یک فلز در گستره

دماهای پایین [۱].....۶۰

شکل ۳-۵ : وقوع پراکندگی فونون-فونون در فضای تکانه. فونون های با بردارهای q_1 و q_2 از بین

رفته و فونونی با بردار انتشار q_3 ظاهر می شود. الف) فرایند عادی که در آن هر سه بردار انتشار در

داخل منطقه اول بریلوئن هستند. ب) فرایند واگرد که در آن G یک بردار شبکه وارون است. در

این تصاویر a نشان دهنده ثابت شبکه جامد بلورین است [۱].....۶۲

شکل ۴-۱: داده های تجربی بستگی دمایی رسانندگی گرمایی در نمونه های کپه ای GaN

[۳۹].....۷۲

شکل ۴-۲: رسانندگی گرمایی نمونه کپه ای GaN نمونه ۱ بر حسب تابعی از دما. منحنی های

خط چین مربوط به سازوکار های مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی

طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.....۷۵

شکل ۴-۳: رسانندگی گرمایی نمونه کپه ای GaN نمونه ۲ بر حسب تابعی از دما. منحنی های

خط چین مربوط به سازوکار های مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی

طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.....۷۶

شکل ۴-۴: رسانندگی گرمایی نمونه کپه ای GaN نمونه ۳ بر حسب تابعی از دما. منحنی های

خط چین مربوط به سازوکار های مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی

طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.....۷۷

شکل ۴-۵ : داده های تجربی مربوط به بستگی دمایی رسانندگی گرمایی در نمونه کپه ای (نمونه

۱) و سرامیکی GaN [۲۱و۳۹].....۷۹

شکل ۴-۶ : رسانندگی گرمایی نمونه سرامیکی GaN بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.....۸۱

شکل ۴-۷ : داده های تجربی رسانندگی گرمایی بر حسب دما در چهار نمونه نانوسیم GaN با قطر های ۹۷، ۱۰۰، ۱۲۶ و ۱۶۰ نانومتر [۴۰].....۸۳

شکل ۴-۸ : داده های تجربی رسانندگی گرمایی بر حسب دما در نمونه های نانوسیم GaN با قطرهای ۹۷، ۱۰۰، ۱۲۶ و ۱۶۰ نانومتر و نمونه کپه ای GaN (نمونه ۱) [۳۹ و ۴۰].....۸۴

شکل ۴-۹ : تغییرات ضرایب متناسب با عکس چگالی دررفتگیها با تراکم بالا و پایین بر حسب قطرهای متفاوت نانوسیم های GaN.....۸۷

شکل ۴-۱۰ : رسانندگی گرمایی نمونه نانوسیم GaN با قطر ۱۶۰ nm بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.....۸۸

شکل ۴-۱۱ : رسانندگی گرمایی نمونه نانوسیم GaN با قطر ۱۶۰ nm بر حسب تابعی از دما. خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ بدون در نظر گرفتن سازوکار مربوط به دررفتگیها با تراکم پایین در رسانندگی گرمایی ماده است.....۸۹

شکل ۴-۱۲ : رسانندگی گرمایی نمونه های نانوسیم GaN با قطر الف) ۱۲۶ nm، ب) ۱۰۰ nm و پ) ۹۷ nm بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.....۹۰

شکل ۴-۱۳ : تغییرات دمایی رسانندگی گرمایی در نمونه های سرامیکی بازپخت شده $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq x \leq 0.06$). منحنی خط پر متعلق به نمونه ZnO بدون آرایش می باشد [۱۲]..... ۹۲

شکل ۴-۱۴ : داده های تجربی رسانندگی گرمایی نمونه سرامیکی بازپخت شده ZnO بر حسب تابعی از دما [۱۲]. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است. مربع توخالی در این شکل موقعیت رسانندگی گرمایی نمونه لایه نازک ZnO [۱۸] را در دمای اتاق، نشان می دهد..... ۹۴

شکل ۴-۱۵ : رسانندگی گرمایی نمونه سرامیکی بازپخت شده $Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$ بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است..... ۹۶

شکل ۴-۱۶ : رسانندگی گرمایی نمونه سرامیکی بازپخت شده الف) $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ ب) $Zn_{0.96}Ni_{0.04}O$ پ) $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ ت) $Zn_{0.94}Ni_{0.06}O$ بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است..... ۹۷

شکل ۴-۱۷ : داده های رسانندگی گرمایی کل بر حسب دما مربوط به نانوپودرهای سرامیکی $Zn_{1-x}Al_xO$ با $0 \leq x \leq 0.04$ [۱۱]..... ۹۸

شکل ۴-۱۸ : داده های رسانندگی گرمایی تصحیح شده وابسته به شبکه بلوری مربوط به نانوپودرهای سرامیکی $Zn_{1-x}Al_xO$ با $0 \leq x \leq 0.04$ بر حسب تابعی از دما..... ۹۹

شکل ۴-۱۹ : رسانندگی گرمایی نمونه‌ی سرامیکی ZnO [۱۱] بدون آرایش بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی در رسانندگی گرمایی ماده است.....۱۰۲

شکل ۴-۲۰ : رسانندگی گرمایی نمونه‌ی سرامیکی الف) $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$ ، ب) $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ و پ) $Zn_{0.96}Al_{0.04}O$ بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.....۱۰۳

شکل ۴-۲۱ : رسانندگی گرمایی کل بر حسب تابعی از دما مربوط به نانو پودرهای سرامیکی $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0 \leq y \leq 0.05$ ، $0.02 \leq x \leq 0.04$) [۴۲].....۱۰۵

شکل ۴-۲۲ : رسانندگی گرمایی شبکه بر حسب تابعی از دما مربوط به نانو پودرهای سرامیکی $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0 \leq y \leq 0.02$ ، $0.02 \leq x \leq 0.03$).....۱۰۶

شکل ۴-۲۳ : رسانندگی گرمایی نمونه‌ی سرامیکی $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.....۱۰۹

شکل ۴-۲۴ : رسانندگی گرمایی نمونه‌ی سرامیکی الف) $Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$ ب) $Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$ پ) $Zn_{0.96}Al_{0.03}Ga_{0.01}O$ ت) $Zn_{0.95}Al_{0.03}Ga_{0.02}O$ بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.....۱۱۰

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: پارامترهای ساختاری GaN با ساختار ورتسایت [۱۹]..... ۷
- جدول ۲-۱: ثابت های شبکه مربوط حالت های مختلف ماده GaN [۱۹]..... ۸
- جدول ۳-۱: پارامترهای شبکه ترکیبات نیتروژن دار در دمای اتاق (۳۰۰K) [۱۹]..... ۸
- جدول ۴-۱: تاثیر غیر ایده آلی شبکه بر میدان خودبه خودی در ترکیبات III-نیترایدها [۱۹]..... ۹
- جدول ۵-۱: پارامترهای ساختاری ZnO با ساختار ورتسایت [۲۶]..... ۱۳
- جدول ۱-۲: پارامترهای برازشی گزارش شده، مربوط به سازوکارهای مختلف در نمونه های کپه ای GaN [۳۹]..... ۱۹
- جدول ۲-۲: چگالی انواع آلاینده ها و تهی جای های Ga در نمونه های کپه ای GaN [۳۹]..... ۲۱
- جدول ۳-۲: ابعاد دانه ها از نمونه های فشار شده ZnO و $Zn_{1-x}Al_xO$ [۱۱]..... ۳۹
- جدول ۱-۴: پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی در نمونه های کپه ای GaN..... ۷۳
- جدول ۲-۴: نتایج گزارش شده مربوط به پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی در نمونه های کپه ای GaN [۳۹]..... ۷۸
- جدول ۳-۴: پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی برای نمونه کپه ای (نمونه ۱) و سرامیکی GaN..... ۸۰
- جدول ۴-۴: پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی برای نمونه های نانوسیم و کپه ای GaN (نمونه ۱)..... ۸۵
- جدول ۵-۴: مقادیر محاسبه شده مربوط به مسافت میانگین پوشش آزاد (l) و ضریب A..... ۸۶

جدول ۴-۶ : پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی مربوط به نمونه های

۹۳..... $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq x \leq 0.06$)

جدول ۴-۷ : پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی برای نمونه های

۱۰۰..... ZnO و $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$)

جدول ۴-۸ : پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی مربوط به نمونه های

۱۰۷..... $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0 \leq y \leq 0.02$ و $0.02 \leq x \leq 0.03$)

فصل اول

کاربرد رسانندگی گرمایی و آشنایی با

خواص نیمرساناهای GaN و ZnO

۱-۱ مقدمه

ارزش رسانندگی گرما از زمانی آغاز شد که بشر دریافت در یک دمای بخصوص وقتی اجسام مختلف را لمس می کند بعضی نظیر فلزات احساس سردی و بعضی نظیر چوب احساس گرمتری به ما می دهد. دلیل این موضوع آن است که فلزات در مقایسه با چوب گرما را سریعتر از بدن ما دور می کنند. این موضوع در پوشاک انسانها به ویژه در مناطق سردسیر تاثیر زیادی بر جای گذاشته است که لباس هایی از جنس پشم با رسانندگی گرمایی پایین از جمله آنهاست. در مواردی نیز همچون قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی نیازمند موادی با رسانندگی گرمایی بالا هستیم. برای مثال به منظور حفاظت از قطعات نیمرسانا از گرمایش بیش از حد، غالباً آنها را بر روی پایه ای از الماس قرار می دهند [۱]. این به دلیل آن است که الماس در دمای اتاق از هر فلزی رسانندگی گرمایی بالاتری دارد [۲]. بدین ترتیب گاهی ما به رسانندگی گرمایی بالا و گاهی به رسانندگی گرمایی پایین نیازمندیم. واضح است که وجود یک مجموعه داده در مورد رسانندگی گرمایی برای حل مشکلات تکنولوژی کافی نیست، بلکه این درک نظری از این پدیده است که ما را در پیش بینی رسانندگی مواد جدید یاری می دهد تا نیازهای جدیدی را برآورده سازیم.

علاوه بر اینها با توجه به اهمیت انرژی در زندگی امروزی تلاش زیادی برای مصرف بهینه و جلوگیری از اتلاف آن همواره مورد توجه بوده است. یکی از راههای بازیافت انرژی های هدر رفته از جاهایی نظیر گرم کننده های خانه ها، اگزوز اتومبیل ها و فرایندهای کارخانه ای، استفاده از دستگاههای ترموالکتریکی برای تبدیل این انرژی های از دست رفته (به صورت گرما) به انرژی الکتریکی است [۳]. این دستگاه ها به لحاظ اینکه هیچگونه گازهای آلوده کننده و تشعشعات رادیواکتیویته ندارند، دوستدار محیط زیست می باشند [۴]. بازدهی دستگاههای ترموالکتریکی که قادرند انرژی گرمایی را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل کنند به خواص ماده به کار رفته در آن

بستگی دارد که از طریق کمیت بدون بعد ZT موسوم به ضریب بهینگی^۱ بیان می شود [۴-۱۲] که در بخش ۳-۶ به توضیحات بیشتر در مورد آن پرداخته ایم. به منظور افزایش این ضریب می بایست رسانندگی گرمایی حتی الامکان کاهش داده شود و در مقابل رسانندگی الکتریکی و ضریب سیبک^۲ (توان ترموالکتریک) افزایش پیدا کند. به همین دلیل مطالعه رسانندگی گرمایی ماده به کار برده در این دستگاه ها می تواند در کاهش و کنترل اتلاف گرما تاثیر بسزایی داشته باشد [۴ و ۱۰].

در این میان نیمرساناهای نیتروژن دار شامل ترکیبات AlN ، GaN و InN به همراه انواع ترکیبات آلیاژی آنها به سبب برخورداری از گستره پوششی وسیع گاف نواری (1 eV - 6 eV) امکان کاربری در قطعات گوناگون الکترونیکی و اپتوالکترونیکی به ویژه در سیستمهای با توان بالا و دمای بالا را دارا هستند [۴ و ۷ و ۱۳-۱۵]. از جمله GaN ماده نیمرسانایی با گاف نواری مستقیم پهن (1 eV - $3/4\text{ eV}$) است (بخش ۱-۲) که کاربردهای گوناگون در دستگاههای الکترونیکی و اپتوالکترونیکی عمل کننده در محدوده دما و توان بالا را دارد. به منظور برخورداری از خواص گوناگون فیزیکی این ماده به ویژه خواص ترموالکتریک، اطلاع از شرایط تعادل ترمودینامیکی بخصوص خصوصیات انتقال گرما بسیار حائز اهمیت است [۱۴-۱۷]. بین مواد اکسیدی ترکیب ZnO که به عنوان نیمرسانایی با گاف نواری پهن و مستقیم ($3/37\text{ eV}$) بشمار می آید (بخش ۱-۳) به دلیل غیر سمی بودن، کاربردهای بیشماری در علم و تکنولوژی به خصوص در دستگاه های ترموالکتریک پیدا کرده است [۱۱]. با این وجود این ماده با ساختار ورتسایت به دلیل داشتن اتمهای سبک و پیوند کوالانسی قوی بین آنها رسانندگی گرمایی بالایی از خود نشان می دهد که برای کاربردهای ترموالکتریک مطلوب نمی باشد [۱۲]. مقدار K برای این ماده در حالت کپه ای تا $100 \frac{W}{m-K}$ هم

^۱ Figure of Merit

^۲ Seebeck

گزارش شده است [۱۸ و ۱۲]. بررسی های اخیر بر روی نانو پودرهای سرامیکی این ماده نشان می دهد که نه تنها به خاطر محدودیت ابعادی ماده که باعث افزایش پراکندگی مرزی می شود بلکه می توان از طریق اضافه کردن عناصر اضافی دیگر نظیر Ni، Al، Ti و Sb و تشکیل نمونه های آلیاژی، رسانندگی گرمایی را تا حد قابل توجهی کاهش داد، به طوری که ضریب سیبک و رسانندگی الکتریکی در آن چندان دستخوش تغییر نشود [۱۲]. به همین منظور مطالعه نظری سازوکارهای مؤثر در کاهش رسانندگی گرمایی این ماده در حالت آرایش شده و غیر آرایش شده می تواند در بهبود ضریب بهینگی و نیز انتخاب بهترین میزان و نوع آرایش ما را یاری کند.

۲-۱ خواص نیمرسانای GaN

GaN ماده نیمرسانای متعلق به گروه III-V جدول تناوبی و با گاف نواری مستقیم پهن (eV) ۳/۴ می باشد [۱۹ و ۱۴]. وجود نیتروژن به عنوان کوچکترین و الکترون خواه ترین عنصر گروه V جدول تناوبی در نیمرساناهای نیتروژن دار، این ترکیبات را در میان ترکیبات دیگر گروه III-V بسیار ویژه ساخته است. رشد این ماده بسیار سخت به دلیل نقطه ذوب بالا و فشار تعادلی بالای نیتروژن بسیار مشکل است [۲۰]. اما به دلیل دارا بودن خواص اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی نظیر کاربرد در لیزرها، دیودهای گسیلنده نور، ترانزیستورها [۱۳ و ۲۱-۲۳]، چاههای کوانتومی، دستگانه های نمایش، کلیدهای فوق سریع، چشمه های مولد امواج میکروموج [۷ و ۱۴ و ۱۶ و ۱۹ و ۲۴] و کاربردهای بسیار دیگر، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. اکثر نیمرساناهای نیتروژن دار گروه III-V نظیر GaN، AlN و InN در ساختار ورتسایت^۱ یا زینک-بلند^۲ به حالت بلور درمی آیند. با این وجود ساختار ورتسایت از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر است [۱۹]. شکل ۱-۱ بلور

^۱ Wurtzite

^۲ Zinc-blende

GaN با ساختار ورتسایت را نشان می دهد [۲۵]. در ذیل به بررسی ساختار ورتسایت در نیمرساناهای نیتروژن دار، خصوصا GaN می پردازیم.



شکل ۱-۱: بلور GaN با ساختار ورتسایت [۲۵].

۱-۲-۱ ساختار بلوری نیمرسانای GaN

این ساختار شامل دو زیر شبکه تنگ پکیده ششگوشی^۱ در هم نفوذ کرده می باشد که نسبت به هم به اندازه $u_0 = \frac{3}{8} = 0.375$ انتقال یافته اند که پارامتر u_0 همانطور که در شکل ۱-۲ مشخص شده، طول پیوند آنیون-کاتیون (فاصله نزدیکترین همسایه) در راستای [0001] را نشان می دهد [۱۹]. هر زیر شبکه در این ساختار دارای چهار اتم در نوع مخالف زیر شبکه دیگر می باشد به طوری که هر اتم توسط چهار اتم از نوع دیگر به شکل یک چهار ضلعی احاطه شده است. ساختار ورتسایت به دلیل دارا بودن سلول واحد ششگوشی دارای دو ثابت شبکه است که با پارامترهای a_0 و c_0 نشان دهنده طول ضلع ششگوشی پایه و ارتفاع شبکه ششگوشی، مشخص می شوند (شکل ۱-۲). شاخص صفر مربوط به حالت تعادلی شبکه می باشد. جالب توجه آنکه میزان

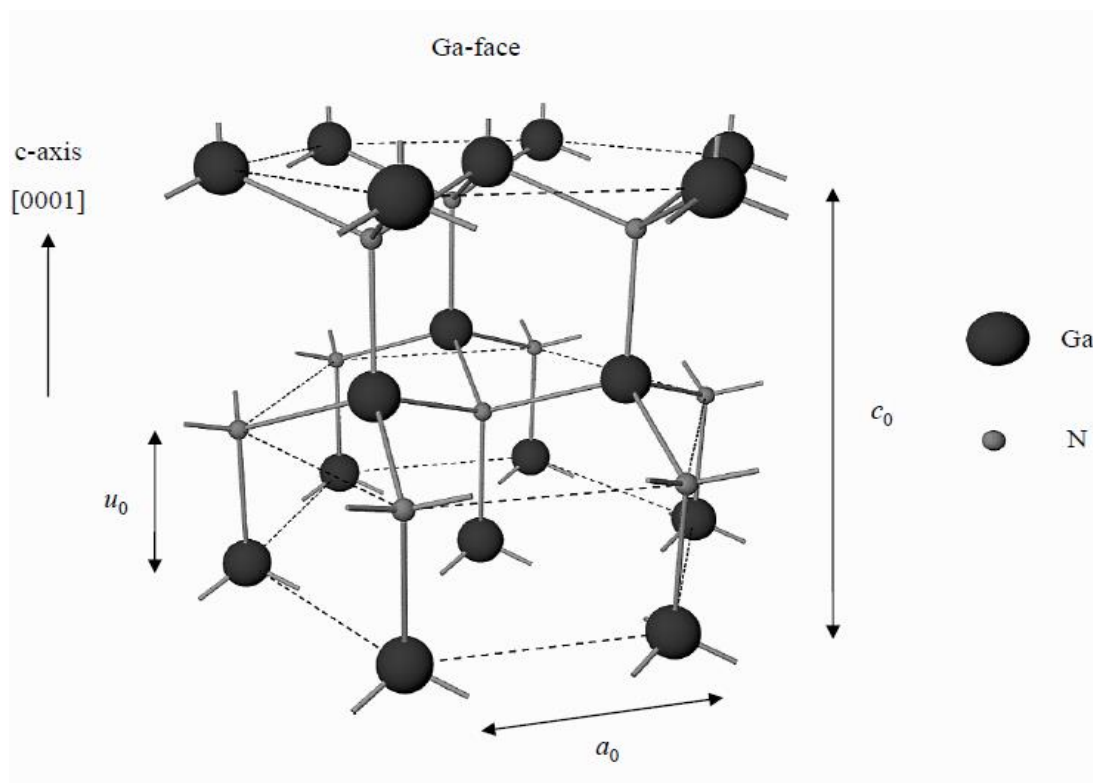
^۱ Hexagonal close-packed (hcp)

انحراف ساختار ورتسایت از چیدمان ایده آل خود با تغییر در $\frac{c_0}{a_0}$ یا u_0 مشخص می شود که

نسبت c_0/a_0 با پارامتر u_0 رابطه نزدیکی به صورت زیر دارد [۲۶]

$$u_0 = \frac{1}{3} \left(\frac{a_0}{c_0} \right)^2 + \frac{1}{4} \quad (1-1)$$

به طوری که هر گاه نسبت c_0/a_0 کاهش پیدا کند، پارامتر u_0 به گونه ای افزایش پیدا می کند که فواصل در چهار ضلعی تقریباً ثابت بماند.



شکل ۱-۲: چیدمان اتمی بلور GaN با رویه Ga در ساختار ورتسایت [۱۹].

بردارهای انتقال مربوط به این ساختار $\vec{a} = a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right)$ و $\vec{b} = b \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right)$ و

$\vec{c} = c(0,0,1)$ و بردارهای پایه این ساختار $(0,0,0)$ ، $(0,0,uc)$ و $a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{c}{2a} \right)$ و

$a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \left[u + \frac{1}{2} \right] \frac{c}{a} \right)$ می باشند [۲۶]. این ساختار فاقد تقارن وارون سازی در راستای

[0001] و یا همان محور c می باشد. به این معنی که تعریف موقعیت یک اتم روی یک صفحه

تنگ پکیده با مختصات (X و Y و Z) با موقعیت آن اتم در مختصات (-X و -Y و -Z) یکسان نمی باشد [۱۹]. پیوندهای شیمیایی ترکیبات III-نیتراید ها با ساختار ورتسایت نظیر GaN به طور عمده از نوع کوالان می باشد این بدان معناست که هر اتم با چهار اتم از نوع دیگر همانند چهار ضلعی در اطرافش محصور شده است. به دلیل اختلاف بالای الکترونگاتیویته بین اتم های Ga و N، علاوه بر پیوندکوالان سهم پیوند یونی قابل توجهی هم وجود دارد که پایداری فاز ساختاری مربوطه را رقم می زند. بلورهای ورتسایت GaN دارای دو رویه متمایز Ga و N^۱ می باشند [۱۹]. شکل ۱-۲ چیدمان اتمی در بلور GaN با رویه Ga را نشان می دهد. ثابت های شبکه و دیگر پارامترهای مربوط به این ماده با ساختار ورتسایت در جدول ۱-۱ خلاصه شده اند. همچنین ثابت های شبکه برای حالت های مختلف ماده GaN در جدول ۱-۲ آمده است [۱۹].

جدول ۱-۱: پارامترهای ساختاری GaN با ساختار ورتسایت [۱۹].

| | | |
|-----------------------------------|----------|------------------------|
| Lattice constant (Å) | a_0 | 3.189 |
| Lattice constant (Å) | c_0 | 5.185 |
| Volume per atom (Å ³) | V_0 | 11.42 |
| Density (kg/m ³) | ρ | 6150 |
| Elastic constant (GPa) | C_{11} | 390 |
| | C_{12} | 145 |
| | C_{33} | 398 |
| Bond length (Å) | r_0 | 2.06 |
| Melting point (K) | T_m | 2550 |
| Average atomic mass (kg) | M | 70.2×10^{-27} |
| Enthalpy (KJ/mol) | H_m | 157 |

برای یک بلور کامل، نسبت c_0/a_0 مساوی با $\sqrt{\frac{8}{3}}=1/633$ و مقدار u_0 مساوی با $0/375$ است [۱۹] و ۲۶ و ۲۷]. به دلیل تفاوت در یون های مثبت فلزی، این مقادیر در ترکیبات GaN، AlN و InN

^۱ Ga-face & N-face

مقادیر متفاوتی دارد. جدول ۳-۱ مقادیر مذکور و به علاوه پارامترهای شبکه مربوط به این ترکیبات را در دمای اتاق (۳۰۰K) نشان می دهد [۱۹]. به خوبی آشکار است که GaN نزدیکترین مقادیر را به بلور حقیقی دارد.

جدول ۲-۱: ثابت های شبکه مربوط به حالت های مختلف ماده GaN [۱۹].

| Sample | $a_0(\text{\AA})$ | $c_0(\text{\AA})$ | c_0/a_0 |
|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| Powder | 3.160 ± 0.008 | 5.125 ± 0.010 | 1.622 ± 0.006 |
| Powder | 3.190 ± 0.002 | 5.190 ± 0.002 | 1.627 ± 0.002 |
| Bulk | 3.190 ± 0.001 | 5.189 ± 0.001 | 1.627 ± 0.001 |
| Bulk | $3.1879-3.1894$ ± 0.0002 | $5.1856-5.1865$ ± 0.0001 | 1.6267 ± 0.0002 |
| Relaxed epitaxial layer on sapphire | 3.1892 ± 0.0009 | 5.1850 ± 0.0005 | 1.6257 ± 0.0008 |
| Epitaxial layer on sapphire | 3.1871 ± 0.0003 | 5.1857 ± 0.0001 | 1.6272 ± 0.0002 |
| Epitaxial layer on SiC | 3.1878 ± 0.0002 | 5.1854 ± 0.0001 | 1.6266 ± 0.0002 |
| Epitaxial layer on sapphire | 3.1836 ± 0.0002 | 5.1898 ± 0.0002 | 1.6302 ± 0.0002 |
| GaN substrate | 3.1896 ± 0.0002 | 5.1855 ± 0.0002 | 1.6258 ± 0.0002 |

جدول ۳-۱: پارامترهای شبکه ترکیبات نیتروژن دار در دمای اتاق (۳۰۰K) [۱۹].

| parameter | ideal | AlN | GaN | InN |
|--------------------|-------|--------|--------|--------|
| $a_0 (\text{\AA})$ | — | 3.112 | 3.189 | 3.54 |
| $c_0 (\text{\AA})$ | — | 4.982 | 5.185 | 5.705 |
| c_0/a_0 (exp.) | — | 1.6010 | 1.6259 | 1.6116 |
| c_0/a_0 (cal.) | 1.633 | 1.6190 | 1.6336 | 1.6270 |
| u_0 | 0.375 | 0.380 | 0.376 | 0.377 |

نزدیک بودن به بلور حقیقی عامل مهمی در تعیین میزان قدرت قطبش در ترکیبات نیتروژن دار می باشد. این قطبش از عدم تقارن در ساختار ورتسایت ناشی می شود، به این معنا که مرکز بارهای مثبت و منفی روی هم نمی افتد و به دلیل اینکه این قطبش در شبکه تعادلی و در کرنش صفر اتفاق می افتد به آن قطبش خودبه خودی^۱ گفته می شود که از مشخصه های ساختار

^۱ Spontaneous

ورتسایت می باشد. این قطبش منجر به یک میدان الکتریکی می شود که به میدان خود به خودی معروف است [۱۹]. از جدول ۴-۱ پیداست که هر چه بلور ترکیبات نیتروژن دار از بلور ایده آل دور می شود، قدرت این میدان افزایش می یابد [۱۹].

جدول ۴-۱: تاثیر غیر ایده آلی شبکه بر میدان خودبه خودی در ترکیبات III-نیترایدها [۱۹]

| parameter | ideal | AlN | GaN | InN |
|------------------|-------|--------|--------|--------|
| c_0/a_0 | 1.633 | 1.6010 | 1.6259 | 1.6116 |
| $P_{SP} (C/m^2)$ | — | -0.081 | -0.029 | -0.032 |

یکی دیگر از عواملی که باعث انحراف بلور از یک بلور ایده آل می شود، اعمال کشش یا کرنش به نمونه است. این اعمال تنش در نمونه باعث می شود که پارامترهای شبکه برای تطبیق با شرایط جدید، تغییر کنند. این تغییرات باعث می شود که قدرت قطبش در نمونه تغییر کند. این قطبش اضافی ناشی از اعمال فشار به بلور ترکیبات III-نیترایدها، قطبش پیزوالکتریک^۱ نامیده می شود. به هنگام اعمال یک کرنش تراکمی ($a < a_0$) قطبش کل که مجموع دو قطبش خودبه خودی و پیزوالکتریک می باشد، به دلیل هم جهت نبودن دو قطبش مذکور کاهش می یابد و به هنگام اعمال کرنش کششی ($a > a_0$) قطبش کل افزایش می یابد. این دو نوع قطبش بطور اساسی خواص اپتیکی و الکتریکی ماده GaN را تحت تاثیر قرار می دهد [۱۹].

GaN بسیار سخت و از لحاظ مکانیکی پایدار است به طوری که در حالت خلوص بالا در برابر شکاف و ترک پایداری می کند و می تواند به صورت لایه نازک روی زیر لایه ای نظیر Si لایه نشانی شود به علاوه ظرفیت گرمایی و رسانندگی گرمایی بالایی دارد [۲۸]. یکی از مشخصه های مهم ماده GaN، تغییرپذیری در چگالی دررفتگی های موجود در این ماده است [۲۹و۷]. میدان

^۱ Piezoelectric

شکست الکتریکی بالا ($3 \frac{MV}{cm}$) و سرعت اشباع الکترونی بالا ($1/5 \times 10^7 \frac{cm}{s}$) GaN را به گزینه بسیار خوبی برای کاربرد در امواج میکرو در محدوده دمای بالا و توان بالا تبدیل کرده است [۳۰ و ۱۹]. همچنین این ماده به دلیل تحرک پذیری بالا ($1500-2000 \frac{cm^2}{Vs}$) و چگالی سطح الکترونی بالا ($1 \times 10^{13} cm^{-2}$) بسیار مفید برای کاربرد در ترانزیستورهای اثر میدانی و دستگاه های قدرت می باشد [۳۳ و ۳۰ و ۱۹]. به علاوه GaN تحت آلیش می تواند نوع n (آلیش با Si و O) و یا نوع P (آلیش با Mg) [۳۱] بشود.

GaN به دلیل گسیل نور در ناحیه آبی و فرابنفش، بیشترین کاربرد را در دستگاه های گسیلنده نور و منابع نوری نظیر LED^۱ (نسل جدید لامپ هایی که بر اساس دیودهای نوری بنا شده اند) دارد. LED ها منابع نوری جدیدی هستند که علاوه بر مصرف کم، تولید نور بالایی دارند. عمده نوری که این دستگاه ها تولید می کنند بستگی به ماده ای دارد که از آن ساخته شده اند. درخشندگی و طول عمر بالاتر LED های مبتنی بر ماده GaN در برابر LED های مبتنی بر موادی نظیر SiC و ZnO، GaN را به یک گزینه برتر برای ساخت این دستگاه ها تبدیل کرده است [۳۲ و ۱۹].

با وجود اینکه GaN با ساختار ورتسایت در مقایسه با ZnO، دارای مشخصه های پیزوالکتریکی بزرگتر و انرژی تحریک ($25 meV$) کوچکتری است، اما پایداری شیمیایی بالاتری نسبت به ZnO در شرایط جوی دارد [۲۳].

^۱ Light Emitting Diodes

۳-۱ خواص نیمرسانای ZnO

اکسید روی از ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI با فرمول شیمیایی ZnO و غالباً به شکل پودری سفید رنگ و غیر محلول در آب می باشد [۳۴] (شکل ۳-۱ [۳۵]).



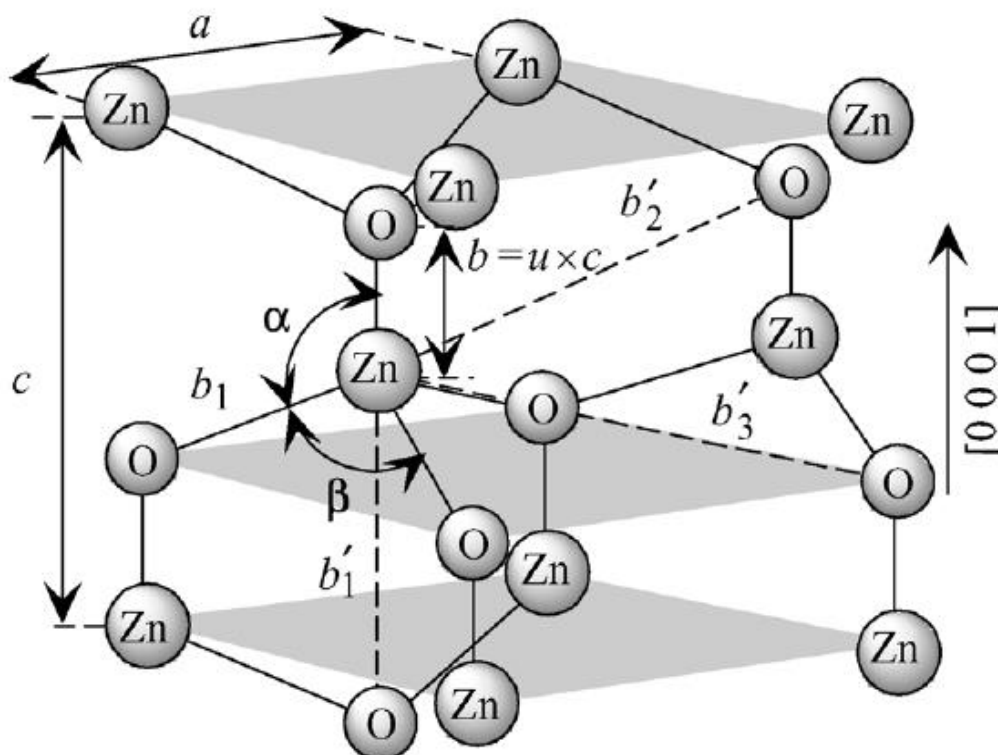
شکل ۳-۱: پودر ZnO با ساختار ورتسایت [۳۵]

اکسید روی یکی از غنی‌ترین مواد نیمرسانا است که سه مزیت عمده دارد: اول اینکه نیمرسانایی با گاف نواری مستقیم 3.37 eV و انرژی تحریک زیاد (60 meV در دمای اتاق) می‌باشد که باعث می‌شود در لیزر به عنوان ماده اولیه در دمای اتاق یا در دستگاه‌های گسیلنده نور با بازده بالا در دماهای بالاتر از دمای اتاق به کار رود و همچنین گسیل نوری نزدیک به ماوراء بنفش دارد. دوم این ترکیب ماده ای پیزوالکتریک است که در حسگرهای نیرو بسیار کاربرد دارد. و در نهایت اکسید روی زیست‌سازگار و ایمن می‌باشد و می‌تواند در کاربردهای پزشکی به راحتی و بدون روکش به کار رود [۲۶ و ۲۷ و ۳۳ و ۳۶]. با این خصوصیات اکسید روی می‌تواند زمینه‌های تحقیقاتی گوناگونی را در آینده ایجاد کند. به علاوه در علم مواد به عنوان ماده ای با رسانایی حرارتی بالا، آنتی بیوتیک و محافظ در برابر پرتو UV کاربرد دارد. این ترکیب همچنین در ساخت مواد فراوانی در صنعت مانند پلاستیک، سرامیک، شیشه، سیمان، لاستیک (تایر ماشین)، چوب، رنگها، گریس، پماد، چسب، مومها، رنگ دانه ها، غذاها، باتری و بسیاری از موارد دیگر به کار می رود. در علوم

پزشکی و بهداشت این ترکیب در پودر بچه، پمادهای پوستی برای درمان ضایعات پوستی (مانند سوختگی، اگزما و...)، کرم ضد آفتاب (به دلیل آثار ضد سموم)، شامپو ضد شوره و... استفاده می شود [۳۷ و ۳۸].

۱-۳-۱ ساختار بلوری نیمرسانای ZnO

ZnO شامل آنیون O^{2-} و کاتیون Zn^{2+} ترکیب نیمرسانایی از گروه II-VI می باشد و همانند GaN به علت اختلاف بالای الکترونگاتیویته بین Zn و O در مرز نیمرساناهای کوالان و یونی قرار گرفته است. در حالت بلوری در دو ساختار ورتسایت (هگزاگونال) و زینک بلند (مکعبی) می تواند ظاهر شود که در این بین ساختار ورتسایت پایدارتر و به همین دلیل پر کاربردتر است [۲۶ و ۳۳ و ۳۶].



شکل ۱-۴: چیدمان اتمی بلور ZnO با ساختار ورتسایت [۲۶].

ساختار ورتسایت در بخش ۱-۲-۱ به تفصیل برای ماده GaN توضیح داده شد. با این تفاوت که در اینجا یون های Zn از طریق یون های O در شکلی چهار ضلعی محصور شده اند و بالعکس. شکل ۴-۱ چیدمان اتمی ZnO با ساختار ورتسایت را نشان می دهد. با توجه به بخش ۱-۲-۱ ساختار ورتسایت به دلیل دارا بودن سلول واحد ششگوشی دارای دو پارامتر شبکه a_0 و c_0 می باشد. ثابت های شبکه و چند پارامتر مربوط به ZnO در جدول ۱-۵ ارائه شده است [۲۶].

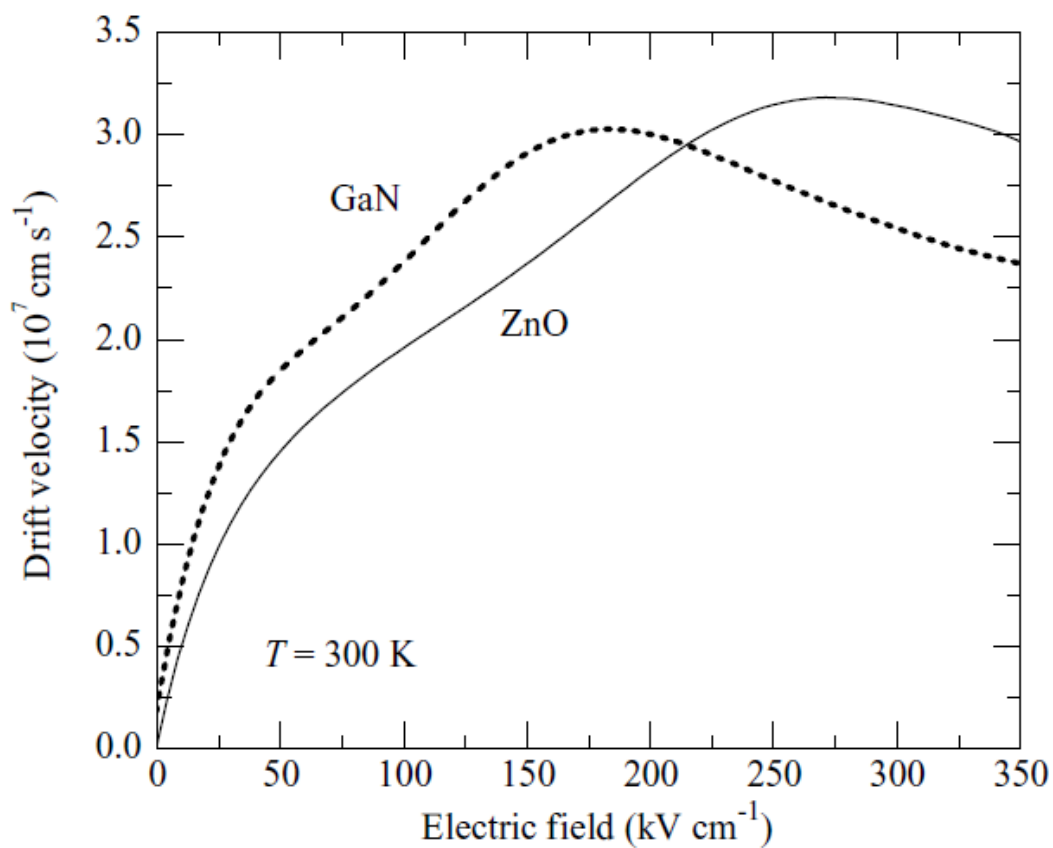
جدول ۱-۵: پارامترهای ساختاری ZnO با ساختار ورتسایت [۲۶].

| | | |
|----------------------------------|----------|-------|
| Lattice constant (Å) | a_0 | 3.25 |
| Lattice constant (Å) | c_0 | 5.20 |
| Volume per atom (Å^3) | V_0 | 23.80 |
| Density (kg/m^3) | ρ | 5606 |
| Elastic constant (GPa) | C_{11} | 209.7 |
| | C_{12} | 121.1 |
| | C_{33} | 210.9 |
| Melting point (K) | T_m | 2248 |

ذرات اکسید روی یکی از معمول ترین مواد با ساختارهای نانومتری می باشد که از تنوع بسیاری به صورت مختلف از جمله آرایه های سیمی، ساختارهای برجی شکل، نانو میله ها، نانو فنرها، نانو شانه ها و نانو حلقه ها برخوردار می باشد [۳۳]. این ساختارها می توانند کاربردهای جدیدی در الکترونیک نوری (دیودهای گسیل کننده نور، تقویت کننده های نوری، سلولهای خورشیدی)، حسگرها، ترانسفورماتورها و پزشکی داشته باشند [۳۳ و ۳۶]. ZnO در دمای بالای 1975°C می تواند به بخار روی و اکسیژن تجزیه شود و این خود نشانگر پایداری گرمایی بالای این ماده است [۲۶].

از مزیت های برجسته ZnO علاوه بر کاربرد در دستگاه های اپتوالکترونیکی، به دلیل دارا بودن سرعت اشباع الکترونی بالا، از کاربرد در دستگاه های الکترونیکی نیز برخوردار می باشد [۳۳].

شکل ۵-۱ مقادیر این کمیت را به ازای میدان های الکتریکی متفاوت برای نیمرساناهای ZnO و GaN نشان می دهد [۲۶].



شکل ۵-۱ : نمودار سرعت سوق بر حسب میدان الکتریکی برای ترکیبات نیمرسانای ZnO و GaN [۲۶]

فصل دوم

نگاهی بر مقالات مرور شده

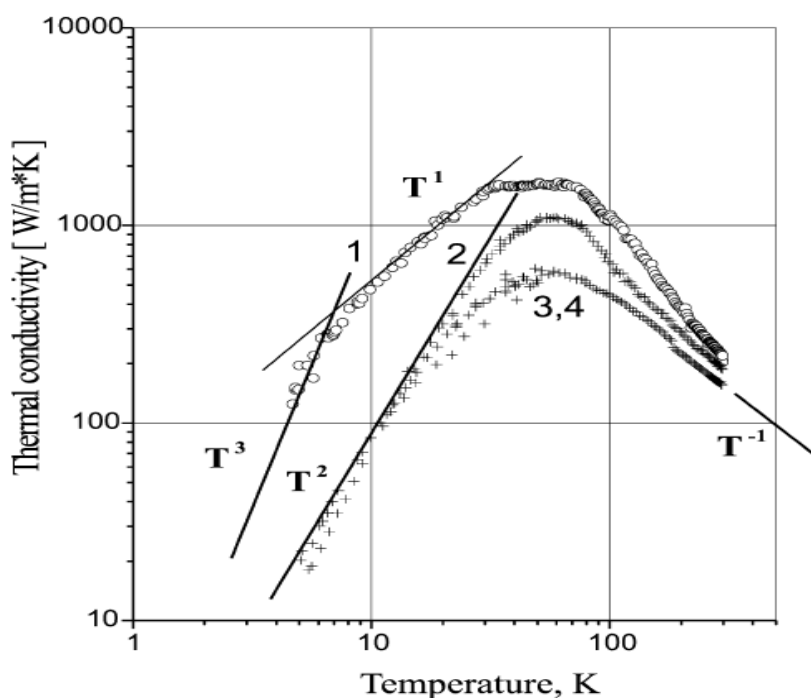
۲-۱ مقدمه

عوامل گوناگونی می توانند در بزرگی رسانندگی گرمایی یک ماده مؤثر باشند که برخی از آنها به خواص ذاتی ماده مربوط اند و برخی دیگر متأثر از عوامل غیر ذاتی نظیر دررفتگی ها و ناخالصیها می باشند که ممکن است به دلیل تفاوت در شرایط رشد، تغییر شکل یا تغییر ابعاد، حبس کوانتومی، بلورینگی و یا عدم آن به وجود آمده باشد. این عوامل هر کدام می تواند به تنهایی منجر به تغییرات زیادی در ماده و در نهایت تغییر رسانندگی گرمایی شود. در مقالات دنبال شده در این بررسی اثر هر کدام از این عوامل را روی رسانندگی گرمایی دو ماده GaN و ZnO به خوبی می توان مشاهده کرد. در بخش ۲-۲ رسانندگی گرمایی نمونه های گزارش شده توسط جزوسکی و همکاران [۳۹] مربوط به چهار نمونه کپه ای GaN را دنبال می کنیم. در بخش ۲-۳ رسانندگی گرمایی نانوبلورک های سرامیکی GaN گزارش شده توسط سولکوسکی و همکاران [۲۱] را مرور می کنیم. در بخش ۲-۴ رسانندگی گرمایی نانوسیم های GaN [۴۰] را مطالعه می کنیم. بخش ۲-۵ گزارشی از خواص ترموالکتریکی مواد نیتروژن دار و ترکیبات آلیاژی آنها را نشان می دهد [۴۱ و ۴۲] و در بخش های ۲-۶ تا ۲-۸، خواص ترموالکتریکی و رسانندگی گرمایی سرامیک های ZnO را در حالت بدون آلیش و آلیش شده [۴۳ و ۴۴] مرور می کنیم.

۲-۲ رسانندگی گرمایی نمونه های کپه ای GaN

ترکیبات III- نیترایدها به سبب کاربرد در دستگاه های الکترونیکی و اپتوالکترونیکی با توان بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده است. بررسی رسانندگی گرمایی و اتلاف گرما در محدوده توان بالا و دمای بالا به جنبه مهمی برای طراحی این دستگاه ها تبدیل شده که می تواند از نقطه نظر علمی و نیز از لحاظ کاربردی مهم باشد [۴۳]. با توجه به اینکه GaN ماده ای نیمرسانا می باشد، ترابرد گرما می تواند نه تنها از طریق فونون ها بلکه از طریق الکترون ها هم صورت بگیرد. با این حال به دلیل کوچک بودن سهم الکترونی، تنها سهم مربوط به فونون ها در نظر گرفته شده

است [۳۹]. در میان سازوکارهای گوناگون پراکندگی فونونی، علاوه بر فرایندهای واگرد و پراکندگی از مرزهای نمونه، سازوکارهای مربوط به ناراستی‌های ساختاری نیز در تولید مقاومت گرمایی سهم بسزایی دارد. اطلاع از سهم اینگونه فرایندهای پراکندگی می‌تواند در درک و میزان تاثیر گذاری ناکاملی‌های بلوری مفید باشد. شکل ۱-۲ داده‌های رسانندگی گرمایی چهار نمونه کپه ای GaN، گزارش شده توسط جزوسکی و همکاران^۱ [۳۹] را نشان می‌دهد که از لحاظ ساختار هندسی مشابه، اما در فرایند رشد با هم متفاوت‌اند. این نمونه‌ها در شرایط دمایی بالا (1500°C) و فشار بالا ($1/5\text{GPa}$) رشد یافته‌اند و به صورت تک بلور و فاقد مرزهای دانه‌ای، با تراکم الکترونی $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ و ضخامت $100 \mu\text{m}$ می‌باشند. نمونه‌های گزارش شده در دو نوع اند: ۳ نمونه از نوع n با رسانندگی بالا و یک نمونه آلاینش شده با Mg با مقاومت بالا.



شکل ۱-۲: وابستگی دمایی داده‌های تجربی رسانندگی گرمایی در چهار نمونه کپه ای GaN [۳۹].

^۱ Jezowski et. al.

این مطالعه سیستماتیک حاکی از آن است که بهترین نمونه (نمونه ۱) از بالاترین مقدار رسانندگی گرمایی، $K=1600\text{W/m-K}$ در دمای $T_{\max}=45\text{K}$ ، نسبت به نمونه های دیگر برخوردار است. این بیشینه برای نمونه های ۲ و ۳ در دمای 60K به ترتیب برابر 1050W/m.K و 590 می باشد. داده های مربوط به نمونه ۴ وابستگی دمایی رسانندگی گرمایی بلور آلایش شده با Mg را نشان می دهد که مشابه با رسانندگی گرمایی نمونه ۳، نمونه ای از نوع n، می باشد. رسانندگی گرمایی نمونه های ۱-۴ در دمای اتاق هم متفاوت است. به طوری که برای نمونه ۱ مقدار $K=226\text{W/m-K}$ ، در حالی که برای نمونه ۲ برابر $K=180\text{W/m-K}$ و برای نمونه های ۳ و ۴ برابر $K=160\text{W/m-K}$ می باشد.

در دماهای بسیار پایین ($4/2-8$ کلوین) رسانندگی گرمایی نمونه ۱ وابستگی دمایی T^3 را نشان می دهد که نشان دهنده این است که رسانندگی گرمایی در این محدوده توسط پراکندگی از مرزهای نمونه کنترل می شود. در دماهای اندکی بالاتر ($T>8\text{K}$) رسانندگی گرمایی نمونه ۱ متناسب با T تا دمای $T=45\text{K}$ افزایش پیدا می کند. اما در نمونه های ۲ و ۳ رسانندگی گرمایی وابستگی T^2 را در محدوده دماهای بسیار پایین تا $T=60\text{K}$ نشان می دهد. این نوع وابستگی را می توان همبسته با ناراستی های گسترده دانست. در دماهای $60 \leq T \leq 300\text{K}$ وابستگی دمایی رسانندگی گرمایی برای نمونه های ۳ و ۴ متناسب با عکس دما است. اما در نمونه های ۱ و ۲ وابستگی دمایی رسانندگی گرمایی از وابستگی T^{-1} انحراف پیدا می کند و فرایند واگرد کنترل کننده اصلی رسانندگی گرمایی در این محدوده دمایی می باشد. به گزارش این مقاله دلیل این امر آن است که برای بلور های با کیفیت بالاتر فرایندهای ذاتی نظیر فرایندهای واگرد عمدتا رسانندگی گرمایی ماده را کنترل می کند. به منظور تحلیل نظری ترابرد گرما در بلور های GaN با این فرض که $W=K^{-1}$ می توان مقاومت گرمایی را به این صورت نوشت [۴۴]

$$W = AT^{-3} + BT^{-1} + CT^{-2} + DT + E(3T/\theta_D)\exp(-\theta_D/3T) \quad (1-2)$$

جملات متوالی در این فرمول به ترتیب نشان دهنده پراکندگی از : مرزهای نمونه، دررفتگی های منزوی^۱، میدان های کرنشی بلند برد، ناخالصی ها و جمله آخر سهم مربوط به فرایندهای واگرد را نشان می دهد. جدول ۱-۲ نتایج گزارش شده مربوط به پارامترهای متناسب با این فرایندها را نشان می دهد [۳۹]. همچنین نتایج نظری مربوط به برازش داده های مقاومت گرمایی کل با در نظر گرفتن همه سازوکارهای موجود در معادله ۱-۲ برای چهار نمونه GaN در شکل ۲-۲ گزارش شده است.

جدول ۱-۲ : پارامترهای برازشی گزارش شده، مربوط به سازوکارهای مختلف در نمونه های کپه ای GaN [۳۹].

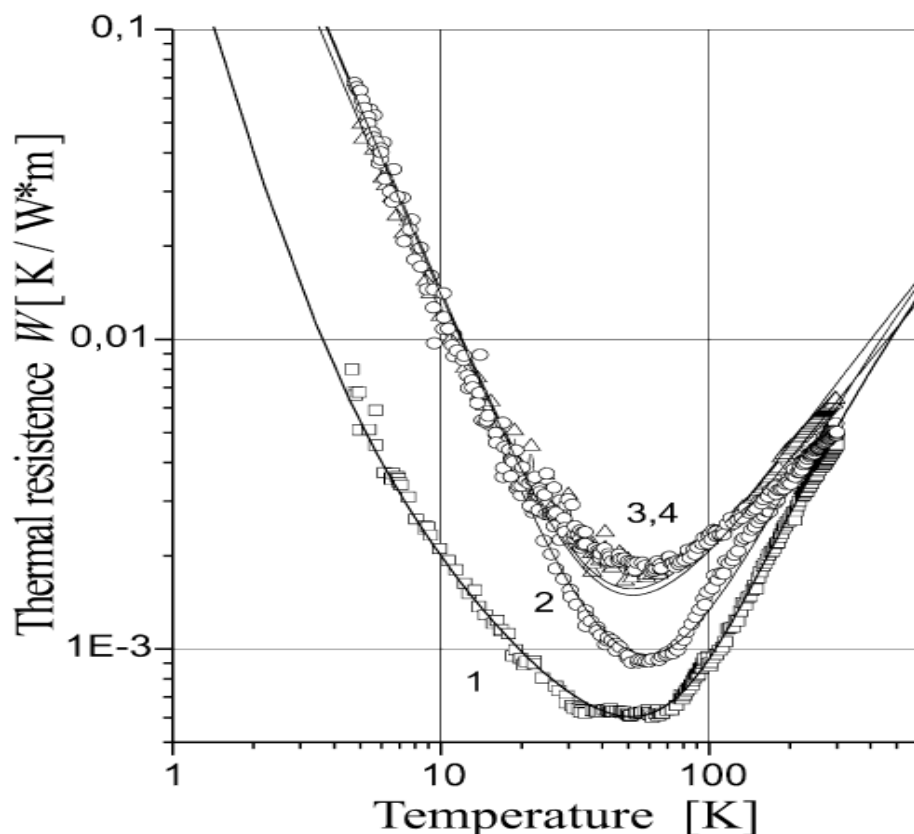
| نمونه | A | B | C | D | E |
|---------|------|-------|------|---------------------|--------|
| نمونه ۱ | ۰/۲۵ | ۰/۰۱۷ | ۰ | 5×10^{-6} | ۰/۰۰۲۵ |
| نمونه ۲ | ۰/۲۵ | ۰ | ۱/۳۰ | 7×10^{-6} | ۰/۰۰۲۵ |
| نمونه ۳ | ۰/۲۵ | ۰ | ۱/۳۴ | 21×10^{-6} | ۰/۰۰۰۳ |
| نمونه ۴ | ۰/۲۵ | ۰ | ۱/۴۴ | 20×10^{-6} | ۰/۰۰۰۳ |

به گزارش این گروه در واقع پراکندگی از مرزهای نمونه در نمونه ۲-۴ مشاهده نشده اما به دلیل اینکه نمونه های مورد نظر در این کار از لحاظ هندسی یکسان اند، ضریب متناظر با سازوکار پراکندگی مرزی، ضریب A، برای نمونه های ۲-۴ همانند نمونه ۱ در نظر گرفته شده است [۳۹].

همچنین پراکندگی فونونی از دررفتگی های منزوی در نمونه ۱ مشاهده شده ($B \neq 0$) در صورتی که این سازوکار برای نمونه ۲-۴ مشاهده نشده است. روش رشد دنبال شده در این کار حاکی از مقدار کمتر از 10^2 cm^{-2} دررفتگی منزوی در این نمونه ها می باشد. در این مورد پیش

^۱ Isolated

بینی های نظری [۳۹] فرض می کند که در مجاورت دمای اتاق، پراکندگی فونونی از دررفتگیهایی با چگالی کمتر از 10^{10} cm^{-2} نمی تواند رسانندگی گرمایی GaN را تحت تاثیر قرار بدهد. نتایج تجربی گزارش شده در این مقاله نشان می دهد که در دماهای پایین تر رسانندگی گرمایی این ماده حتی با وجود مقادیر کمتر از 10^{12} cm^{-2} دررفتگی نیز می تواند محدود بشود.



شکل ۲-۲: بستگی دمایی مقاومت گرمایی W مربوط به چهار نمونه کپه ای GaN. خطوط پر مقاومت گرمایی متناظر با نتایج نظری را نشان می دهد [۳۹].

ضریب C همبسته با میدان های کرنشی بلند برد است. معمولاً دررفتگی ها را می توان به عنوان منبعی از میدانهای کرنشی بلند برد دانست. پراکندگی از میدان های کرنشی بلند برد به طور اساسی رسانندگی گرمایی ماده را در دماهای کمتر از دمای متناظر با K_{max} کاهش می دهد، همچنین مستقل از میزان آلاینش در ماده می باشد و به شرایط رشد بلور بستگی دارد [۳۹].

همانطور که از جدول ۱-۲ پیداست سازوکار متناظر با میدان های کرنشی بلند برد برای نمونه ۲ و ۳ و نیز برای نمونه ۴ ظاهر شده است.

سازوکار مرتبط با ناکاملی های نقطه ای شبکه نظیر ناراستی های نقطه ای، تهی جای ها، ناخالصی های ایزوتوپی و ... مهم ترین سازوکار ایجاد مقاومت گرمایی در دماهای بالا می باشد و پراکندگی فونونها از این نوع ناراستی ها، رسانندگی گرمایی را محدود می کند [۳۹]. سهم این پراکندگی در ایجاد مقاومت گرمایی از طریق پارامتر D مشخص شده است. با توجه به مقادیر این کمیت در جدول ۱-۲ نمونه ۱ کوچکترین مقدار را برای این کمیت داراست. از رسانندگی گرمایی پایین تر نمونه ۲ نسبت به نمونه ۱ آشکار است که پراکندگی از ناکاملی های نقطه ای در این نمونه بیشتر از نمونه ۱ می باشد. برای نمونه ۳ و ۴ این سهم پراکندگی چهار برابر بزرگتر از نمونه ۱ می باشد. روش رشد دنبال شده در این کار حاکی از آن است که نمونه های تحت بررسی از لحاظ ایزوتوپی یکسان باقی می ماند. به این معنا که اختلاف قابل توجه رسانندگی گرمایی نمونه ها در پراکندگی از ناراستی های نقطه ای از ناراستی هایی به جز ناراستی های ایزوتوپی سرچشمه می گیرد که می تواند از طریق شرایط رشد بلور تعیین بشود. جدول ۲-۲ چگالی آلاینده های خواسته و ناخواسته مختلف و همچنین چگالی تهی جای های Ga را در نمونه های تحت بررسی نشان می دهد.

جدول ۲-۲: چگالی انواع آلاینده ها و تهی جای های Ga در نمونه های کپه ای GaN [۳۹].

| Impurity/defect concentration (cm ⁻³) | Mg | C | H | Si | O | Ga-vacancy |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|
| <i>n</i> -type samples (Nos 1-3) | 1×10^{18} | 1×10^{19} | 7×10^{17} | 1×10^{17} | 1×10^{20} | 1×10^{18} |
| Mg doped sample No. 4 | 5×10^{19} | 1×10^{19} | 7×10^{17} | 1×10^{18} | 5×10^{19} | $\leq 1 \times 10^{16}$ |

جمله آخر در معادله ۱-۲ بیانگر خاصیت ذاتی از بلور های ایده آل موسوم به فرایند پراکندگی واگرد می باشد. نسبت پراکندگی فونون در چنین فرایندی به طور نمایی با دما افزایش پیدا می کند. در رابطه با کمیت θ_D (دمای دبای) در معادله ۱-۲، مبتنی بر مقادیر تجربی نمونه

های ۱ و ۲ مقدار $\theta_D \approx 400 \pm 60$ K برای این کمیت گزارش شده [۳۹] که در مطابقت خوبی با نتایج ساواستنکو^۱ و شلگ^۲ می باشد ($\theta_D \approx 400 \pm 25$ K) [۳۹]. این مقدار از مقدار K $\theta_D \approx 600 \pm 50$ گزارش شده تا کنون کوچکتر است [۴۳]. برای نمونه های ۳ و ۴ پراکندگی از ناراستی های نقطه ای بر پراکندگی واگرد غالب می شود و سهم فرایند واگرد ده مرتبه کوچکتر از نمونه های ۱ و ۲ می باشد. نتایج این تحلیل حاکی از حضور عواملی است که تا کنون در روش رشد بلور GaN کنترل نشده است.

۳-۲ رسانندگی گرمایی نانوبلورک های سرامیکی GaN

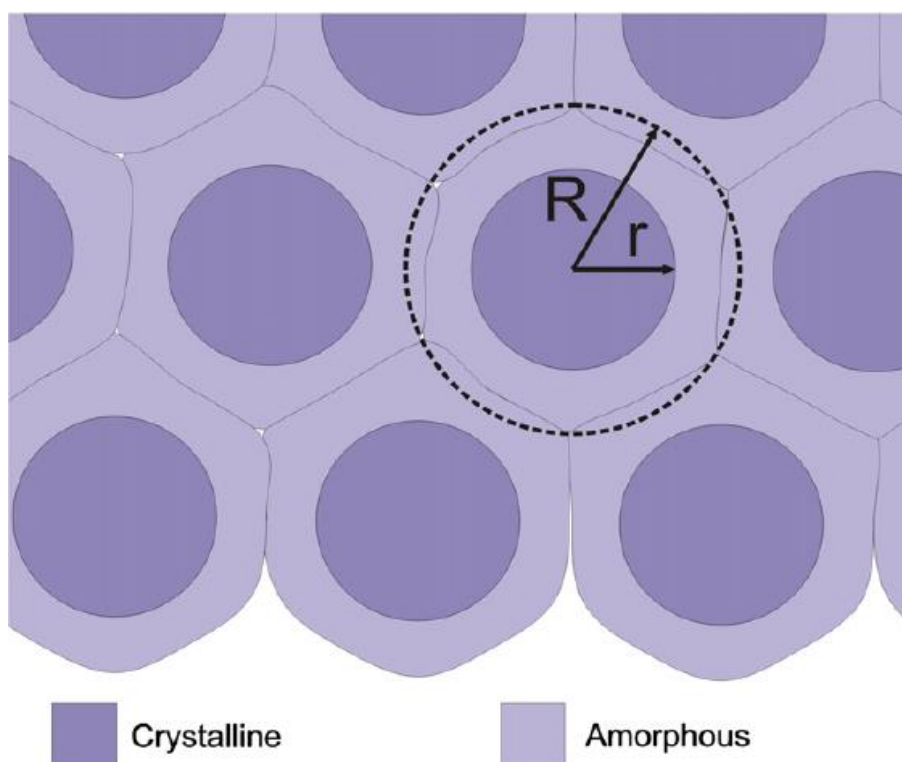
در دهه اخیر علاوه بر مواد لایه نازک GaN، مواد با ابعاد نانومتری بخاطر رفتارهای فیزیکی و شیمیایی غیر عادی ناشی از محدودیت ابعادی در آنها توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۲۱]. از آن جمله می توان به مواد سرامیکی چگالیده با دانه های نانومتری اشاره کرد که می توانند در موارد گوناگونی نظیر لایه های محافظ شفاف و سلول های سوختی اکسیدی جامد [۲۱] مورد استفاده قرار گیرند. به همین منظور نمونه های GaN را که به صورت قرص سرامیکی به ضخامت $0.5 \sim$ mm متشکل از نانوبلورک های فشرده به ابعاد $10/3$ nm است در نظر می گیریم. این نمونه ها توسط سولکووسکی و همکاران^۳ [۲۱] گزارش شده است. به گزارش این گروه این نمونه از طریق فشار داغ در دمای 800° C به مدت ۱ دقیقه و در فشار 4 GPa تهیه شده است. بنا به این گزارش ساختار درونی نمونه بدست آمده به صورت سلولهای ششگوشی در نظر گرفته شده که ناحیه مغزی آن کره ای در فاز بلورین و نواحی پوسته ای اطراف آن، بر اثر اعوجاج اتمهای

^۱Savastenko

^۲Sheleg

^۳Solkowski et. al.

در هم فرو رفته، در فاز آمورف بوده به طوری که نسبت حجمی ناحیه مرکزی آن به کل حجم سلول در حدود ۱۳٪ می باشد. شکل ۳-۲ طرح کلی از این ساختار را نشان می دهد [۲۱].



شکل ۳-۲ : طرح کلی از ساختار بلوری-آمورفی نانو بلورک های سرامیکی GaN [۲۱].

شکل ۴-۲ داده های تجربی بستگی C/T (C ظرفیت گرمایی ویژه مولی) بر حسب T^3 را برای نانوبلورک های سرامیکی GaN در دماهای پایین ($T < 12 \text{ K}$) نشان می دهد. گرمای ویژه کل در دماهای پایین می تواند به شکل زیر توصیف شود [۲۱ و ۱]

$$C_{tot} = C_l + C_e = \gamma T + AT^3 \quad (2-2)$$

که C_l در این عبارت مربوط به گرمای ویژه شبکه و C_e گرمای ویژه الکترونی را نشان می دهد. A و γ به ترتیب نشان دهنده ضرایب گرمای ویژه شبکه و گرمای ویژه الکترونی اند.

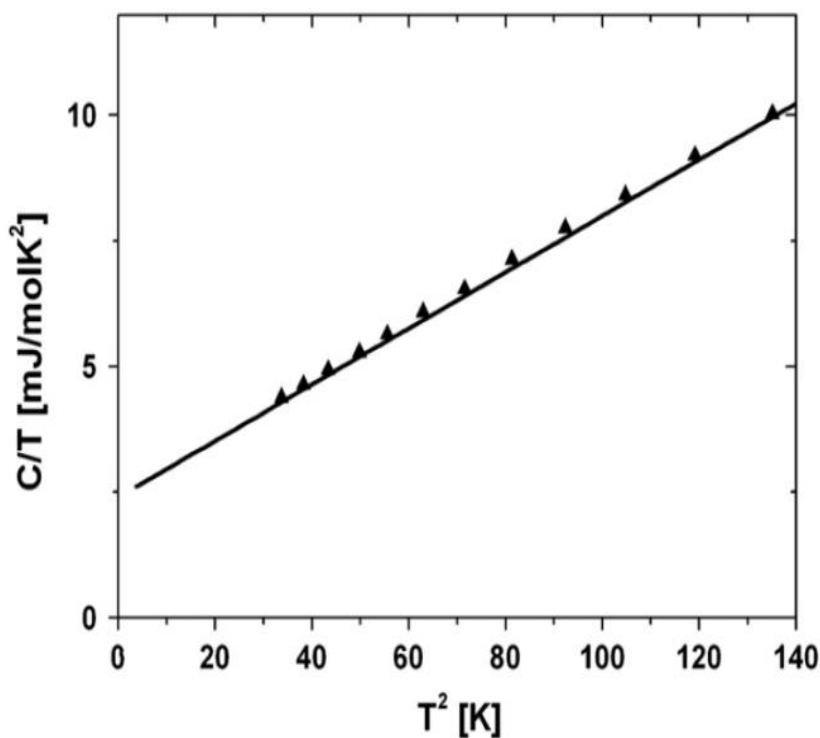
ضرایب γ و A با توجه به داده های شکل ۴-۲، تعیین شده و برای عبارت ۲-۲ داریم [۲۱]

$$C_{tot}(\text{mJ/mol K}) = 2.4T + 58 \times 10^{-3}T^3 \quad (3-2)$$

همچنین در دماهای به اندازه کافی پایین ($T \ll \theta_D$) با استفاده از مدل دبای برای گرمای ویژه شبکه، C_l می توان دمای دبای θ_D را مطابق با فرمول زیر تعیین کرد [۲۱]

$$C_l = 234N_A n k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (4-2)$$

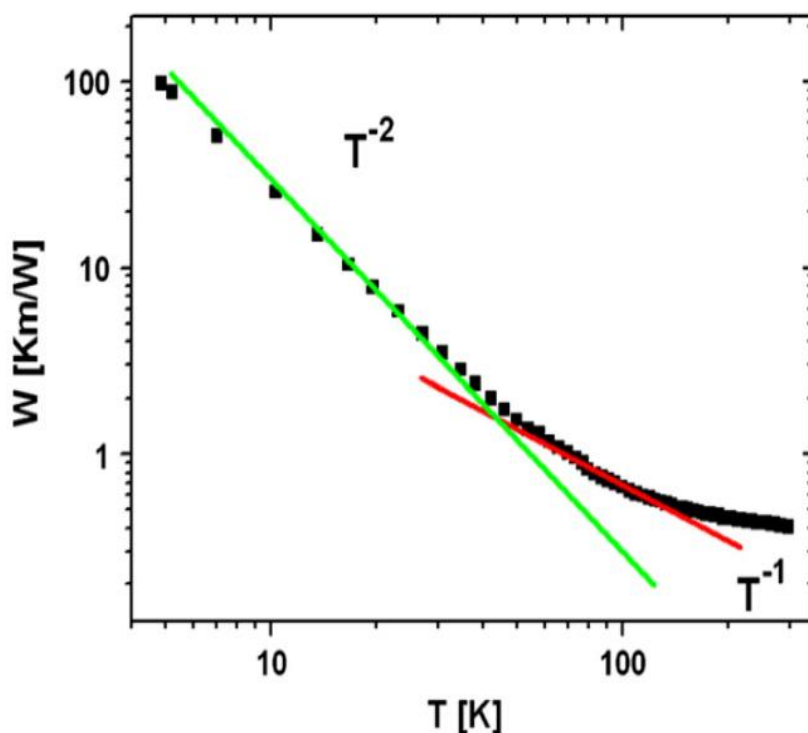
که مقدار 406 K با استفاده از داده های تجربی شکل ۴-۲ برای آن محاسبه و گزارش شده است [۲۱]. در این فرمول N_A عدد آووگادرو، $n=2$ تعداد عدد اتمی در فرمول شیمیایی GaN ، و k_B ثابت بولتزمن می باشد.



شکل ۴-۲ : داده های تجربی وابستگی C/T بر حسب T^2 مربوط به نانوبلورک های سرامیکی GaN [۲۱].

شکل ۵-۲ وابستگی دمایی مقاومت گرمایی نانوبلورک های سرامیکی GaN را نشان می دهد [۲۱]. مقاومت گرمایی مجموع سهم های متفاوتی می باشد ($W_{tot} = \sum_i W_i$). در سهم مربوط به پراکندگی فونونی همه کمیت ها وابسته به دما می باشد. به گزارش این مقاله دو سازوکار بیشترین سهم را در محدود کردن رسانندگی دارند: یکی دررفتگیهای منزوی و دیگری میدانهای کرنشی

بلند برد. همچنین بخش مسطح این منحنی در دماهای بالا می تواند به وجود فاز آمورفی ماده، به دلیل رشد در دمای بالا و فشار بالا، نسبت داده شود. محاسبات نظری پیش بینی می کند که این بخش مسطح در دماهای حدود 10 K اتفاق بیفتد اما داده های تجربی نشان می دهد که این اثر در دماهای بالاتر اتفاق می افتد [۲۱].

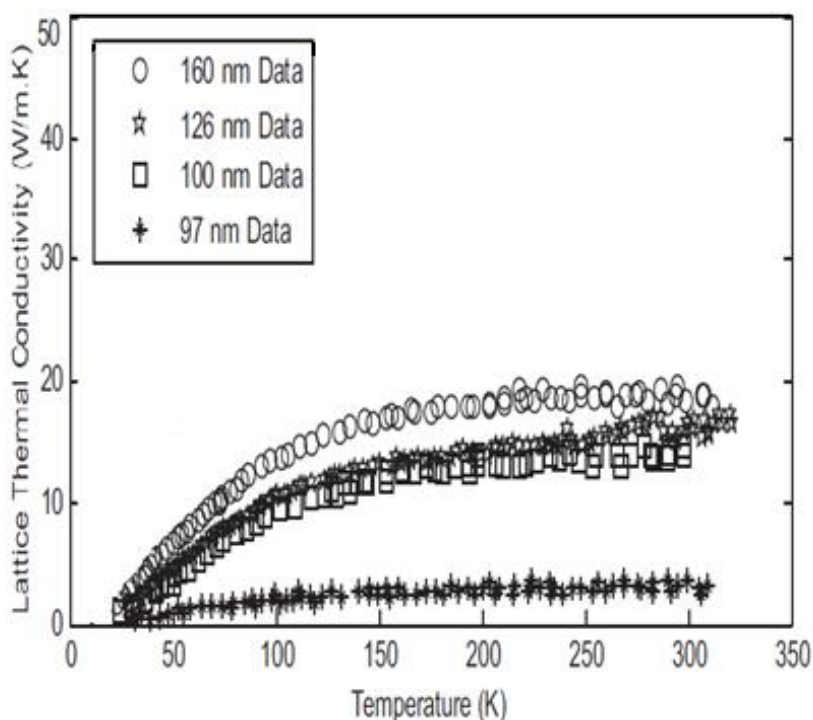


شکل ۲-۵: وابستگی دمایی مقاومت گرمایی نانو بلورک های سرامیکی GaN [۲۱]

۲-۴ رسانندگی گرمایی نانوسیم های GaN

امروزه نانوسیم های مواد نیمرسانای با گاف نواری پهن به علت برخورداری از خواص منحصر به فرد اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۴۵]. در این بین کاربردهای ممتاز نانوسیم های GaN در دستگاه های اپتوالکترونیکی نظیر دیود های گسیلنده نور، دیود لیزر ها و در دستگاه های الکترونیکی نظیر ترانزیستور های اثر میدانی، آنها را به موضوعی جالب برای تحقیق و بررسی تبدیل کرده است [۴۰].

شکل ۲-۶ وابستگی دمایی رسانندگی گرمایی مربوط به نانوسیم های GaN در محدوده قطر ۹۷-۱۶۰ nm با طول ۵ μm را نشان می دهد [۴۰]. که به خوبی بیان کننده آن است که با کاهش قطر رسانندگی گرمایی نمونه ها کاهش پیدا می کند.



شکل ۲-۶: داده های رسانندگی گرمایی مربوط به نمونه های نانوسیم GaN با قطر های ۹۷، ۱۰۰، ۱۲۶ و ۱۶۰ نانومتر [۴۰].

این نمونه ها تحت روش CVD^۱ رشد پیدا کرده و توسط تام و همکاران^۲ [۴۵] گزارش شده اند. به گزارش این مقاله نانوسیم ها در راستای [120] (عمود بر محور C) رشد یافته اند و دارای رویه ای هموار و سطح مقطع مثلثی (متساوی الساقین) می باشند. مهم تر اینکه، تحلیل TEM^۳ نشان می دهد که نانوسیم ها شامل ناراستی های توسعه یافته^۴ بیشتری اند که به کوتاهتر شدن

^۱ Thermal Chemical Vapor Deposition (CVD)

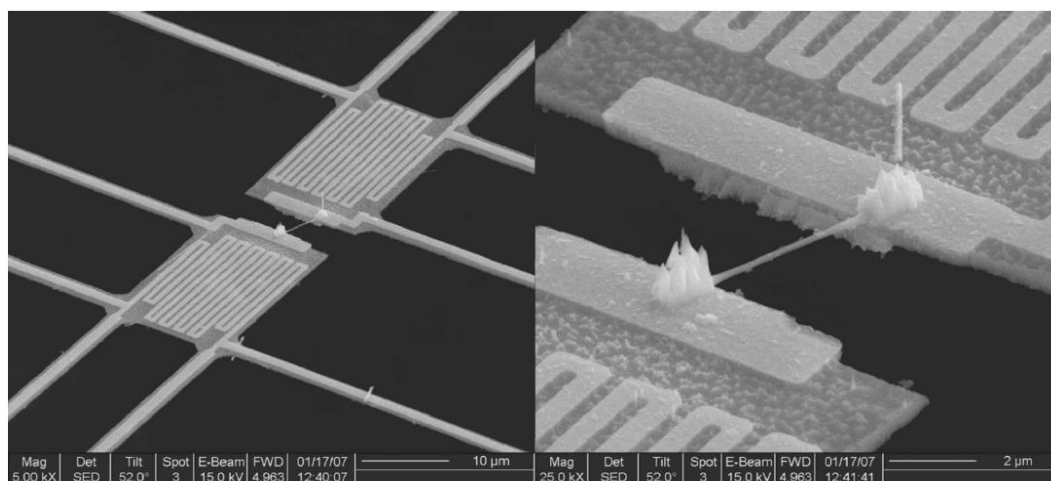
^۲ Tham et al.

^۳ Transmission Electron Microscopy (TEM)

^۴ Extended Defects

مسافت میانگین پوشش آزاد و افزایش پراکندگی مرزی در این نمونه ها منجر شده است [۴۵].

شکل ۷-۲ نشان دهنده عکس های SEM^۱ مربوط به نانوسیم GaN می باشد [۴۵].



شکل ۷-۲: عکس های SEM مربوط به نانوسیم GaN [۴۵].

۵-۲ خواص ترموالکتریکی مواد نیتروژن دار و ترکیبات آلیاژی آنها

همانطور که در مقدمه ذکر شد نیمرساناهای نیتروژن دار به دلیل برخورداری از خصوصیتی منحصر بفرد نظیر توانایی عملگری در دماهای بالا و توان بالا، پایداری مکانیکی، مقاومت در برابر تشعشعات پر انرژی و سرانجام امکان کاربری در فرایندهای ترموالکتریکی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۴]. در این بین رسانندگی گرمایی نسبتا بالای ($< \frac{W}{m-k} 100$) مواد GaN, InN و AlN در شرایط کپه ای، استفاده آنها را برای کاربردهای ترموالکتریکی محدود کرده است [۳۹]. با این حال معلوم شده که به روش آلیاژسازی، اصلاح گاف نواری و ایجاد نانو ساختارها می توان ضریب بهینگی دستگاه های ترموالکتریکی مبتنی بر این مواد را افزایش داد [۴]. با آلیاژ سازی این ترکیبات، رسانندگی گرمایی به طور اساسی کاهش پیدا می کند در حالی که

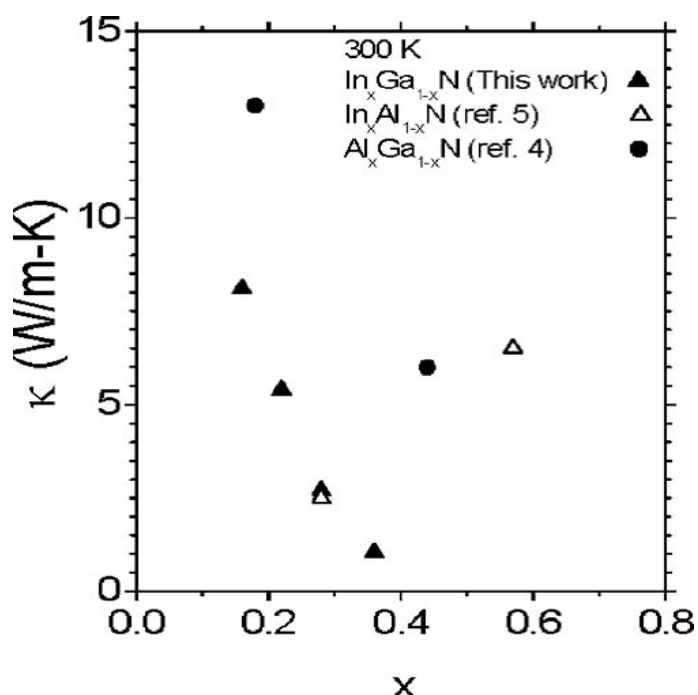
^۱ Scanning Electron Microscopy (SEM)

خواص الکتریکی با تغییرات کوچکی مواجه می شود. به همین دلیل امروزه تحقیقات رایج بر روی لایه های نازک این گروه و ترکیبات آلیاژی مبتنی بر آنها نظیر InGaN و AlGaN و AlInN معطوف گردیده است و آلیاژها را به گزینه خوبی برای کاربری در دستگاه های ترموالکتریکی تبدیل کرده است [۴]. پانتا و همکاران^۱ [۴] نتایج تجربی خود را روی خواص ترموالکتریکی آلیاژ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ گزارش داده اند. در بررسی این گروه به خوبی پیداست که رسانندگی گرمایی این آلیاژ با افزایش تراکم In به طور اساسی کاهش می یابد و ضریب بهینگی ZT و فاکتور توان (σS^2) که توانایی ماده مورد نظر برای تبدیل انرژی گرمایی به الکتریکی می باشد با افزایش تراکم In افزایش می یابد.

آلیاژهای $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ با ضخامت تقریبی 110 nm از طریق روش MOCVD^۲ روی زیر لایه ای از GaN رشد یافته اند [۴]. شکل ۲-۸ تغییرات رسانندگی گرمایی (K) بر حسب تراکم In (x) را که در دمای اتاق برای آلیاژ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ اندازه گیری شده نشان می دهد [۴]. همچنین نتایج مربوط به آلیاژهای $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ و $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ برای مقایسه نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۲-۸ پیداست رسانندگی گرمایی به طور اساسی با افزایش x کاهش پیدا می کند که عمدتاً به پراکندگی فونونی بر اثر بی نظمی آلیاژی نسبت داده می شود و این مقادیر قابل مقایسه با دیگر ترکیبات نیتروژن دار مثل $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ و $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ می باشد. به منظور ارزیابی ضریب بهینگی ترموالکتریکی (ZT) آلیاژهای $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ، ضریب سیبک (S) و رسانندگی الکتریکی (σ) این آلیاژ به عنوان تابعی از تراکم In ($0 < x < 0.36$) اندازه گیری شده و در شکل ۲-۹ نشان داده شده است [۴].

^۱ Pantha et al.

^۲ Metal Organic Chemical Vapor Deposition

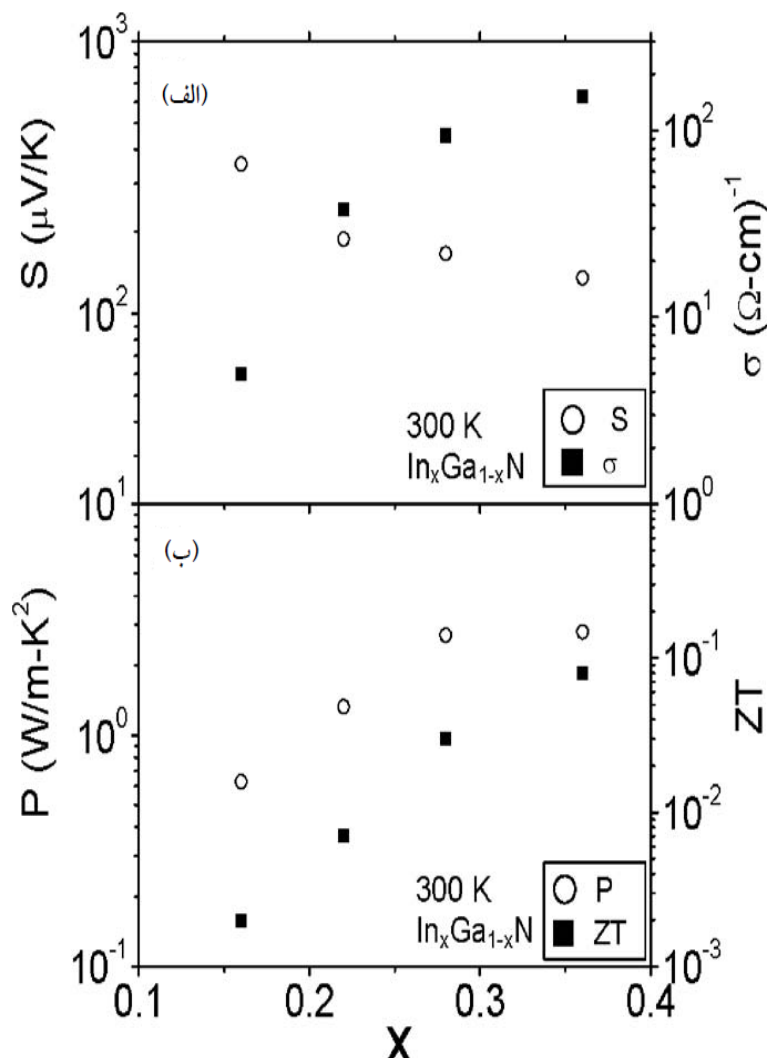


شکل ۲-۸: تغییرات رسانندگی گرمایی (κ) آلیاژهای $In_xGa_{1-x}N$ بر حسب تراکم In (x) در دمای اتاق. همچنین داده های آلیاژهای $In_xAl_{1-x}N$ و $Al_xGa_{1-x}N$ برای مقایسه نشان داده شده است [۴].

در شکل ۲-۹-الف پیداست که S با افزایش مقدار x کاهش پیدا می کند در حالی که σ افزایش پیدا می کند. رابطه عکس S با σ را می توان به افزایش تراکم الکترون با افزایش x در آلیاژهای $In_xGa_{1-x}N$ ربط داد. شکل ۲-۹-ب نمودار فاکتور توان $(P = \sigma S^2)$ و ZT را بر حسب تابعی از تراکم In نشان می دهد. دو کمیت P و ZT با زیاد شدن x در 300 K افزایش پیدا می کند. از طرفی در 300 کلوین مقدار ZT برای این آلیاژ برابر 0.08 است که بسیار بزرگتر از ZT در همین دما برای آلیاژهای $AlInN$ [۴۱] و $AlGaN$ [۷] می باشد (~ 0.001). این را می توان به این دلیل دانست که در آلیاژ $InGaN$ فونونها راحتتر پراکنده می شوند زیرا که ابعاد اتمهای In نسبت به اتمهای Al و Ga بزرگتر است به علاوه تحرک پذیری الکترونها در $InGaN$ بالاتر است [۴].

پانتا و همکاران همچنین بستگی دمایی خواص ترموالکتریکی آلیاژ $In_xGa_{1-x}N$ در بازه دمایی $300-450\text{ K}$ اندازه گیری کرده اند. تغییرات دمایی ZT مربوط به آلیاژ

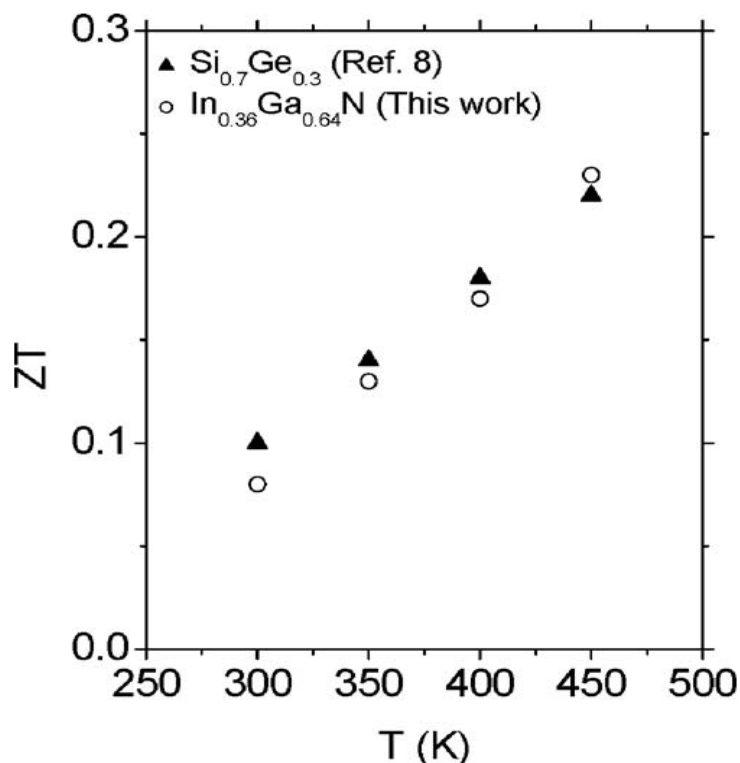
شکل ۲-۱۰ نشان داده شده [۴] و داده های SiGe (به عنوان نخستین انتخاب متداول برای کاربردهای ترموالکتریکی) نیز برای مقایسه آورده شده است.



شکل ۲-۹: الف) داده های اندازه گیری شده ضریب سبیک (S) و رسانندگی الکتریکی (σ) آلیاژهای $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ بر حسب تابعی از تراکم In (x) ب) فاکتور توان ($p = \sigma S^2$) و ضریب بهینگی (ZT) بر حسب تابعی از تراکم In در دمای ۳۰۰ K [۴].

همانطور که در شکل ۲-۱۰ پیداست، ZT به طور خطی با دما افزایش پیدا می کند و در ۴۵۰ K به مقدار ۰/۲۳ می رسد. با وجود اینکه آلیاژ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ خواص برجسته فیزیکی زیادی شامل کار در شرایط دمای بالا-توان بالا و پایداری مکانیکی بالا نسبت به SiGe دارا می باشد، علاوه بر این نتایج نشان داده شده برای ZT حاکی از آن است که آلیاژ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ می تواند جایگزین

خوبی برای آلیاژهای SiGe در دستگاه های ترموالکتریکی عمل کننده در محدوده دمای بالا نظیر بازیافت اتلاف گرما از اتومبیل ها، هواپیماها و کارخانجات برق قدرت باشد



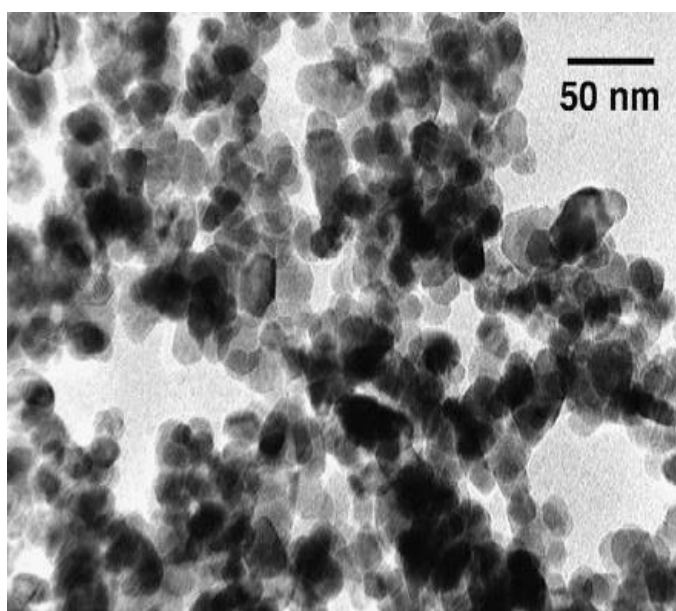
شکل ۲-۱۰: داده های اندازه گیری شده ZT مربوط به آلیاژ $In_xGa_{1-x}N$ در بازه دمایی K ۳۰۰-۴۵۰. داده های مربوط به SiGe نیز برای مقایسه نشان داده شده است [۴].

۲-۶ خواص ترموالکتریکی سرامیک های $Zn_{1-x}Ni_xO$

به منظور بهبود ضریب بهینگی ZT در دستگاه های ترموالکتریکی مبتنی بر نیمرسانای ZnO، همانطور که در مقدمه اشاره شد می بایست رسانندگی گرمایی کاهش داده شود. بررسی های اخیر روی سرامیک های این ماده نشان می دهد که نه تنها به خاطر محدودیت ابعادی ماده که باعث افزایش پراکندگی مرزی می شود بلکه می توان از طریق اضافه کردن عنصر سومی نظیر Ni، Al، Ti و Sb رسانندگی گرمایی را تا حد قابل توجهی کاهش داد [۱۲]. سرامیک های ZnO آرایش شده با Ni یکی از ترکیبات نوع n است که با اضافه شدن Ni رسانندگی گرمایی به میزان قابل توجهی کاهش پیدا می کند.

پودرهای ZnO-Ni گزارش شده توسط کلدر و همکاران^۱ [۱۲] از طریق فاز مایع^۲ با استفاده از استات نیکل و روی به عنوان مواد شروع کننده، آماده شده اند. این روش نه تنها یک راه بهینه برای بدست آوردن ذراتی با ابعاد نانومتری است بلکه باعث توزیع یکسان Ni در سرتاسر شبکه ZnO می شود.

مشاهدات HRTEM^۳ در شکل ۱۱-۲ دانه هایی کروی با محدوده ابعاد حول ۲۰ nm برای نانوذرات سرامیکی قبل از بازپخت را نشان می دهد [۱۲].



شکل ۱۱-۲ : مشاهدات HRTEM مربوط به توزیع ابعاد نانوذرات سرامیکی $Zn_{1-x}Ni_xO$ [۱۲]

همه نمونه های $Zn_{1-x}Ni_xO$ با $x = 0$ تا $x = 0.06$ در دمای $450^\circ C$ طی دو ساعت در حضور هوا تحت بازپخت قرار گرفته اند [۱۲]. شکل ۱۲-۲ نتایج XRD^۴ مربوط به نمونه های

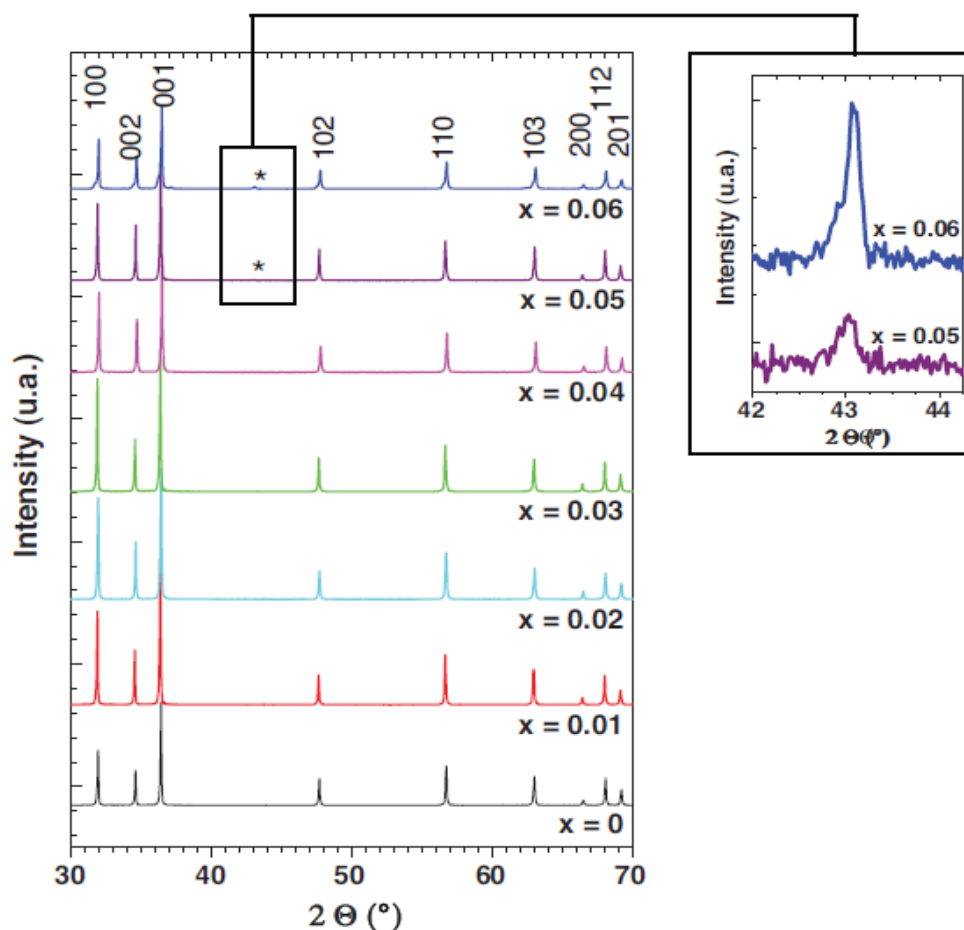
^۱ H. Colder, et. al.

^۲ Liquid route

^۳ High resolution transmission electron microscopy

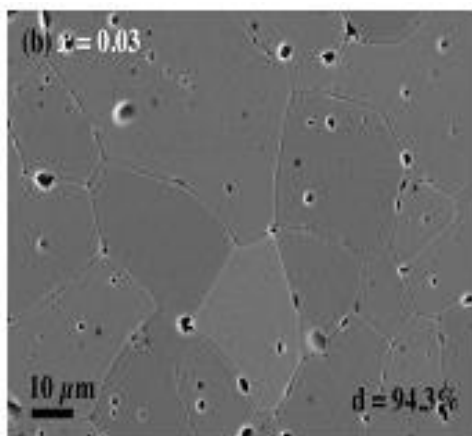
^۴ X-ray diffraction

بازپخت شده $Zn_{1-x}Ni_xO$ را نشان می دهد [۱۲]. قله های مشخص شده در این طرح اشاره به فاز ZnO با ساختار ورتسایت بدون هیچ فاز بلوری اضافی دارد، جز برای نمونه های $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ و $Zn_{0.94}Ni_{0.06}O$ که حضور فاز بلوری اضافی آشکار است.

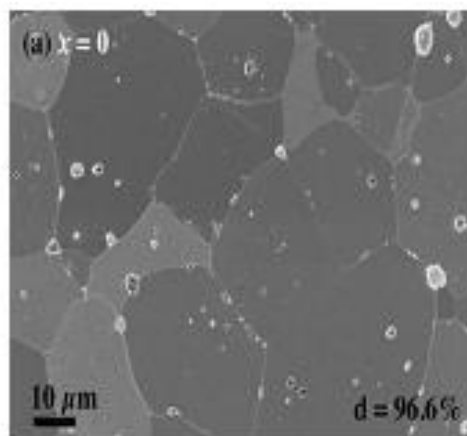


شکل ۲-۱۲: نتایج XRD مربوط به نمونه های بازپخت شده $Zn_{1-x}Ni_xO$ برای $0 \leq x \leq 0.06$. [۱۲]

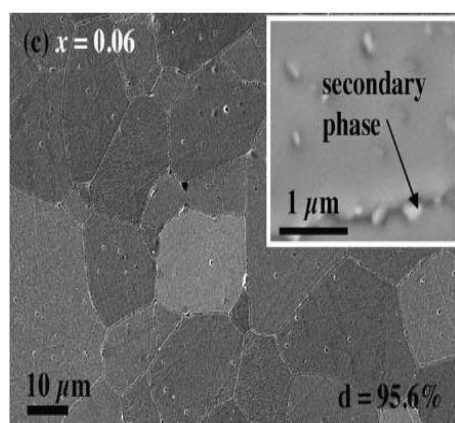
همچنین تصاویر SEM در شکل ۲-۱۳ میانگین ابعاد دانه ای $30/5 \mu m$ و $29 \mu m$ و $21 \mu m$ را به ترتیب برای $x = 0$ ، $x = 0.03$ و $x = 0.06$ مربوط به نمونه های $Zn_{1-x}Ni_xO$ بعد از بازپخت نشان می دهد [۱۲].



(ب)



(الف)

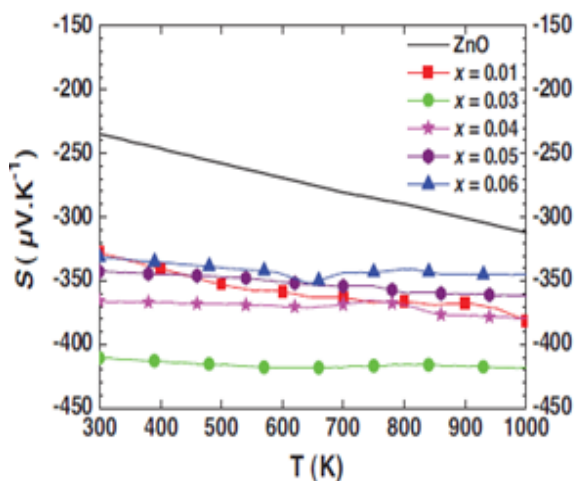


(پ)

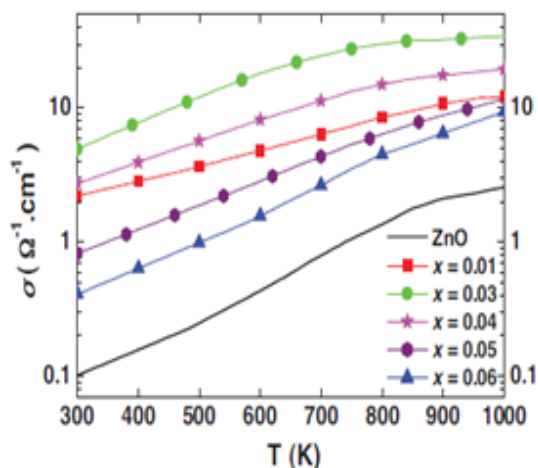
شکل ۲-۱۳: تصاویر SEM از نمونه های بازپخت شده $Zn_{1-x}Ni_xO$ با الف) $x = 0$ ، ب) $x = 0.03$ و پ) $x = 0.06$ [۱۲].

برای $x > 0.03$ کاهش ابعاد دانه ای را می توان به حضور فاز بلوری اضافی Zn_yNi_zO با ساختار مکعبی (مشابه با ساختار NiO) ربط داد. در واقع این فاز با ته نشین شدن در نواحی مرزدانه ای، باعث کاهش تحرک مرزدانه ها و در نتیجه مانع رشد دانه ای می شود.

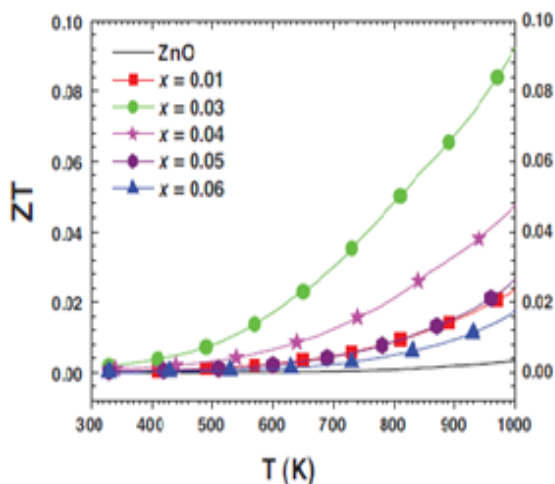
شکل ۲-۱۴ وابستگی دمایی الف) رسانندگی الکتریکی، ب) ضریب سیبک، پ) رسانندگی گرمایی و ت) ضریب بهینگی ZT را در نمونه های $Zn_{1-x}Ni_xO$ برای $x = 0$ تا $x = 0.06$ در بازه ۳۰۰-۱۰۰۰ کلوین نشان می دهد [۱۲].



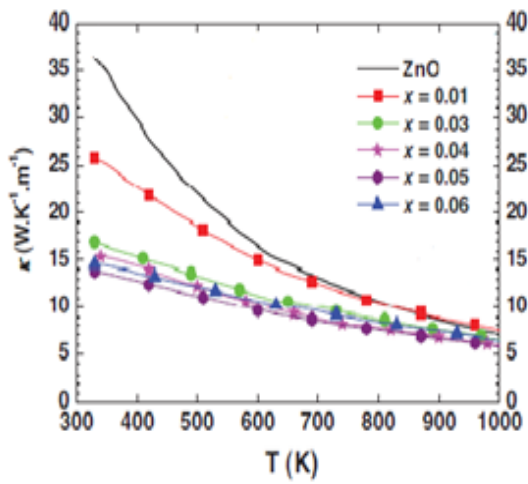
(ب)



(الف)



(ت)



(پ)

شکل ۲-۱۴: وابستگی دمایی الف) رسانندگی الکتریکی ب) ضریب سبیک پ) رسانندگی گرمایی ت) ضریب بهینگی ZT، در نمونه های سرامیکی بازپخت شده $Zn_{1-x}Ni_xO$ برای $0 \leq x \leq 0.06$ [۱۲].

در این پیکربندی با اضافه شدن مقدار Ni، تراکم حامل دستخوش تغییر نمی شود بلکه ساختار نواری ZnO به علت اضافه شدن ترازهای ناخالصی در گاف نواری دچار تغییر می شود که با بالا رفتن دما این ترازها می توانند در رسانش الکتریکی شرکت کنند و رسانندگی الکتریکی افزایش پیدا کند. به همین دلیل همانطور که از شکل ۲-۱۴ الف پیداست، رسانندگی الکتریکی ZnO حتی با وجود آرایش به جای رفتار فلزی، رفتار نیمرسانایی خود را حفظ کرده است. همچنین کاهش رسانندگی الکتریکی برای $x > 0.03$ کاملاً آشکار است که به دلیل حضور فاز

بلوری اضافی Zn_yNi_zO می باشد. تراکم حامل از طریق آزمایش اثر هال مساوی با 10^{18} cm^{-3} اندازه گیری شده است.

از شکل ۲-۱۴ ب مشاهده می شود که مقادیر ضریب سیبک منفی می باشد و این نشان دهنده این است که در کل رنج دمایی، حامل های غالب جریان الکتریکی الکترون ها می باشند. مقدار مطلق ضریب سیبک نیز برای $x > 0.03$ ، به دلیل ظاهر شدن فاز بلوری اضافی Zn_yNi_zO ، کاهش یافته است. شکل ۲-۱۴ پ داده های رسانندگی گرمایی را بر حسب دما برای نمونه های مختلف $Zn_{1-x}Ni_xO$ نشان می دهد. برای $x=0.01$ مقدار رسانندگی گرمایی از مقدار $\frac{W}{m-K}$ ۳۷ به مقدار $\frac{W}{m-K}$ ۲۶ رسیده است. همچنین دیده می شود که برای $x > 0.04$ رسانندگی گرمایی به میزان کمی کاهش می یابد و حتی برای نمونه با تراکم $x=0.06$ افزایش می یابد که این به دلیل شکل گیری فاز بلوری اضافی Zn_yNi_zO می باشد.

ضریب بهینگی ZT با استفاده از عبارت ۳-۵۴ محاسبه و گزارش شده است. وابستگی دمایی این ضریب در شکل ۲-۱۴ ت رسم شده است. نتایج نشان می دهد که با اضافه کردن Ni مقادیر ZT خصوصا در دماهای بالا بهبود پیدا می کند. بالاترین مقدار ZT 0.09 برای ترکیب $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ در دمای 1000 K بدست آمده است. این مقدار پایین تر از مقدار 0.2 مربوط به ترکیب $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ گزارش شده توسط اتاکی و همکاران^۱ [۴۲] در دمای 1073 K می باشد در حالی که بالاتر از مقدار 0.35 در مورد ترکیب $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$ در دمای 1000 K گزارش شده توسط چنگ و همکاران^۲ [۱۱] است. به علاوه در 700 K ، کای و همکاران^۳ [۶]

^۱ Otaki et al.

^۲ Cheng et al.

^۳ Cai et al.

مقدار ۰/۰۲۴ و ۰/۰۱۵ را به ترتیب در مورد ترکیبات $TiB_2 - ZnO$ و ZnO آرایش شده با Al گزارش داده اند. اما ZT در همین دما برای نمونه های آرایش شده با نیکل مقدار ۰/۰۳ را پیدا کرده است. همه این نتایج حاکی از آن است که نمونه های ZnO آرایش شده با Ni که از طریق فاز مایع آماده شده اند، می تواند انتخاب خوبی برای کاربردهای ترموالکتریکی عمل کننده در دماهای بالا باشد. به علاوه آرایش دوگانه ZnO با Ni و Al می تواند منجر به بهبود خواص ترموالکتریکی شود.

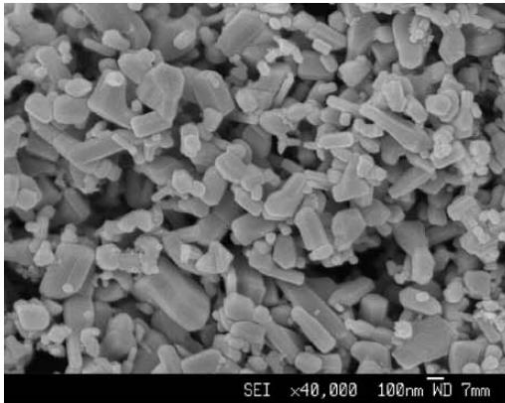
۷-۲ خواص ترموالکتریکی سرامیک های $Zn_{1-x}Al_xO$

نانو پودرهای سرامیکی ZnO آرایش شده با Al گزارش شده توسط چنگ و همکاران [۱۱]، یکی دیگر از ترکیبات نوع n است که از طریق فرایند RF^۱ پلاسما آماده شده اند. در این روش از پودرهای ZnO و Al_2O_3 به عنوان مواد اولیه برای بدست آوردن ترکیبات $Zn_{1-x}Al_xO$ استفاده شده است. شکل ۲-۱۵ مورفولوژی مربوط به پودرهای خام ZnO و Al_2O_3 را به همراه پودرهای ZnO آرایش شده با Al که از طریق روش مذکور آماده شده اند را نشان می دهد. ابعاد ذرات در نمونه خالص و نمونه های آرایش شده به ترتیب در رنج ۶۵-۸۰ نانومتر و ۲۲۵-۲۶۰ نانومتر تغییر می کند. [۱۱]. همه نمونه ها به مدت دو ساعت با استفاده از فشار داغ (فشار ۵۰MPa و دمای ۹۵۰°C) تحت بازپخت قرار گرفته اند. شکل ۲-۱۶ نتایج XRD را برای نمونه های ZnO که تحت فشار داغ قرار گرفته اند، نشان می دهد. قله های پراش بدون برچسب متناظر با فاز ZnO می باشد. همه نمونه های بازپخت شده به طور عمده شامل این فاز می باشد و نتایج XRD هیچ پراش آشکاری را برای فاز Al_2O_3 نشان نمی دهد. با این حال وقتی که تراکم Al از

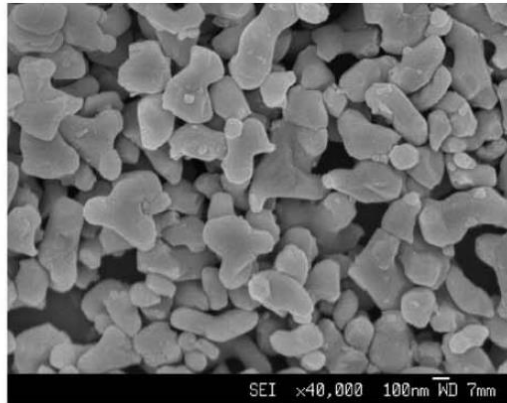
^۱Radio-Frequency

۲٪ به ۴٪ افزایش پیدا می کند، یک فاز اضافی $ZnAl_2O_4$ ظاهر می شود. دلیل این امر حل

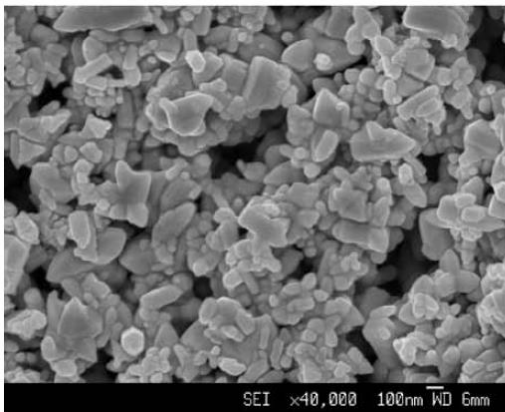
نشدن Al اضافی در داخل شبکه ZnO است که منجر به شکل گیری این فاز اضافی می شود.



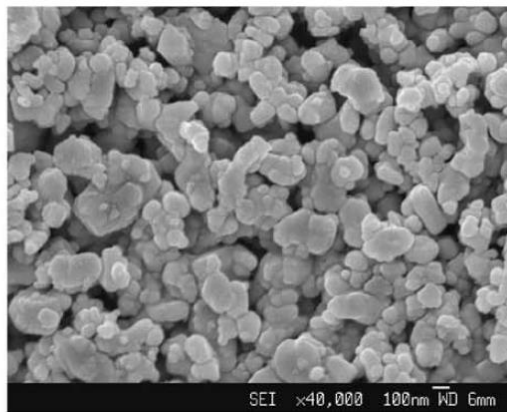
ZnO



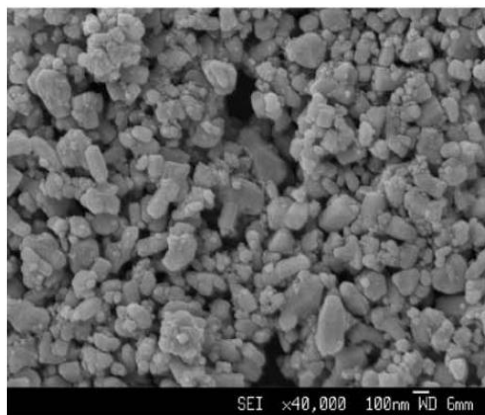
Al_2O_3



$Zn_{0.99}Al_{0.01}O$

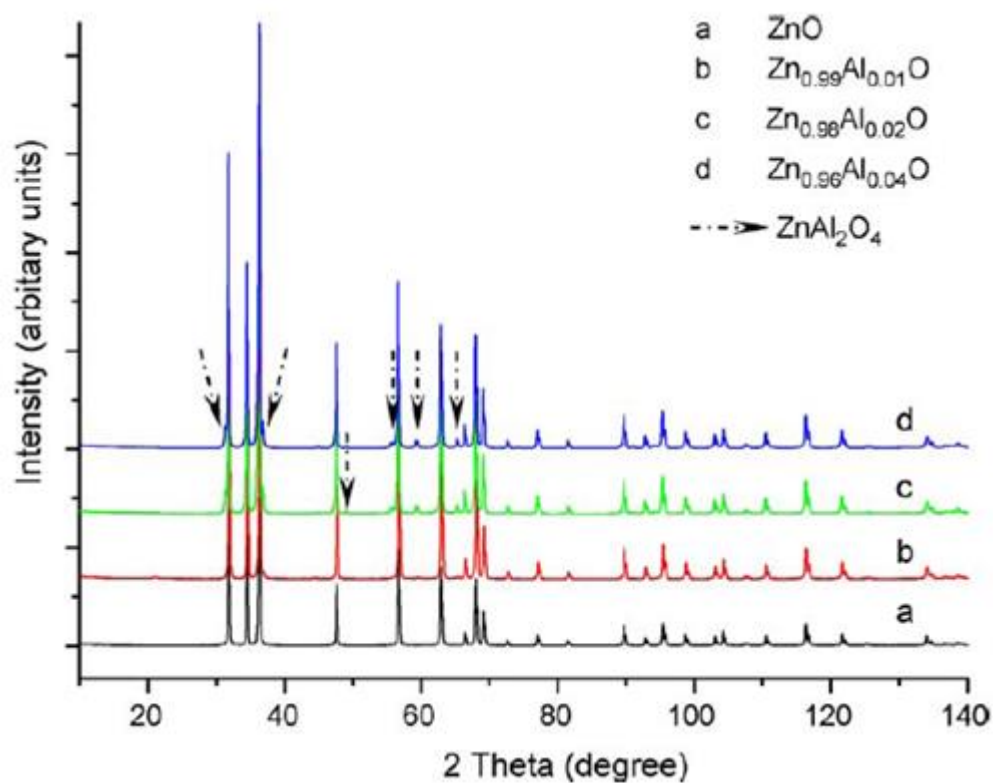


$Zn_{0.98}Al_{0.02}O$



$Zn_{0.96}Al_{0.04}O$

شکل ۲-۱۵: مورفولوژی پودرهای سرامیکی $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$) و Al_2O_3 [۱۱].

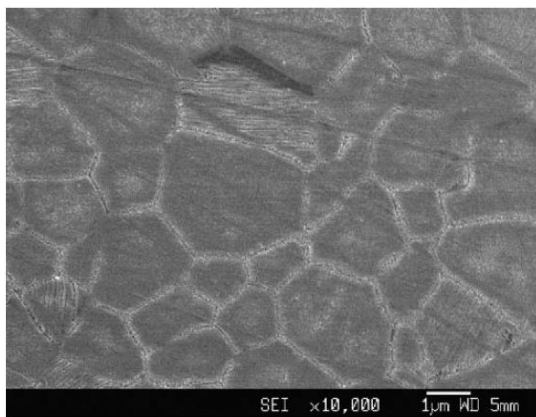


شکل ۲-۱۶: نتایج XRD مربوط به نمونه های سرامیکی $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$) که تحت فشار داغ قرار گرفته اند [۱۱].

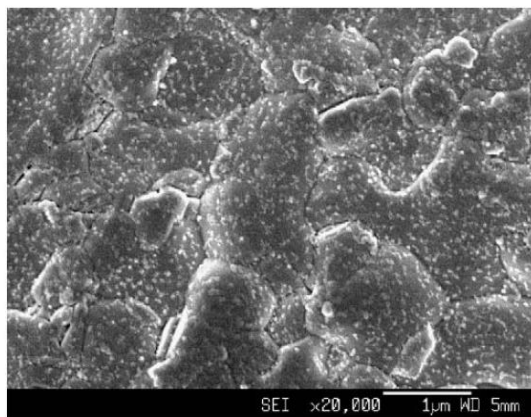
شکل ۲-۱۷ عکس های SEM مربوط به نمونه های بازپخت شده که تحت فشار داغ قرار گرفته اند را نشان می دهد [۱۱]. میانگین ابعاد دانه ای در این نمونه ها در جدول ۲-۳ خلاصه شده است [۱۱].

جدول ۲-۳: ابعاد دانه ها از نمونه های فشار شده ZnO و $Zn_{1-x}Al_xO$ [۱۱].

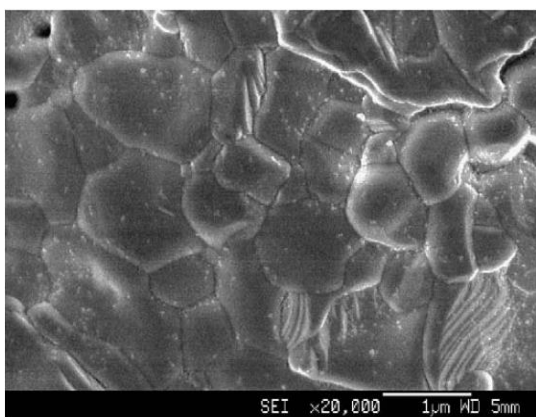
| نمونه | ابعاد دانه ای (μm) |
|-----------------------|---------------------------|
| ZnO | ۲/۵۲ |
| $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$ | ۱/۰۳ |
| $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ | ۰/۸۵ |
| $Zn_{0.96}Al_{0.04}O$ | ۰/۹۳ |



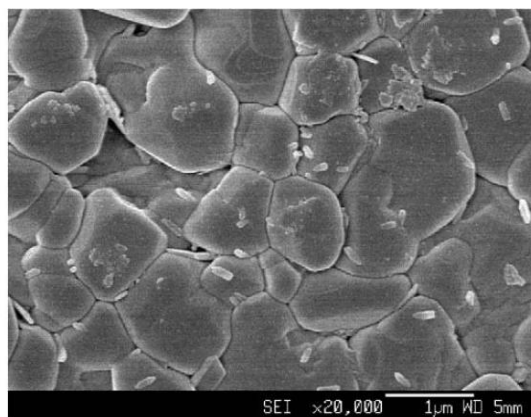
ZnO



$Zn_{0.99}Al_{0.01}O$



$Zn_{0.98}Al_{0.02}O$



$Zn_{0.96}Al_{0.04}O$

شکل ۲-۱۷: تصاویر SEM نمونه های سرامیکی $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$) که تحت فشار داغ قرار گرفته اند [۱۱].

شکل ۲-۱۸ الف رسانندگی الکتریکی اندازه گیری شده در بازه دمایی K ۳۰۰-۱۱۰۰ را مربوط به نمونه های ZnO خالص و آرایش شده با Al نشان می دهد [۱۱]. آشکار است که رسانندگی الکتریکی همه نمونه ها رفتار فلزی از خود نشان می دهد. با توجه به اینکه رسانندگی الکتریکی در نمونه با ۱٪ Al، ۷۰ بار بزرگتر از رسانندگی الکتریکی در نمونه خالص است، می توان نتیجه گرفت با وارد شدن Al در ZnO، تراکم حامل به طور اساسی افزایش پیدا می کند و فرایند RF پلاسما، در آرایش ماده ZnO با Al بسیار مؤثر است. نکته دیگر اینکه با افزایش تراکم Al از ۱٪ به ۲٪، رسانندگی الکتریکی کاهش پیدا می کند که این به دلیل حضور فاز $ZnAl_2O_4$

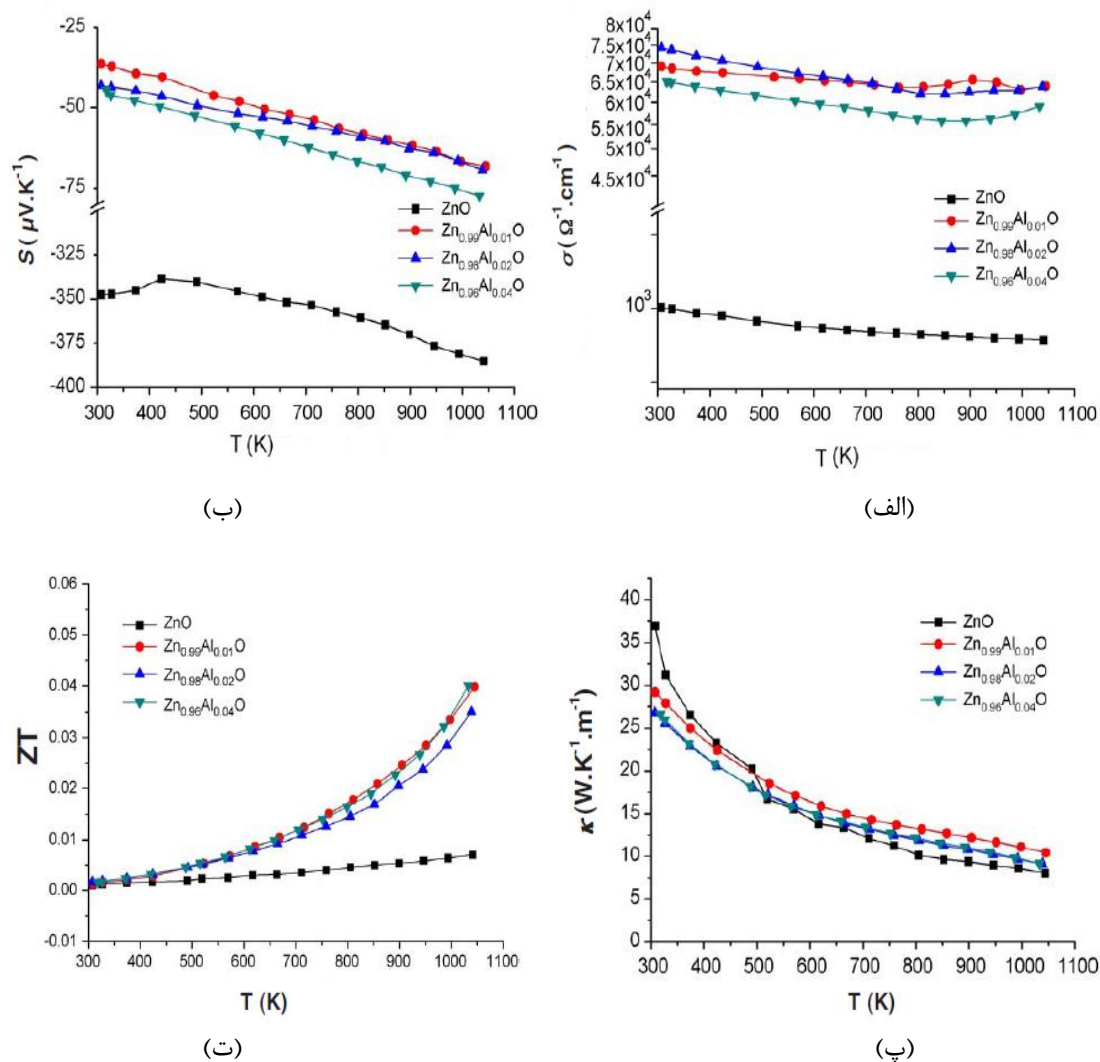
می باشد. شکل گیری این فاز می تواند باعث پراکنده کردن الکترون های حامل بشود و در نتیجه رسانندگی الکتریکی کاهش پیدا کند.

وابستگی دمایی ضریب سیبک برای همه نمونه ها در شکل ۲-۱۸-ب نشان داده شده است [۱۱]. منفی بودن این ضریب حاکی از آن است که همه نمونه ها نوع n می باشد. واضح است که آلیش با Al ضریب سیبک را نزدیک به یک مرتبه بزرگی کاهش می دهد. به گزارش این گروه از دیاد حامل می تواند یکی از عوامل این کاهش باشد. به علاوه این کاهش می تواند به فرایند فشار داغ نمونه ها مربوط شود که می تواند ناراستی هایی^۱ را در ماده به وجود آورد که باعث تغییر در تراکم حامل شود.

شکل ۲-۱۸-پ نتایج مربوط به وابستگی دمایی رسانندگی گرمایی را در نمونه های مختلف ZnO در گستره دمایی ۳۰۰-۱۱۰۰ کلوین نشان می دهد [۱۱]. همان طور که در بخش ۱-۱ اشاره شد این ماده با ساختار ورتسایت به دلیل داشتن اتمهای سبک و پیوند کوالانسی قوی بین اتم های آن رسانندگی گرمایی بالایی از خود نشان می دهد که برای کاربردهای ترموالکتریکی مطلوب نمی باشد. مقدار K برای این ماده در حالت کپه ای تا $\frac{W}{m-K} 100$ هم رسیده است. با کاهش ابعاد دانه ای به حدود $2/52 \mu m$ در نمونه خالص، رسانندگی گرمایی به مقدار $\frac{W}{m-K} 37$ در دمای اتاق رسیده است که نشان دهنده این است که پراکندگی از مرزدانه ها، اثر محدود کننده ای در کاهش رسانندگی گرمایی دارد. همچنین برای نمونه های آلیش شده، با اضافه شدن Al به میزان یک درصد رسانندگی گرمایی از مقدار $\frac{W}{m-K} 37$ به مقدار $\frac{W}{m-K} 28$ در دمای اتاق رسیده است که حاکی از آن است که پراکندگی از مرزدانه ها و ناخالصی ها می تواند کنترل کننده رسانندگی گرمایی ماده در بازه دمایی مشخصی باشد. البته از این تغییر کم رسانندگی گرمایی با

^۱ defect

اضافه شدن ۱٪ Al می توان فهمید که اتمهای Al، اتمهای مؤثری برای پراکندگی فونونی نمی باشد. در دمای بالاتر از ۵۰۰ K، رسانندگی گرمای نمونه خالص کاهش غیر عادی نسبت به نمونه های آلیش شده داشته است که به گزارش این مقاله فهم آن به طور کامل حاصل نشده است [۱۱].



شکل ۲-۱۸: بستگی دمایی الف) رسانندگی الکتریکی، ب) ضریب سیبک، پ) رسانندگی گرمایی و ت) ضریب بهینگی ZT، در نمونه های سرامیکی Zn_{1-x}Al_xO که تحت فشار داغ قرار گرفته اند، برای تراکم های ۰/۰۴ ≤ x ≤ [۱۱].

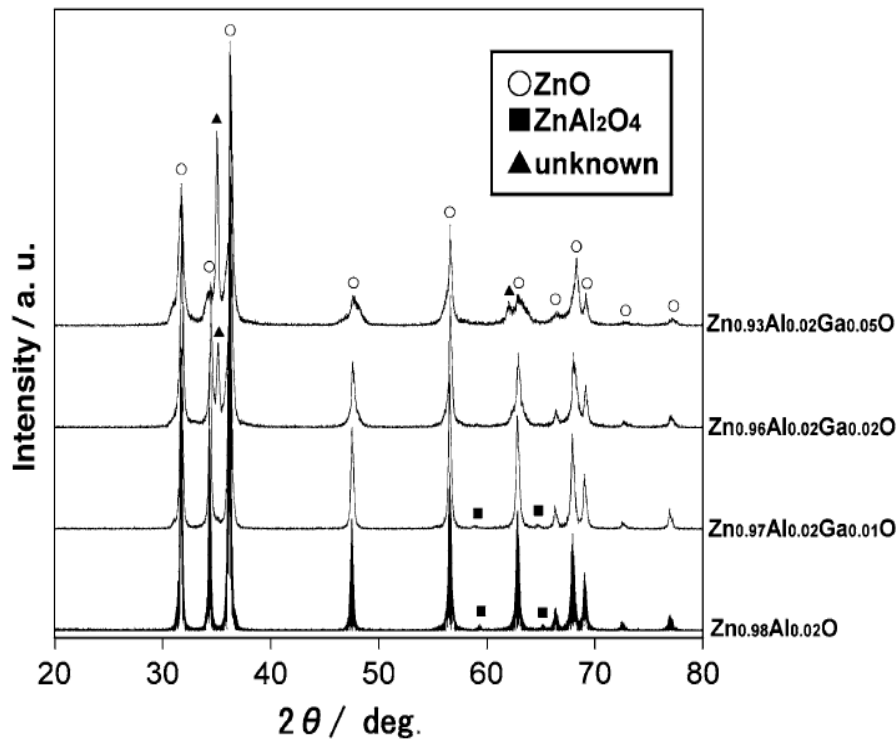
با استفاده از داده های رسانندگی الکتریکی، ضریب سیبک و رسانندگی گرمایی می توان ضریب بهینگی این نمونه ها را با استفاده از فرمول ۳-۵۴ بدست آورد. داده های این ضریب در شکل ۲-۲

۱۸-ت بر حسب دما رسم شده است [۱۱]. این نتایج نشان می دهد که آرایش ZnO به بهبود ضریب بهینگی این ماده به خصوص در دماهای بالا کمک می کند. متأسفانه رسانندگی گرمایی بالای این ماده بازده ترموالکتریک نمونه های آرایش شده با Al را کاهش می دهد. به منظور رفع این عامل باید راه های مناسبی نظیر آرایش دوگانه را برای کاهش رسانندگی گرمایی این ماده پیش گرفت.

۸-۲ خواص ترموالکتریکی سرامیک های $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$

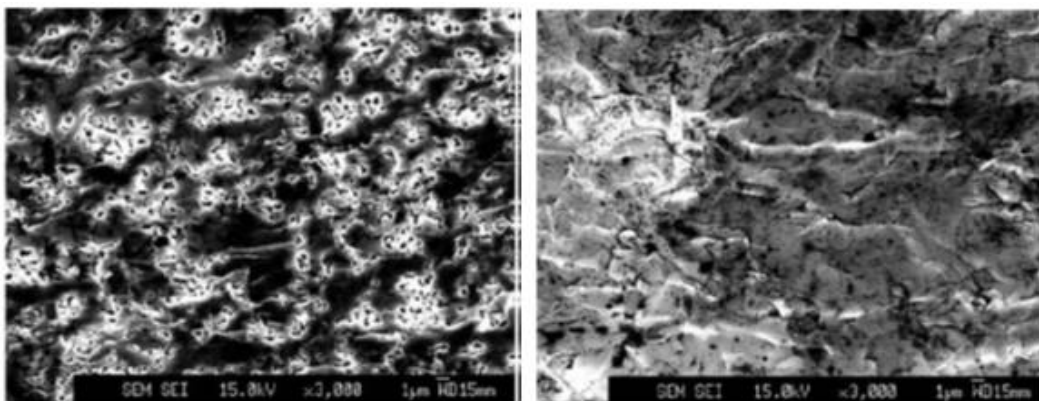
اگرچه سرامیک های ZnO آرایش شده با Al یکی از بهترین اکسیدهای ترموالکتریکی نوع n بوده است، با این حال رسانندگی گرمایی بالای این ترکیب هنوز هم بازده ترموالکتریک این ماده اکسیدی را در سطح پایینی نگه داشته است ($ZT=0/3$ در $1273^{\circ}K$) [۹]. تحقیقات اخیر نشان می دهد که بازده ترموالکتریک سرامیک های متراکم $Zn_{1-x}Al_xO$ را می توان با اضافه کردن عنصر چهارمی نظیر Ga یا In (عناصر گروه ۱۳) که جرم اتمی بزرگتری نسبت به Al دارند بهبود بخشید. این آرایش دوگانه رسانندگی گرمایی را به میزان قابل توجهی کاهش می دهد [۴۲].

ترکیبات $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0 \leq y \leq 0/05$ ، $0/02 \leq x \leq 0/04$) بررسی شده در این کار تهیه شده از پودرهای ZnO، Al_2O_3 و Ga_2O_3 می باشد که در دمای $1400^{\circ}C$ به مدت پنج ساعت در حضور گاز N_2 تحت بازپخت قرار گرفته اند [۴۲]. طرح XRD از بعضی از نمونه های بازپخت شده $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ در شکل ۲-۱۹ نشان داده شده است [۴۲]. همانطوری که مشاهده می شود فاز اضافی $ZnAl_2O_4$ مجدداً برای نمونه های ZnO شامل Al بیشتر از ۱٪ شکل می گیرد و با اضافه کردن Ga با تراکم ۱٪ ضعیف تر می شود و در ترکیب $Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$ ناپدید می شود. پس می توان نتیجه گرفت که با اضافه شدن Ga می توان میزان حلالیت Al را بدون شکل گیری فاز $ZnAl_2O_4$ افزایش داد.



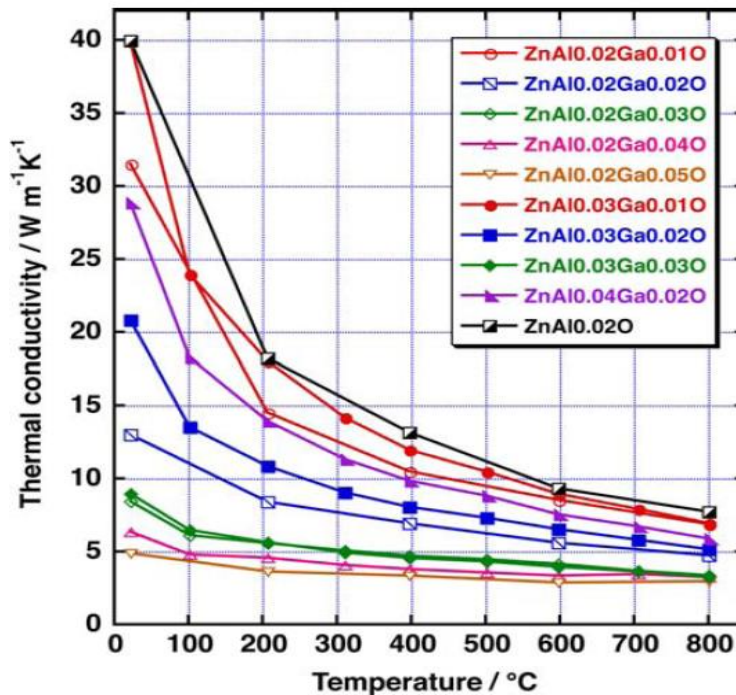
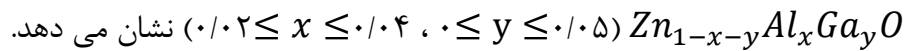
شکل ۱۹-۲: نتایج XRD مربوط به نمونه های سرامیکی بازپخت شده $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0 \leq y \leq 0.05$)، $x = 0.02$ [۴۲].

از تصاویر SEM (شکل ۲۰-۲ [۴۲]) پیداست که به دلیل اینکه با افزایش تراکم Ga تعداد دانه های تیره تر افزایش می یابد در نتیجه به گزارش این گروه افزایش بافت دانه دانه ای را می توان احتمالاً به شکل گیری فاز ناخالصی مرتبط با Ga ربط داد که در نتایج XRD شکل ۱۹-۲ نیز برای تراکم های Ga بالاتر از ۰/۰۲ دیده می شود.

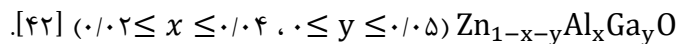


شکل ۲۰-۲: عکسهای SEM از خصوصیات سطح نمونه های سرامیکی بازپخت شده $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ (راست) $x = 0.02$ و $y = 0.02$ (چپ) $x = 0.02$ و $y = 0.05$ [۴۲].

شکل ۲-۲۱ تغییرات رسانندگی گرمایی بر حسب تابعی از دما را برای نمونه های سرامیکی



شکل ۲-۲۱: رسانندگی گرمایی بر حسب تابعی از دما مربوط به نمونه های سرامیکی بازپخت شده



نکته جالب توجه که از شکل ۲-۲۱ در مورد رفتار این داده ها می توان فهمید آنکه به ازای

یک مقدار ثابت Al با افزایش تراکم Ga رسانندگی گرمایی به میزان قابل توجهی کاهش می یابد.

به عنوان مثال مقادیر K در دمای اتاق از 40 W/m.K ، مربوط به نمونه $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ ، به

مقدار 31 W/m.K ، برای نمونه $Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$ و 13 W/m.K ، برای نمونه

$Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$ کاهش می یابد. اما به ازای یک مقدار ثابت Ga با افزایش تراکم Al

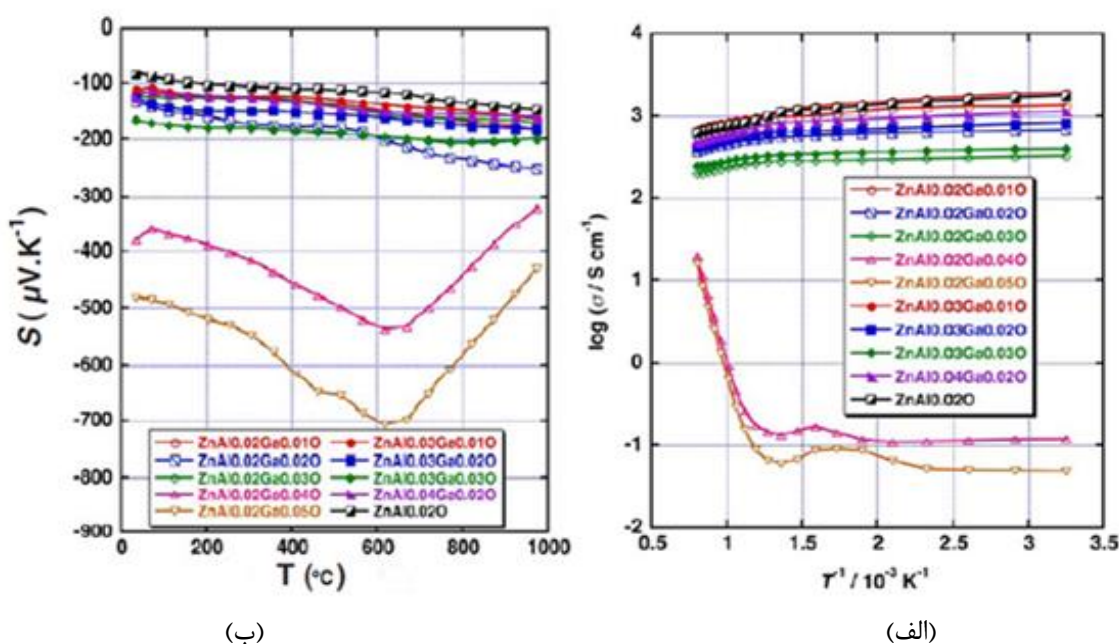
رسانندگی گرمایی افزایش پیدا می کند. به عنوان مثال مقادیر K در دمای اتاق از 31 W/m.K ،

مربوط به نمونه $Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$ ، به مقدار 40 W/m.K ، برای نمونه

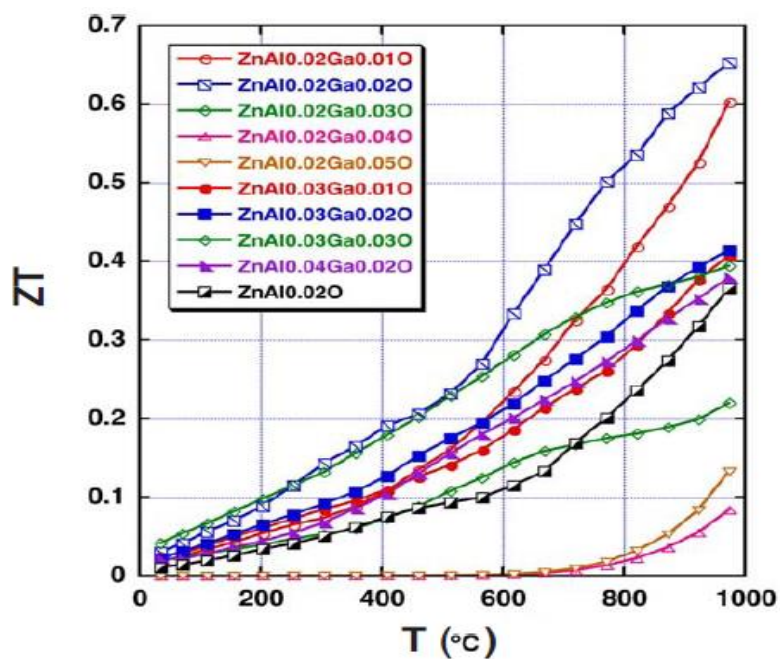
$Zn_{0.96}Al_{0.03}Ga_{0.01}O$ افزایش یافته است.

شکل ۲-۲۲-الف بستگی دمایی داده های رسانندگی الکتریکی را برای نمونه های $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ سرامیکی نشان می دهد [۴۲]. مشاهده می شود که با اضافه شدن تراکم Ga رسانندگی الکتریکی کاهش پیدا می کند، اما این کاهش بسیار چشمگیر نیست، به استثنای تراکم های $y \geq 0.04$ ، که رسانندگی الکتریکی به طور جدی از مسیر خود منحرف می شود و رفتار آن از فلزی به نیمرسانایی تغییر می یابد.

شکل ۲-۲۲-ب داده های ضریب سبیک بر حسب دما را نشان می دهد [۴۲]. اگرچه ضریب سبیک برای $y \geq 0.04$ بسیار بزرگ می شود، با این حال مقادیر کوچک رسانندگی الکتریکی به ازای این تراکم باعث شده تا مقدار σS^2 (موسوم به فاکتور قدرت) در معادله ۳-۵۴ بسیار کوچک شده و بنابراین مقادیر ضریب بهینگی مربوط به این دو نمونه همان طور که در شکل ۲-۲۳ نشان داده شده است بسیار کوچک شود. از این شکل پیداست که بالاترین مقدار ZT مساوی با ۰/۴۷ در 1000 K و ۰/۶۵ در 1247 K مربوط به نمونه $Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$ می باشد که بالاترین مقدار ZT است که تا کنون برای اکسیدها گزارش شده است.



شکل ۲-۲۲: داده های الف) رسانندگی الکتریکی و ب) ضریب سبیک بر حسب دما مربوط به سرامیک های $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0 \leq y \leq 0.05$, $0.02 \leq x \leq 0.04$) [۴۲].



شکل ۲-۲۳: وابستگی دمایی ضریب بهینگی ZT سرامیک های بازیخت شده $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0 \leq x \leq 0.5$)
 $(0.02 \leq x \leq 0.4, 0 \leq y \leq 0.5)$ [۴۲].

فصل سوم

آشنایی با نظریهٔ رسانش گرمایی در
جامدات

۳-۱ رسانندگی گرمایی در جامدات

در بررسی نظریه رسانندگی گرمایی در جامدات دو مسئله حائز اهمیت است: نخست اینکه حامل های انتقال گرما کدامند، دوم اینکه چه عواملی باعث محدود کردن میزان ترابرد گرما می شوند. باید توجه داشت که در فلزات غالباً الکترون ها و در مواد عایق ارتعاشات شبکه ای مسئول انتقال گرما هستند [۲]. در تعیین رسانش گرمایی در جامدات غالباً از یک نمونه میله ای شکل استفاده می شود. انتقال گرما هنگامی رخ می دهد که در یک پهنای Δx از نمونه اختلاف دمایی به مقدار ΔT وجود داشته باشد. به همین منظور یک سر نمونه را در دمای ثابت نگه داشته و سر دیگرش با توان الکتریکی معلوم \dot{Q} گرم می شود. نتایج تجربی نشانگر آن است که در شرایط پایا آهنگ انرژی گرمایی انتقال یافته از واحد سطح با گرادیان دما (∇T) متناسب است [۱]

$$dQ/dt = \kappa \nabla T \quad (۱-۳)$$

به طوری که κ موسوم به رسانندگی گرمایی با توجه به نظریه جنبشی کلاسیکی گازها برابر است [۱]

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v l v \quad (۲-۳)$$

که در آن c_v گرمای ویژه جامد در واحد حجم، l مسافت میانگین پویس آزاد حامل های انرژی و v سرعت آنها است که مستقل از دماست. ملاحظه می شود که بستگی دمایی K به تغییرات دمایی c_v و $l (= v\tau)$ بستگی دارد، که τ نشانگر زمان آزاد میانگین حامل های انرژی است. اکنون مسئله اصلی نخست مطالعه رفتار دمایی گرمای ویژه c_v در جامدات نارسانا (بخش ۳-۲-۲) و فلزات (بخش ۳-۲-۴) و سپس مطالعه مسافت آزاد میانگین l در بخش ۳-۳ می باشد.

۳-۲ نظریه گرمای ویژه

۳-۲-۱ انرژی گرمایی

ایده کلی در خصوص انرژی گرمایی یک جامد در یک دمای معین بر این واقعیت استوار است که هر یک از ذرات موجود در دستگاه با نوعی حرکت ارتعاشی همراه هستند که با زیاد شدن دما افزایش می یابد. برای فهم خواص بنیادی جامدات، باید بدانیم که انرژی گرمایی آنها چگونه با دما تغییر می کند. معمولاً این مطالعه در غالب بررسی تغییرات دمایی گرمای ویژه ماده صورت می گیرد (گرمای ویژه یک ماده به انرژی گرمایی لازم برای افزایش دمای واحد جرم، واحد حجم و یا mole ۱ از آن ماده به اندازه یک درجه کلوین اطلاق می شود).

در واقع سیستم اتم های ارتعاش کننده در جامدات بسیار پیچیده است و محاسبه انرژی گرمایی را با استفاده از انرژی تک تک اتم ها ناممکن می سازد. در این قبیل موارد مکانیک آماری می تواند رفتار کلی سیستم را پیش بینی کند. به صورتی که اگر سیستم در حالت تعادل گرمایی باشد، قواعدی در اختیار داریم که احتمال نسبی اینکه ذره ای در این سیستم به جای انرژی E_1 ، مثلاً دارای انرژی E_2 باشد وجود خواهد داشت. این تابع احتمال $f(E)$ را معمولاً آمار سیستم می نامند که بسته به نوع سیستم و ذرات تشکیل دهنده آن، سه تابع ممکن وجود دارد. سیستم های متشکل از ذرات قابل تشخیص را می توان با آمار ماکسول _ بولتزمن توصیف کرد [۱]

$$f_{MB} = A \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3-3)$$

که در آن k_B ثابت بولتزمن و T دمای مطلق و A ضریب بهنجارش است.

ذرات غیر قابل تشخیص را باید به دو دسته تقسیم کرد: گروهی که دارای اسپین نیم صحیح اند (مانند الکترون ها) در مورد آنها اصل طرد پائولی صادق است و از آمار فرمی دیراک پیروی می کنند [۱]

$$f_{FD} = \left[\exp\left\{\frac{(E-E_F)}{k_B T}\right\} + 1 \right]^{-1} \quad (4-3)$$

که در آن E_F به انرژی فرمی موسوم است و گروهی دیگر ذراتی با اسپین صفر یا صحیح اند (مانند فوتون ها ، فونون ها یا هسته های He^4). در این مورد آمار بوز-اینشتین حاکم است [۱]

$$f_{BE} = \left[\exp \left\{ \frac{(E-\alpha)}{k_B T} \right\} - 1 \right]^{-1} \quad (5-3)$$

که در آن α ضریب بهنجارش است. لازم به ذکر است که در حد انرژی های بالا ، f_{BE} و f_{FD} هر دو به f_{MB} میل می کنند.

با اطلاع از تابع توزیع انرژی ذرات دخیل در انرژی گرمایی سیستم مورد نظر می توان انرژی میانگین هر ذره را از رابطه زیر بدست آورد [۱]

$$\frac{\sum_E E g(E) f(E)}{\{\sum_E g(E) f(E)\}} \quad (6-3)$$

که در آن $g(E)$ درجه واگنی تراز انرژی E می باشد. در حالتی که ترازهای انرژی خیلی به هم نزدیک باشند، توزیع آنها را می توان به صورت تابعی پیوسته از E در نظر گرفت و جمله های موجود در عبارت ۶-۳ را به جای مجموع بر حسب انتگرال نوشت. در این صورت ، باید به جای درجه واگنی، $g(E)$ ، تابع چگالی حالتها را قرار داد. $g(E)$ چگالی ترازهای مجاز در واحد بازه انرژی است. در این صورت تعداد حالتها موجود بین انرژی های E و $E+dE$ برابر خواهد بود با $g(E)dE$. در این شرایط تعداد حالتها اشغال شده در این بازه انرژی به شکل $g(E)f(E)dE$ و انرژی میانگین به صورت زیر خواهد بود [۱]

$$\frac{\int_0^{\infty} E g(E) f(E) dE}{\int_0^{\infty} g(E) f(E) dE} \quad (7-3)$$

در ادامه به کاربرد این معادله در جامدات بلورین عایق و سیستم های الکترونی در تعیین گرمای ویژه آنها می پردازیم.

۳-۲-۲ گرمای ویژه فونونی (نظریه دبی)

به منظور محاسبه گرمای ویژه لازم است از توزیع فراوانی اتم های ارتعاش گر با بسامدهای گوناگون $(\omega_1, \omega_2, \dots)$ و غیره) اطلاع داشته باشیم و یا به بیانی کلیتر از طیف بسامد ارتعاش های اتمی آگاه باشیم. این طیف را می توان به صورت چگالی حالت های $g(\omega)$ نوشت. به طوری که $g(\omega)d\omega$ نشانگر تعداد نوسانگرهایی خواهد بود که در واحد حجم نمونه در گستره بسامدی ω تا $\omega + d\omega$ واقع اند. بنابراین نخست به محاسبه $g(\omega)$ می پردازیم.

از تحلیل فوریه می دانیم که یک نقش موجی پیچیده (وابسته به ارتعاشات اتم های جفت شده به یکدیگر) را می توان از برهم نهش نقش های موجی ساده بدست آورد. این نقش اساس نظریه دبی درباره گرمای ویژه جامدات است. فرض می کنیم اتم های ارتعاش کننده مشابه نوسانگرهای فرضی هستند که امواج سینوسی ساده ای را در سرتاسر بلور ایجاد می کنند. اگر مجموعه کاملی از این نوسانگرها داشته باشیم که امواج سینوسی را با بسامدها و دامنه های معین ایجاد کنند، آنگاه می توان انتظار داشت که برهم نهش این امواج همان نقش پیچیده ارتعاش های واقعی اتمی را ایجاد کنند. دو دسته موج یافت می شوند که هر کدام از آنها را می توان برای حل مسئله انتخاب کرد و به کار گرفت. این دو عبارت اند از: امواج ایستاده و پیشرونده.

در حالتی که با آن سروکار داریم (وضعیت تعادل گرمایی) امواجی مورد نظرند که جابه جایی اتم ها را از وضعیت تعادلشان نشان می دهند، در نتیجه امواج ایستاده برای این منظور مناسب است. آنها همان امواجی اند که می توان در یک تار به طول L ایجاد کرد و طول موج مجاز آنها عبارت است از $2L/n$ (یا عدد موج $\pi n/L$) که n عددی صحیح و مثبت است.

در شرایط سه بعدی بهتر است با بردار موج k کار کنیم. زیرا این بردار را می توان در امتداد سه محور اصلی نمونه به سه مؤلفه k_x, k_y, k_z تجزیه کرد. در مقایسه با حالت یک بعدی، مقادیر مجاز سه مؤلفه k برای امواج ایستاده در بلوری که دارای ابعاد L_x, L_y, L_z باشد، عبارت اند از

$\pi n_x/L_x$ ، $\pi n_y/L_y$ و $\pi n_z/L_z$. بزرگی بردار موج برابرد k را می توان از رابطه زیر با فرض

$$L_x = L_y = L_z = L \quad [۱]$$

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \pi^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)/L^2 \quad (۸-۳)$$

$$= \pi^2 n^2 / L^2 \quad (۹-۳)$$

که در آن $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. توجه کنید که به ازای یک مقدار معین k ترکیبهای گوناگون اعداد صحیح n_x ، n_y و n_z امکانپذیر است. هر مجموعه متفاوت از این ترکیبها (نقاطی مجزا در $\frac{1}{8}$ فضای k) به بردار موجی با جهت متفاوت، یعنی به نوسانگر فرضی متفاوتی، مربوط می

شود. تعداد کل نوسانگرهای با بردارهای موج از صفر تا k عبارت است از

$$G(k) = \frac{1}{8} \left[\frac{4}{3} \pi n^3 \right] = V k^3 / (6\pi^2) \quad (۱۰-۳)$$

که V نشانگر حجم نمونه است. تعداد نوسانگرها در واحد گستره k و $k+dk$ را می توان با مشتق گرفتن از $G(k)$ نسبت به k بدست آورد.

$$g(k)dk = V k^2 dk / (2\pi^2) \quad (۱۱-۳)$$

که در آن $g(k)$ چگالی حالتها تابعی از بردار موج است. بدین ترتیب با کمک فرمول های ۱۰-۳ و ۱۱-۳ می توان تعداد نوسانگرها یا حالتها پایای امواجی که در نمونه ای به حجم V ایجاد می شوند بدست آورد. این ارتباط مستقل از نوع موج مورد بررسی است.

با فرض $k = \frac{\omega}{v}$ ، که در آن v سرعت موج است، و با جایگذاری در معادله ۱۰-۳، خواهیم داشت

$$G(\omega) = V \omega^3 / (6\pi^2 v^3) \quad (۱۲-۳)$$

و در نتیجه

$$g(\omega)d\omega = V \omega^2 d\omega / (2\pi^2 v^3) \quad (۱۳-۳)$$

که نشانگر وابستگی $g(\omega)$ با مجذور بسامد است.

اکنون با اطلاع از چگالی حالتها، انرژی گرمایی میانگین را می توان با جایگذاری $g(\omega)$ در عبارت زیر محاسبه نمود [۱]

$$\langle E_{th} \rangle = \int \hbar\omega g(\omega) d\omega f_{BE} \quad (۱۴-۳)$$

f_{BE} ، همانطور که در بخش ۱-۲-۳ گفته شد، تابع توزیع بوز-اینشتین برای ذرات غیر قابل تشخیص است. علت به کارگیری این آمار ذره ای در مورد ارتعاشات شبکه اتمی آن است که به دلیل جفت شدگی ارتعاشات شبکه به یکدیگر، منطقی خواهد بود مدهای مختلف ارتعاش را برای یک تک سیستم ارتعاشی در نظر بگیریم. انرژی این سیستم با پیروی از قواعد مکانیک کوانتومی، فقط می تواند به صورت پله های گسسته $\hbar\omega$ افزایش یابد. در این صورت این کوانتوم های انرژی ارتعاشی به جای اینکه به جابه جایی های فقط یک اتم مربوط باشد، به جابه جایی های تمام اتم ها بستگی دارند. این کوانتوم های انرژی ارتعاشی شبکه، $\hbar\omega$ ، را فونون می نامند. با بالا رفتن دما، دامنه ارتعاش های اتمی افزایش یافته و این به زبان کوانتومی به ازدیاد فونون ها در سیستم می انجامد. فونون ها که به تمام سیستم وابسته اند، ذراتی غیر قابل تشخیص تلقی شده و از آنجا که دارای اسپین صفر هستند از آمار بوز-اینشتین پیروی می کنند.

اکنون انرژی گرمایی میانگین از معادله ۱۴-۳ با جایگذاری $g(\omega)$ و f_{BE} وارد کردن

ضریب واگنی ۳ برای قطبش های طولی و عرضی، برابر است با

$$\langle E_{th} \rangle = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int \frac{\hbar\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d\omega \quad (۱۵-۳)$$

تنها مسئله باقی مانده، انتخاب گستره بسامدی است که باید در معادله ۱۵-۳ انتگرال گرفت. برای این منظور فرض می کنیم تمام بسامدهای مجاز را می توان از صفر تا ω_{max} برانگیخت، که در آن ω_{max} به بسامدی مربوط است که تمام $3N$ نوسانگر فعال اند. از عبارت ۱۲-۳ می توان برای یافتن رابطه بین $3N$ و ω_{max} استفاده کرد

$$3N = V\omega_{max}^3 / (2\pi^2 v^3) \quad (۱۶-۳)$$

حال با جایگذاری $\frac{V}{v^3}$ در عبارت ۳-۱۵، خواهیم داشت

$$\langle E_{th} \rangle = \frac{9N}{\omega_{max}^3} \int_0^{\omega_{max}} \frac{\hbar\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d\omega \quad (۱۷-۳)$$

این عبارت را می توان با وارد کردن دمای θ_D ، به نام دمای مشخصه دمای، ساده تر کرد، دمای مشخصه دمای، بنابر تعریف، عبارت است از [۱]

$$k_B \theta_D = \hbar\omega_{max} \quad (۱۸-۳)$$

بنابراین θ_D دمایی است که در آن میانگین انرژی گرمایی کلاسیک یک نوسانگر با یک تک پله کوانتومی $\hbar\omega_{max}$ برابر می شود. θ_D را می توان به منزله دمایی دانست که به ازای آن تمام نوسانگرهای با بسامد ω_{max} برانگیخته شوند. اینکه عبارت ۳-۱۳ نشان می دهد که چگالی نوسانگرها با ω^2 متناسب است، به آن معناست که می توان فرض کرد در دمای θ_D بسامد اغلب نوسانگرها نسبتاً به ω_{max} نزدیک است.

با جایگذاری $x = \hbar\omega/k_B T$ و $x_{max} = \theta_D/T$ در معادله ۳-۱۷، خواهیم داشت

$$\langle E_{th} \rangle = \frac{9Nk_B T^4}{\theta_D^3} \int_0^{x_{max}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (۱۹-۳)$$

گرمای ویژه c با مشتق گرفتن از رابطه ۳-۱۹ بدست می آید

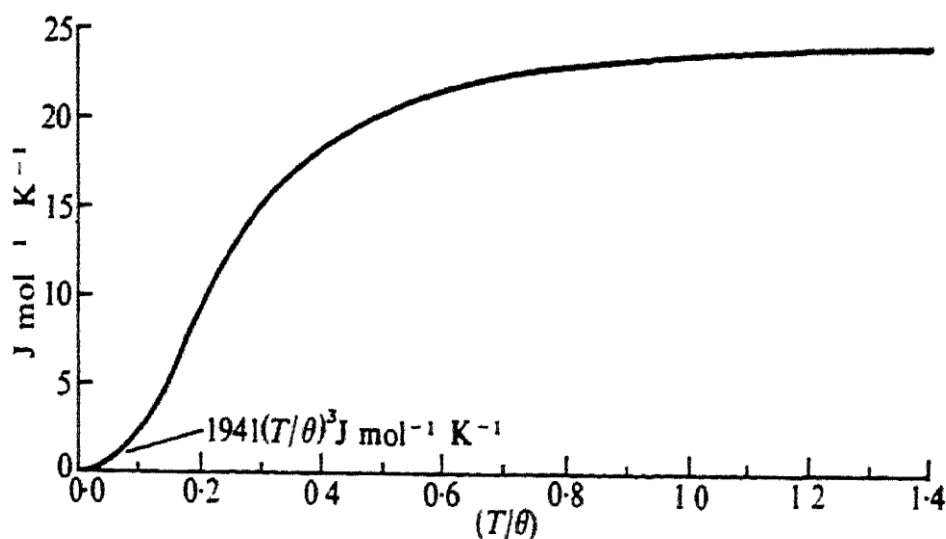
$$c = 9R \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 \int_0^{x_{max}} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx \quad (۲۰-۳)$$

به ازای ۱ مول ماده ($N=N_A$) می توان از تساوی $Nk=R$ ، که همان ثابت جهانی گازهاست، استفاده کرد. معادله ۳-۲۰ تابع گرمای ویژه دمای است. نمایش تغییرات این معادله در شکل ۳-۱ رسم شده است. در دماهای بالا، یعنی وقتی x کوچک است، انتگرال ۳-۱۹ به $x^2 dx$ تحویل شده و در نتیجه انرژی کل به صورت $3RT$ درمی آید که مشتق آن مقدار دلون-پتی، یعنی $3R$ ، را برای گرمای ویژه بدست می دهد. در دماهای پایین، یعنی وقتی x بزرگ است، با این فرض که حد بالای انتگرال ۳-۱۹ به بینهایت میل می کند مقدار این انتگرال را می توان تقریب زد. در این

صورت مقدار این انتگرال برابر با $\pi^4/15$ خواهد بود. با مشتق گیری از این رابطه، گرمای ویژه بدست می آید

$$c = 1941(T/\theta_D)^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (21-3)$$

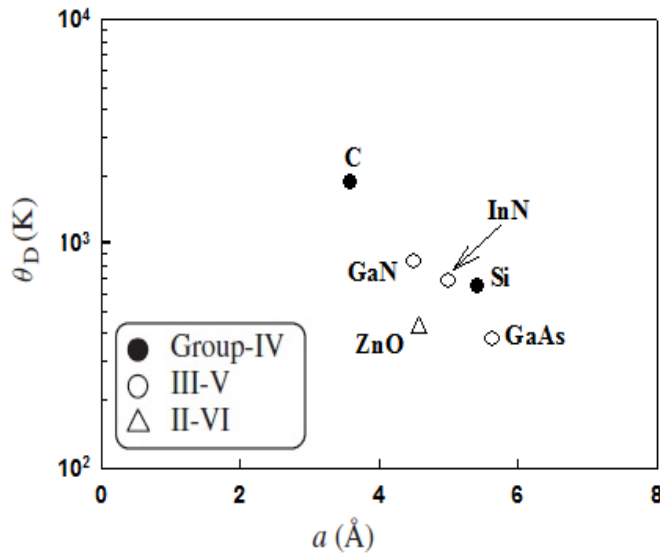
که نشانگر تغییرات گرمای ویژه به صورت T^3 در دماهای پایین است.



شکل ۱-۳: گرمای ویژه مولی جامدات، مبتنی بر نظریه دمای [۱].

۳-۲-۳ دمای دمای (θ_D)

بحث درباره پارامتر θ_D بسیار جالب توجه است. چون θ_D با بسامد ماکزیم ارتعاشی اتم ها (ω_{max}) متناسب است، از مقایسه با یک سیستم ارتعاشی ساده پی می بریم که بسامد بالا و در نتیجه θ_D زیاد، حاکی از آن است که با شبکه ای سروکار داریم که در آن نیروهای اتمی بسیار قوی و اتم ها سبک اند. به عنوان مثال برای الماس که دارای پیوندهای قوی و اتم های سبک است، θ_D در حدود 2000 K می باشد و برعکس در سرب، که دارای اتم های سنگین با پیوند ضعیف است، θ_D کوچک و در حدود 100 K می باشد. در اکثر عناصر متداول با وزن اتمی متوسط در حدود چند درصد درجه کلون است. مثلا در مس 348 K و در آلومینیم 426 K است. شکل ۲-۳ دمای دمای تعدادی از عناصر را به ازای ثابت شبکه در دمای اتاق نشان میدهد.



شکل ۳-۲: دمای دمای بر حسب ثابت شبکه در تعدادی از عناصر در دمای اتاق. برای نیمرساناهایی با ساختار هگزاگونال، از ثابت شبکه مؤثر ($a_{eff} = (\sqrt{3}a^2c)^{1/3}$) استفاده شده است [۴۶].

۳-۲-۴ گرمای ویژه الکترونی

می دانیم که در مواد عایق، الکترون ها بی که هسته های اتمی را احاطه می کنند پوسته های بسته تشکیل می دهند و تمام آنها قویا به اتم های خود مقیدند. اما در فلزات اینطور نیست و برای درک خواص گرمایی این مواد لازم است که پیرامون رفتار گرمایی الکترون ها در جامد بحث کنیم. همانند فونون ها در موادی با تراکم الکترونی بالا لازم است انرژی گرمایی میانگین آنها را محاسبه کنیم و سپس با مشتق گیری از آن گرمای ویژه الکترونی سیستم را بدست آوریم. انرژی کل E_{tot} تمام الکترون های آزاد به صورت زیر تعریف می شود [۱]

$$E_{tot} = \int_0^{\infty} E g(E) f_{FD}(E) dE \quad (۳-۲۲)$$

به دلیل اینکه الکترون ذره ای غیر قابل تشخیص با اسپین نیم صحیح است، با توجه به توضیحات بخش ۳-۲-۱، از تابع احتمال فرمی-دیراک، $f_{FD}(E)$ پیروی می کند. در این رابطه $g(E)$ تابع چگالی احتمال است که با استفاده از عبارت ۳-۱۰ و با توجه به نظریه الکترون آزاد و در نظر گرفتن ضریب ۲ به دلیل واگنی اسپینی عبارت است از

$$G(k) = Vk^3/3\pi^2 \quad (23-3)$$

که V حجم نمونه است. با در نظر گرفتن انرژی الکترون به صورت [۱]

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m \quad (24-3)$$

می توان رابطه ۲۳-۳ را بر حسب انرژی به صورت زیر نوشت

$$G(E) = V(2mE)^{3/2} / 3\pi^2 \hbar^3 \quad (25-3)$$

در این رابطه m جرم الکترون است. چگالی حالت‌های $g(E)$ در واحد بازه انرژی با مشتق گیری از عبارت ۲۵-۳ نسبت به E بدست می آید

$$g(E) = V(2m)^{3/2} E^{1/2} / 2\pi^2 \hbar^3 \quad (26-3)$$

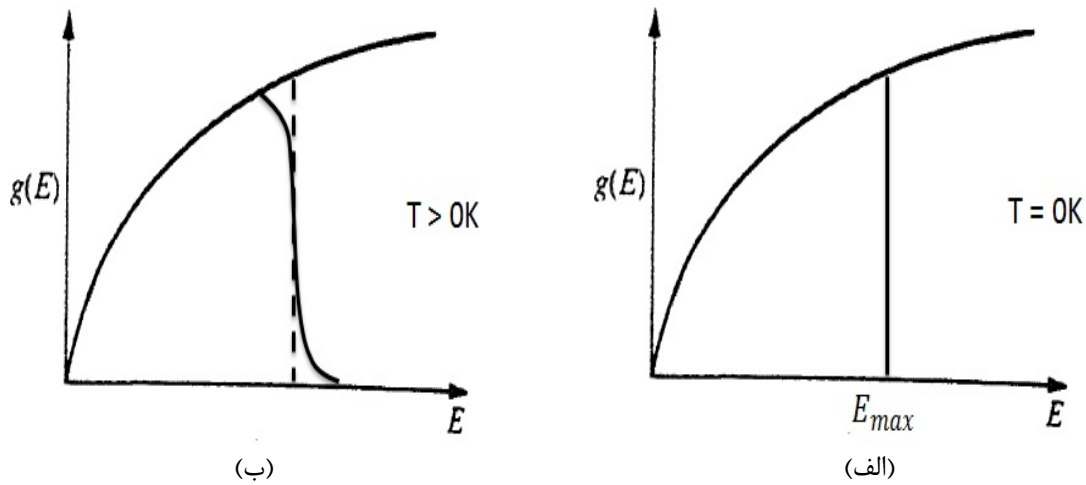
تا کنون چگالی حالت‌های الکترون ها را بدست آورده ایم. حال اگر روی هم رفته N الکترون وجود داشته باشد، پایینترین N حالت انرژی تا E_{max} پر خواهد شد، یعنی

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{E_{max}} g(E) dE \\ &= V(2mE_{max})^{3/2} / 3\pi^2 \hbar^3 \end{aligned} \quad (27-3)$$

بنابراین با جایگذاری در عبارت ۲۶-۳ داریم

$$g(E_{max}) = \frac{3}{2} N / E_{max} \quad (28-3)$$

همانطور که می دانیم در دمای بالاتر از صفر کلین، فقط الکترون هایی که انرژیشان در گستره انرژی گرمایی ($\sim k_B T$) در اطراف E_{max} قرار می گیرند می توانند حالت خود را تغییر دهند (شکل ۳-۳) و بنابراین تنها افزایش بسیار اندکی در توزیع الکترونی حاصل می شود.



شکل ۳-۳: چگالی $g(E)$ حالتها به صورت تابعی از انرژی. الف) در صفر کلوین تمام حالتها تا زیر E_{max} اشغال شده اند. ب) هنگامی که دما افزایش می یابد، تنها الکترون هایی که انرژیهایشان در همسایگی E_{max} هستند می توانند حالت خود را تغییر دهند [۱].

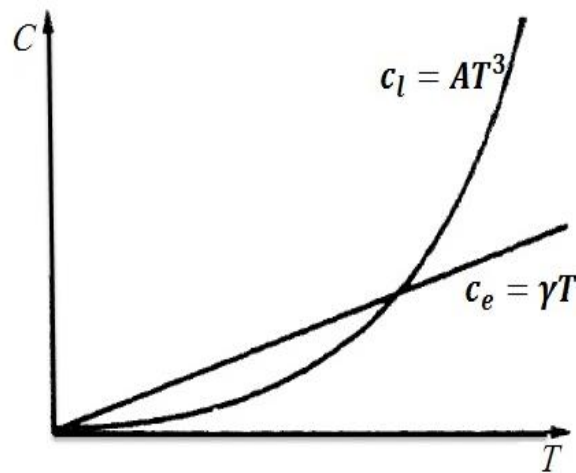
با در نظر گرفتن اینکه در فلزات بالاترین انرژی که الکترون ها می توانند اشغال کنند به انرژی فرمی، E_F ، موسوم است می توان با مشتق گرفتن از طرفین رابطه ۳-۲۲ در محدوده صفر تا E_F ، گرمای ویژه الکترونی (c_e) را به صورت زیر نوشت

$$c_e = \frac{1}{3} \pi^2 g(E_F) k_B^2 T \quad (۲۹-۳)$$

نهایتاً با جایگذاری $g(E_F)$ از رابطه ۳-۲۸ داریم

$$c_e = \frac{1}{2} \pi^2 \frac{N}{E_F} k_B^2 T \equiv \gamma T \quad (۳۰-۳)$$

c_e در دماهای خیلی پایین اهمیت پیدا می کند. زیرا در این صورت گرمای ویژه شبکه با توجه به رابطه ۳-۲۱ در دماهای پایین با T^3 متناسب است و مقدار آن بسیار سریعتر از c_e کاهش پیدا می یابد. این دو کمیت معمولاً در ناحیه هلیوم مایع با یکدیگر قابل مقایسه اند (شکل ۳-۴).



شکل ۳-۴: مقایسه ای بین تغییرات دمایی گرمای ویژه در یک جامد نارسانا و یک فلز در گستره دماهای پایین

[۱].

اکنون با معلوم شدن تغییرات دمایی گرمای ویژه مولی ارتعاشات شبکه ای، با توجه به معادله (۳-۲) لازم است به مطالعه مسافت آزاد میانگین، l ، فونون ها بپردازیم.

۳-۳ مسافت آزاد میانگین فونون ها $\langle l \rangle$

همانگونه که در معادله ۲-۳ دیدیم، دو پارامتر در بزرگی رسانندگی گرمایی یک جامد مؤثرند، گرمای ویژه و مسافت آزاد میانگین حامل های انرژی گرمایی. با توجه به مطالب ذکر شده در مورد گرمای ویژه شبکه، اکنون به معرفی مسافت آزاد میانگین برخورد فونون ها می پردازیم. این پارامتر با رابطه

$$\langle l \rangle = v \langle \tau \rangle \quad (3-31)$$

تعریف می شود که در آن v سرعت صوت و $\langle \tau \rangle$ زمان آزاد میانگین فونون ها در برخوردهای متوالی است. بزرگی سرعت صوت تا حد زیادی مستقل از دما در نظر گرفته شده و در مقدار $\langle \tau \rangle$ سازوکارهای مختلفی تاثیر گذارند. برخی از مهم ترین آنها عبارتند از:

الف) برهم کنش فونون ها با یکدیگر (فرایندهای واگرد)؛

ب) پراکندگی از ناراستی های نقطه ای (از قبیل ناخالصی ها ، ایزوتوپ ها و غیره) ؛

ج) پراکندگی از مرزهای نمونه و یا بلورک ها ؛

د) پراکندگی از دررفتگی ها.

در ادامه به معرفی جزئیات هر کدام از این سازوکارها می پردازیم.

۳-۳-۱ سازوکارهای پراکندگی فونون ها

۳-۳-۱-الف) برهم کنش فونون ها با یکدیگر (فرایند واگرد)

وقتی دسته ای از امواج در یک محیط خطی ، یعنی محیطی که جابه جایی در هر نقطه آن با نیروی اعمال شده متناسب باشد، با هم برهم کنش کنند جابه جایی برآیند در هر نقطه از محیط را می توان از مجموع دامنه تک تک امواج در آن نقطه به دست آورد. بدیهی است در صورتی که محیط دقیقاً خطی نباشد ، به طوری که رابطه جابه جایی به توان دوم و یا توان های بالاتر نیرو بستگی داشته باشد اصل بر هم نهی دیگر برقرار نخواهد بود. این گونه امواج را ، امواج ناهماهنگ می نامند. معمولاً وقتی می توان محیط را خطی تلقی کرد که دامنه امواج در آن کوچک باشد. در این صورت می توان از جملات مرتبه های بالاتر چشم پوشید. این وضعیت ، در دماهای پایین که در آن برهم کنش فونون ها بسیار ناچیز است مصداق پیدا می کند. اما در دماهای بالاتر که دامنه جابه جایی اتم ها بزرگتر است، جملات مرتبه بالاتر قابل ملاحظه شده و در نتیجه وقتی دو موج با هم برهمکنش می کنند بخشی از انرژی شان به موجی با بسامد و بردار موج متفاوت تبدیل می شود.

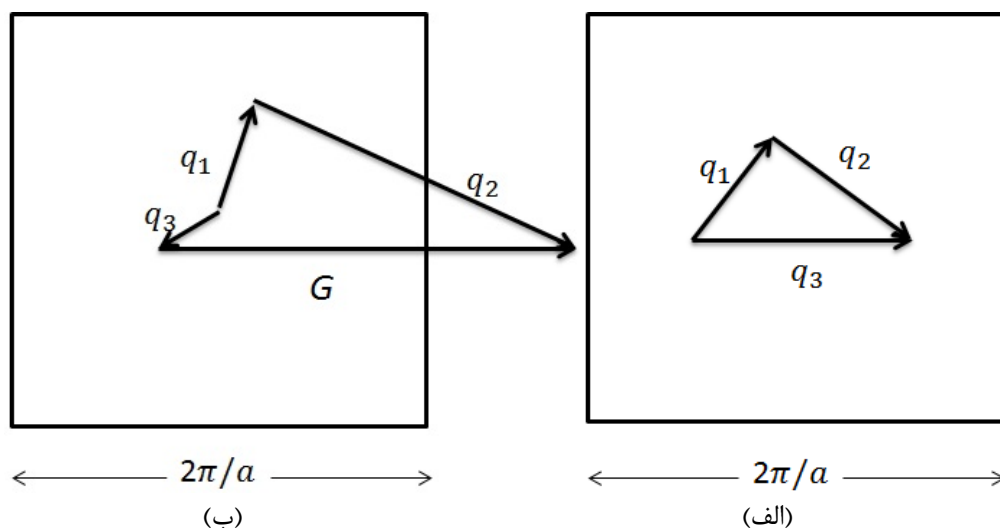
برهمکنش امواج را می توان به بیان کوانتومی بر حسب بسته های انرژی وابسته به ارتعاشات شبکه بلوری (فونون ها) بیان کرد، به طوری که می توان گفت دو فونون با هم برخورد کرده، فونون سوم برآیند را ایجاد می کنند. در این برهم کنش لازم است پایستگی انرژی و تکانه های بلوری برقرار بماند:

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \quad (32-3)$$

$$\hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{q}_3 + \hbar\vec{G} \quad (33-3)$$

که در آن شاخصهای ۱ و ۲ متناظر با فونون های اولیه و شاخص ۳ متناظر با فونون نهایی است و بردار \vec{G} نماینده یک بردار شبکه وارون می باشد. این بردار به گونه ای اختیار می شود که بردارهای \vec{q}_1 و \vec{q}_2 و \vec{q}_3 همگی در منطقه اول بریلوئن قرار داشته باشند.

در صورتی که \vec{q}_1 و \vec{q}_2 در نزدیکی مرکز منطقه اول بریلوئن باشند (شکل ۳-۵-الف) ، مجموع آنها نیز درون همین منطقه بوده و $\vec{G} = 0$ خواهد بود. این سازوکار به فرایند عادی^۱ (n) موسوم است.



شکل ۳-۵: وقوع پراکندگی فونون-فونون در فضای تکانه. فونون های با بردارهای q_1 و q_2 از بین رفته و فونونی با بردار انتشار q_3 ظاهر می شود. الف) فرایند عادی که در آن هر سه بردار انتشار در داخل منطقه اول بریلوئن هستند. ب) فرایند واگرد که در آن G یک بردار شبکه وارون است. در این تصاویر a نشان دهنده ثابت شبکه جامد بلورین است [۱].

اما چنانچه \vec{q}_1 و \vec{q}_2 وابسته به طول موجهای کوتاه باشند ، مجموع برداری آنها ممکن است بیرون از منطقه اول قرار گرفته و یک بردار شبکه وارون لازم خواهد بود تا آن را به داخل منطقه اول

^۱ Normal

بازگرداند (شکل ۳-۵-ب). این گونه فرایندها که در مورد آنها $\vec{G} \neq 0$ است پراکندگی واگرد^۱ (u)

نامیده می شوند. فرایندهای واگرد در ایجاد مقاومت گرمایی از اهمیت بسزایی برخوردارند.

به منظور برآورده شدن شرط $q_3 > (\pi/a)$ (که a ثابت شبکه بلور و π/a نماینده

موضع دیواره منطقه اول بریلوئن نسبت به مرکز منطقه مزبور در فضای تکانه است)، لازم است

دستکم یکی از فونون ها دارای بردار موجی بزرگتر از نصف بردار موج ماکزیموم مجاز ($q >$

$\pi/2a$) باشد. در این صورت انرژی این فونون حدوداً نصف انرژی ماکزیموم مجاز ($\hbar\omega_{max}$)

خواهد بود. با توجه به نظریه دمای این فونون انرژی در حدود $(1/2)k_B\theta_D$ خواهد داشت.

احتمال برانگیختگی چنین فونون هایی و یا به بیانی دیگر جمعیت آنها با در نظر گرفتن آمار بوز-

اینشتین با تقریب خوبی متناسب خواهد بود با [۷۱]

$$n = (\exp(E/k_B T) - 1)^{-1} \approx \exp(-\theta_D/2T) \equiv \tau_u^{-1} \quad (3-34)$$

با توجه به رابطه $K_u \propto C_v \tau_u$ و ثابت بودن گرمای ویژه در ناحیه دمایی بالا (شکل ۳-۲) انتظار

می رود

$$K_u \propto \exp(\theta_D/2T) \quad (3-35)$$

محاسبات دقیق تر حاکی از آن است که می توان مقدار رسانندگی گرمایی مربوط به این سازوکار

را به صورت زیر نوشت [۴۴]

$$K_u = M_u(\theta_D/3T)\exp(\theta_D/3T) \quad (3-36)$$

که M_u در این رابطه با دامنه ارتعاش های فونون های واگرد نسبت عکس دارد. بدیهی است در

دماهای بالاتر از دمای دمای ($T > \theta_D$) اکثر فونون ها از انرژی کافی برای ایجاد فرایند u

^۱ Umklapp

برخوردار خواهند بود و در این شرایط احتمال وقوع این فرایند را می توان از بسط دو جمله ای بدست آورد

$$n = \left(\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1} \approx \left(1 + \frac{E}{k_B T} - 1 \right)^{-1} \\ = (\text{const.})T \equiv \tau_u^{-1} \quad (37-3)$$

که نشانگر یک رابطه خطی با دما ست.

۳-۳-۱-ب) پراکندگی از ناراستیهای نقطه ای

ناراستیهای نقطه ای همچون موانعی در سر راه فونون ها عمل می کنند و پراکندگی وابسته به آنها به اندازه آنها بستگی دارد. هر چه ابعاد مانع در مقایسه با طول موج متناسب به فونون مورد نظر کوچکتر باشد، موج می تواند آن را دور زده و در نتیجه پراکندگی کمتر خواهد بود. از آنجا که ابعاد ناراستیهای نقطه ای در حدود ابعاد اتمی هستند انتظار می رود در دماهای پایین که طول موج غالب فونون ها $\lambda \approx (\theta_D/T)a$ ، a فاصله اتمی) خیلی بزرگتر از ابعاد ناراستی است بتوان از نظریه ای مشابه با نظریه پراکندگی نور از ذرات بسیار ریز (پراکندگی ریلی) استفاده کرد. بر اساس این نظریه [۱]

$$\propto \frac{1}{\lambda^4} \approx (T/\theta_D a)^4 \quad (38-3)$$

در دماهای بالا که طول موج فونون ها در حدود یا بزرگتر از ابعاد ناراستی است، $\lambda > a$ ، پراکندگی فونون ها بسیار ناچیز بوده و مستقل از دما خواهد بود.

با توجه به نکات فوق می توان پیش بینی کرد که مسافت آزاد میانگین در دماهای پایین با T^{-4} متناسب بوده و در دماهای بالا مستقل از دما باشد. بدین ترتیب، انتظار می رود تغییرات دمایی رسانندگی گرمایی تحت تاثیر فرایند پراکندگی از ناراستی های نقطه ای با در نظر گرفتن بستگی دمایی گرمای ویژه در دماهای پایین و بالا به صورت زیر باشد

$$K_{imp} \propto T^{-1} \quad T \ll \theta_D \quad (39-3)$$

$$K_{imp} \propto const. \quad T \geq \theta_D \quad (40-3)$$

در شرایط ۳-۳۹، می توان عبارت دقیق تر زیر را برای رسانندگی گرمایی مربوط به پراکندگی از ناراستیهای نقطه ای در نظر گرفت [۴۴]

$$K_{imp.} = D_{imp} T^{-1} \quad (41-3)$$

که پارامتر D_{imp} به طور معکوس با تراکم ناراستی های نقطه ای در نمونه متناسب است.

۳-۳-۱-ج) پراکندگی از مرزهای نمونه

هنگامی که دما کاهش می یابد از آنجا که احتمال وقوع پراکندگی های واگرد و نیز ناراستیهای نقطه ای (w_{imp}, w_u) کاهش پیدا می کنند ، مسافت آزاد میانگین فونون ها افزایش می یابد ، و در واقع ، مقدار آن می تواند به اندازه ابعاد خود نمونه (d) هم برسد. در این وضعیت ، مسافت آزاد میانگین دیگر تغییر نکرده و ثابت می ماند. در این حال ابعاد نمونه سبب پراکندگی فونون ها و محدود کردن رسانندگی گرمایی می شود. بدیهی است هر چه ابعاد نمونه بزرگتر باشد ، احتمال پراکندگی وابسته به مرزها نیز کوچکتر خواهد بود.

بدین ترتیب در دماهای به اندازه کافی پایین که $\langle l \rangle \approx d \approx const.$ و $C_v \propto T^3$ ، رسانندگی

گرمایی تحت تاثیر پراکندگی از مرزها بر حسب تابع دمایی به صورت زیر می باشد [۱]

$$K_{bound} \propto T^3 d \quad (42-3)$$

و به صورت دقیق تر می توان نوشت [۴۴]

$$K_{bound} = A_b T^3 \quad (43-3)$$

پارامتر A_b در این رابطه به طور مستقیم با ابعاد نمونه متناسب است.

۳-۱-۵) پراکندگی از دررفتگی ها

علاوه بر ناراستی های نقطه ای ، ناراستی های گسترده موسوم به دررفتگی ها هم یافت می شوند که تاثیر بسزایی بر خواص رسانایی جامدات دارند. دررفتگی ها ناراستی های خطی هستند که می توانند سراسر بلور را فرا گرفته و یا تشکیل حلقه های بسته بدهند. وجود دررفتگی ها در بلور می توانند به حضور مجموعه ای از میدان های کرنشی جایگزیده منجر شده و با بر هم زدن نظم بلوری سبب پراکندگی فونون ها و ایجاد مقاومت گرمایی در ماده شوند. این سازوکار پراکندگی بسیار پیچیده بوده و نظریه ای که بتواند آن را به طور کامل و رضایت بخش توضیح دهد تاکنون ارایه نشده است. این امری بدیهی است که احتمال پراکندگی با تراکم دررفتگی ها N_{dis} در واحد سطح به طور مستقیم متناسب باشد. بستگی دمایی این سازوکار با دما برای دررفتگی های جایگزیده منزوی به صورت T^{-1} [۴۴و۴۰] و در حالت دررفتگی های توسعه یافته حاصل از میدان های کرنشی بلند برد به صورت T^{-2} [۳۹] گزارش شده است.

بدین ترتیب برای نمونه های با تراکم دررفتگی های پایین که $w_{L-dis} \propto const./T$ می توان رسانندگی گرمایی را به شکل دقیق زیر نوشت [۴۴]

$$K_{L-dis} = B_{L-dis}T \quad (۴۴-۳)$$

و برای نمونه های با تراکم دررفتگی های بالا یا همان توسعه یافته که $w_{H-dis} \propto cons./T^2$ داریم

$$K_{H-dis} = C_{H-dis}T^2 \quad (۴۵-۳)$$

که در آن کمیت هایی B_{L-dis} و C_{H-dis} به ترتیب متناظر با عکس چگالی دررفتگی ها (N_{dis}) با تراکم پایین و بالا هستند.

۳-۴ رسانندگی گرمایی فونونی

از رابطه ۳-۲ برای رسانندگی گرمایی در مورد فونون ها، باید توجه داشت که v سرعت صوت است (بدلیل اینکه فونون ها امواج کشسان در بلورند). همچنین با فرض مستقل بودن سازوکارهای پراکندگی گوناگون، به هر کدام از آنها یک زمان آزاد میانگین τ_i وابسته است و در نتیجه زمان آزاد میانگین برخورد ها از رابطه زیر بدست می آید [۱]

$$\tau^{-1} = \sum_i (\tau_i)^{-1} \quad (3-46)$$

در نتیجه مقدار انتظاری (K_{tot}) وابسته به تمامی سازوکارهای در نظر گرفته شده از رابطه $K_{tot}^{-1} = \sum_i (K_i)^{-1}$ محاسبه می شود. این رابطه با در نظر گرفتن نظریه های وابسته به سازوکارهای گوناگون به صورت زیر می شود

$$\frac{1}{K_{tot}} = \frac{1}{K_{bound}} + \frac{1}{K_{L-dis}} + \frac{1}{K_{H-dis}} + \frac{1}{K_{imp}} + \frac{1}{K_u} \quad (3-47)$$

که در آن جملات متناظر با توجه به بخش ۳-۳-۱ (الف-د) می تواند به صورت زیر بازنویسی شود [۴۴]

$$\frac{1}{K_{tot}} = \frac{1}{A_b T^3} + \frac{1}{B_{L-dis} T} + \frac{1}{C_{H-dis} T^2} + \frac{1}{D_{imp} T^{-1}} + \frac{1}{M_u (\theta_D/3T) \exp(\theta_D/3T)} \quad (3-48)$$

جملات متوالی در این فرمول به ترتیب نشانگر پراکندگی فونون ها از: مرزهای نمونه، دررفتگی های با تراکم پایین ($L-dis$)، دررفتگیهای با تراکم بالا ($H-dis$)، ناخالصیها و جمله آخر سهم فرایند پراکندگی واگرد را نشان می دهد که در آن T دمای مطلق است. در این رابطه پارامترهای A_b ، B_{L-dis} ، C_{H-dis} ، D_{imp} و M_u ضرایب ثابت هستند به طوری که ضریب A_b به طور مستقیم با کوچکترین ابعاد در نمونه، ضرایب B_{L-dis} و C_{H-dis} به طور معکوس با چگالی دررفتگیهای تراکم پایین و تراکم بالا، و ضرایب D_{imp} و M_u به ترتیب به طور معکوس با تراکم ناخالصیها و تراکم فونون های واگرد متناسب است.

۳-۵ رسانندگی گرمایی الکترونی

اگر در فرمول نظریه جنبشی برای K ، رابطه (۳-۲)، عبارت مربوط به گرمای ویژه الکترونی (رابطه ۳-۳۰) را قرار دهیم، خواهیم داشت

$$K = \frac{1}{3} \gamma T v l' \quad (۳-۴۹)$$

که در آن l' نشان دهنده مسافت آزاد میانگین الکترون ها و v سرعت آنهاست. حال با در نظر گرفتن γ از عبارت ۳-۳۰، K_e را به صورت زیر نوشت

$$K_e = \pi^2 N k_B^2 v l' T / 6 E_F \quad (۳-۵۰)$$

لازم به ذکر است که رسانندگی گرمایی الکترونی برای تراکم الکترونی کمتر از 10^{19} cm^{-3} بسیار کوچک بوده و می توان از آن چشم پوشی کرد [۴۷].

۳-۵-۱ قانون ویدمان-فرانتس

این نظریه توضیحی برای رابطه بین رسانندگی الکتریکی (σ) و گرمایی (K_e) در فلزات است، علاوه بر اینکه می توان رسانندگی گرمایی الکترونی را بر حسب رسانندگی الکتریکی محاسبه کرد. با استفاده از نظریه جنبشی رابطه زیر برای رسانندگی الکتریکی بدست می آید [۱]

$$\sigma = \frac{N e^2 l'}{m v_F} \quad (۳-۵۱)$$

که N تعداد الکترون های رسانش در واحد حجم، m جرم الکترون، e بار الکترون، v_F سرعت الکترون در تراز فرمی و l' همانطور که در بخش ۳-۵ گفته شد مسافت آزاد میانگین الکترون ها می باشد. در نتیجه با در نظر گرفتن عبارت ۳-۵۰ برای رسانندگی گرمایی الکترونی می توان نسبت زیر را محاسبه کرد

$$K_e / (\sigma T) = \frac{\pi^2 N k_B^2 v l' m v_F}{6 N E_F e^2 l'} \quad (۳-۵۲)$$

اگر $v \approx v_F$ ، در این صورت $\frac{1}{2} m v v_F \approx E_F$ و رابطه فوق را می توان به صورت زیر نوشت

$$\frac{K_e}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = L \quad (53-3)$$

در این رابطه L ثابت لورنتس است که مقدار آن برابر با $W\Omega K^{-1}$ $10^{-8} \times 2/45$ است. این رابطه تنها در نمونه های بسیار خالص در دماهای متوسط، که پراکندگی فونونی با زاویه کوچک اهمیت پیدا می کند، خیلی رضایتبخش نیست. زیرا در هر برهم کنش الکترون-فونون بار پایسته می ماند، در حالی که انرژی گرمایی (الکترون ها) پایسته نمی ماند، و همین امر سبب بزرگتر شدن مسافت میانگین پویش آزاد فونون ها نسبت به مسافت میانگین پویش آزاد الکترون ها می شود.

۳-۶ ضریب بهینگی ZT

همانطور که در مقدمه اشاره شد یکی دیگر از کاربردهای رسانندگی گرمایی در تعیین بازده دستگاه های ترموالکتریکی است. به این صورت که عملکرد این دستگاه ها به طور اساسی به ماده به کار رفته در آنها بستگی دارد و با کمیت بدون بعد ZT ، موسوم به ضریب بهینگی مشخص می شود. این ضریب به صورت [۴-۱۲]

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{K_{tot}} \quad (54-3)$$

تعریف می شود. در این رابطه σ و S به ترتیب نشان دهنده رسانندگی الکتریکی و توان ترموالکتریکی (موسوم به ضریب سیبک) دستگاه می باشد. همچنین K_{tot} در مخرج، رسانندگی گرمایی قطعه مورد نظر را بیان می کند که مجموع دو سهم رسانندگی گرمایی فونونی (K_{ph}) و رسانندگی گرمایی الکترونی (K_e) می باشد.

فصل چهارم

تحليل داده ها و نتايج

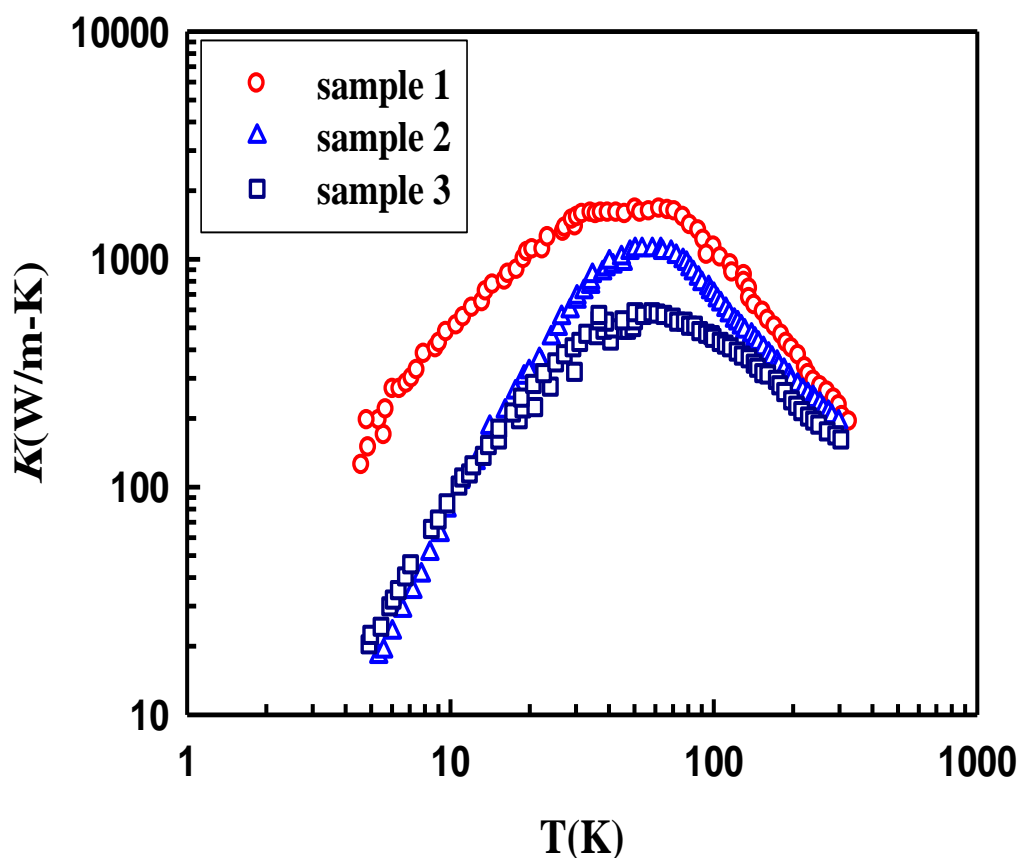
۴-۱ مقدمه

در این فصل به بررسی سازوکارهای مؤثر در کنترل رسانندگی گرمایی دو نیمرسانای GaN و ZnO در حالت آلودگی و غیر آلودگی شده، اعمال محدودیت ابعادی، تغییر شکل و غیره می پردازیم. به گونه ای که در بخش ۴-۲ اثر سازوکارهای مختلف پراکندگی را روی رسانندگی گرمایی نمونه های کپه ای GaN بررسی کرده ایم. در بخش ۴-۳ و ۴-۴ موقعیت نظری سازوکارهای مؤثر در کاهش رسانندگی گرمایی نمونه های نانوذره سرامیکی و نانوسیم های GaN را نشان داده ایم. همچنین به منظور مشخص شدن میزان تاثیر هر کدام از سازوکارها روی رسانندگی گرمایی در نمونه های سرامیکی و نانوسیم GaN، به مقایسه رسانندگی گرمایی آنها با نمونه کپه ای این ماده پرداخته ایم.

در بخش آخر از این فصل، بخش ۴-۵، سازوکارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی نمونه های سرامیکی ZnO آلودگی شده با Ni، Al و Al-Ga را بررسی کرده ایم

۴-۲ مطالعه نظری سازوکارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی GaN : نمونه های کپه ای

در این بخش به بررسی اثر سازوکارهای گوناگون پراکندگی فونونی روی رسانندگی گرمایی نمونه های کپه ای GaN می پردازیم. این سه نمونه که در شرایط گوناگون بدست آمده اند به صورت تک بلور و فاقد مرزهای دانه ای، با تراکم الکترونی 10^{19} cm^{-3} و ضخامت $100 \mu\text{m}$ می باشند (بخش ۲-۲). شکل ۴-۱ داده های تجربی بستگی دمایی رسانندگی گرمایی سه نمونه لایه نازک GaN را در گستره دمایی ۴-۳۰۰ کلوین نشان می دهد [۳۹]. نمونه ۱ و ۲ از نوع n و نمونه ۳ آلودگی شده با Mg می باشد



شکل 1-4: داده های تجربی بستگی دمایی رسانندگی گرمایی در نمونه های کپه ای GaN [۳۹]

مقدار بیشینه رسانندگی گرمایی برای نمونه ۱ در دمای ۴۵ K، ۱۶۰۰ W/m-K می باشد در حالی که این بیشینه برای نمونه های ۲ و ۳ در دمای ۶۰ K به ترتیب برابر ۱۰۵۰ W/m-K و ۵۹۰ می باشد. بر خلاف مقادیر نسبتاً متفاوت در دماهای پایین تر ($T < 100$ K)، در دماهای بالاتر مقدار رسانندگی گرمایی نمونه ها به هم نزدیک می شود به طوری که در دمای اتاق برای نمونه ۱ رسانندگی گرمایی برابر ۲۲۶ W/m-K و برای نمونه های ۲ و ۳ به ترتیب برابر ۱۸۸ W/m-K و ۱۶۰ می باشد.

به منظور تحقیق در رفتار کاهش رسانندگی گرمایی این نمونه ها در گستره دمایی ۴-۳۰۰ کلون می توان از تحلیل داده ها به روش انطباق بر مبنای کمینه سازی مجموع مربعات داده های تجربی و مقادیر نظری حاصل از معادله ۳-۴۸ استفاده کرد. پارامترهای برازشی حاصل از این

بررسی در این سه نمونه در جدول ۴-۱ و نتایج مربوط به پیش بینی نظری موقعیت آنها در شکل های ۴-۲ الی ۴-۴ آمده است.

جدول ۴-۱: پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی در نمونه های کپه ای GaN.

| نمونه | A_b | B_{L-dis} | C_{H-dis} | D_{imp} | M_u |
|---------|-------|-------------|-------------|-------------------|-------|
| نمونه ۱ | ۴ | ۵۸/۸ | ۱۰۰ | $۲/۵ \times ۱۰^۵$ | ۵۰۰ |
| نمونه ۲ | ۴ | ۵۰۰ | ۰/۹ | $۱/۱ \times ۱۰^۵$ | ۵۰۰ |
| نمونه ۳ | ۴ | ۳۰/۳ | ۱/۱ | $۷/۱ \times ۱۰^۴$ | ۵۰۰ |

چنانچه از جدول ۴-۱ پیداست، پارامتر A_b که به طور مستقیم با ابعاد دانه بندی نمونه رابطه دارد برای هر سه نمونه با توجه به خواص هندسی مشابه [۳۹]، یکسان در نظر گرفته شده است. ضریب B_{L-dis} برای نمونه ۳ کمترین مقدار را دارد که با توجه به رابطه معکوس آن با چگالی دررفتگیها با تراکم پایین حاکی از آن است که تاثیر دررفتگیها با تراکم پایین در این نمونه بیشتر شده است. وجود سازوکار متناظر با این دررفتگی بر اثر پراکندگی فونون ها از ناحیه مرکزی خطوط دررفتگی می باشد که به برهم کنشی با برد کوتاه منجر می شود [۴۰]. منشا این نوع دررفتگی می تواند ناشی از نقص های روی هم چینی^۱ در بلور باشد [۴۵]. رسانندگی گرمایی مربوط به این سازوکار با دما رابطه خطی دارد ($K_{L-dis} \propto T$) [۴۰ و ۴۴]. سازوکار متمایز دیگری نیز در مورد پراکندگی فونون ها از دررفتگی ها وجود دارد که ناشی از انرژی کشسان اضافی است که در اثر برهم خوردن ساختار منظم شبکه به وجود آمده و تاثیر آن تا فاصله ای دورتر از ناحیه مرکزی احساس می شود. معمولا این نوع دررفتگی را می توان به عنوان منبعی از میدانهای کرنشی بلند برد دانست. پراکندگی از میدان های کرنشی بلند برد به طور اساسی رسانندگی

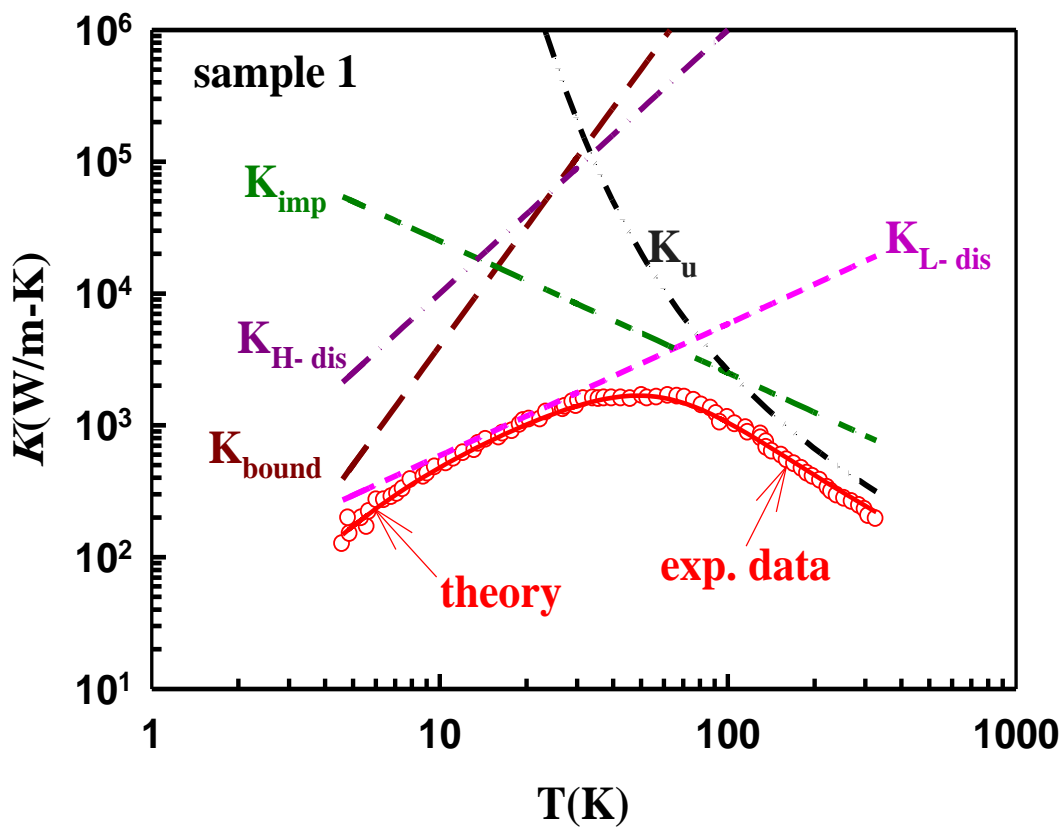
^۱ Stacking fault

گرمایی ماده را در دماهای کمتر از دمای متناظر با K_{max} کاهش می دهد، همچنین مستقل از میزان آلاینش در ماده می باشد و به شرایط رشد بلور بستگی دارد [۱ و ۳۹]. این نوع برهمکنش از وجود جملات مرتبه بالاتر در انرژی پتانسیل یک بلور واقعی ناشی می شود. میزان پراکندگی فونون ها از این دررفتگیها که به دلیل تاثیر زیاد در فواصل دور به دررفتگیهای تراکم بالا مشهورند، به نوع دررفتگی به عنوان مثال پیچشی، لبه ای و آمیخته بستگی دارد [۴۰] رسانندگی گرمایی متناظر با دررفتگی های بلند برد با مجذور دما رابطه مستقیم دارد $(K_{H-dis} \propto T^2)$ [۴۰ و ۴۴] و ضریب C_{H-dis} ، ضریب متناظر با این سازوکار از معادله ۳-۴۵، با چگالی دررفتگیهای با تراکم بالا نسبت عکس دارد. در نتیجه با توجه به اینکه ضریب C_{H-dis} در نمونه ۲ کمترین مقدار را دارد، به این معنی است که نمونه ۲ بالاترین میزان دررفتگی تراکم بالا را دارا می باشد.

ضریب D_{imp} که با تراکم ناخالصیها نسبت عکس دارد در نمونه ۱ بیشترین مقدار را دارد. در نتیجه می توان نتیجه گرفت که نمونه ۱ کمترین مقدار ناخالصی را دارد. این ناخالصی ها می توانند ناشی از اتم های خارجی، تهی جای ها، ناخالصی های ایزوتوپی و غیره باشند [۱]. در بخش ۲-۲ گفته شد که روش رشد دنبال شده در رشد این داده ها حاکی از آن است که نمونه های تحت بررسی از لحاظ ایزوتوپی یکسان باقی می مانند. به این معنا که اختلاف قابل توجه رسانندگی گرمایی نمونه های ۱-۳ در پراکندگی از ناراستی های نقطه ای، از ناراستی هایی به جز ناراستی های ایزوتوپی سرچشمه می گیرد که می تواند از طریق شرایط رشد بلور تعیین بشود.

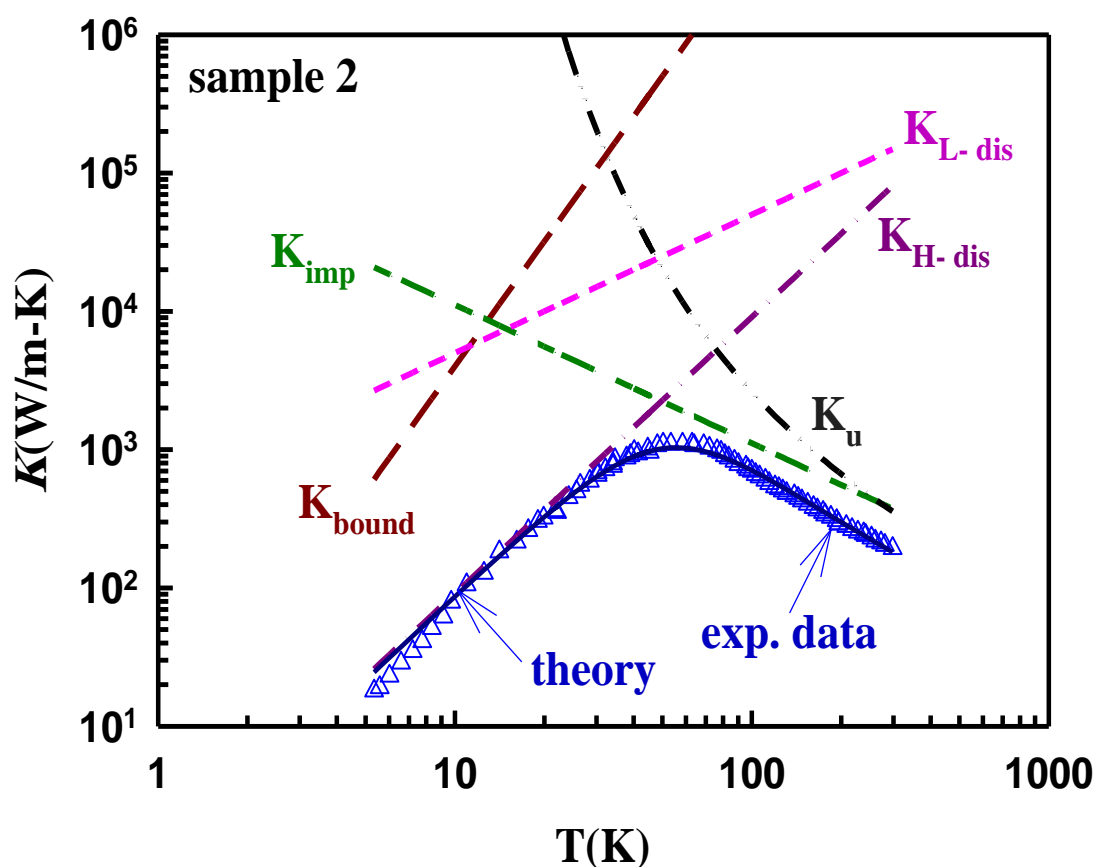
ضریب M_{ii} به موقعیت فرایند واگرد مربوط می شود و به طور معکوس با دامنه ارتعاش های فونون های واگرد متناسب است. از آنجا که فرایند واگرد همانند سازوکار پراکندگی مرزی، از جمله سازوکارهای ذاتی ماده و وابسته به خواص ذاتی ماده می باشد، برای همه نمونه ها یکسان در نظر گرفته شده است. در نمونه های با خلوص بالا انتظار می رود که این سازوکار در دماهای بالاتر از دمای دبای (θ_D) مسئول تغییرات رسانندگی گرمایی ماده باشد. از بخش ۳-۳-۱ الف برای

رسانندگی گرمایی متناظر با این سازوکار داریم $K_u = M_u(\theta_D/3T)exp(\theta_D/3T)$ که برای θ_D در GaN مقادیر متفاوتی شامل ۶۹۰ K و ۴۰۰ K [۳۹] مبتنی بر روشهای نظری، و مقدار ۳۶۵ K [۴۸] و ۴۰۶ K [۲۱] مبتنی بر روش تجربی از طریق اندازه گیری گرمای ویژه ماده GaN در دماهای پایین ($T < 10$ K) گزارش شده است. ما در محاسبات خود از مقدار اخیر استفاده کرده ایم. با توجه به مقادیر جدول ۱-۴ نتایج مربوط به پیش بینی نظری موقعیت سازوکارهای مختلف در نمونه ۱ در شکل ۲-۴، نشان می دهد که در ناحیه دمایی بالا ($T > 100$ K) رسانندگی گرمایی نمونه ۱ توسط سازوکار پراکندگی واگرد و در ناحیه دمایی پایین ($T < 30$ K) توسط دررفتگیهای با تراکم پایین (K_{L-dis}) و پراکندگی از مرزهای نمونه کنترل می شود.



شکل ۴-۲: رسانندگی گرمایی نمونه کپه ای GaN نمونه ۱ بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکار های مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.

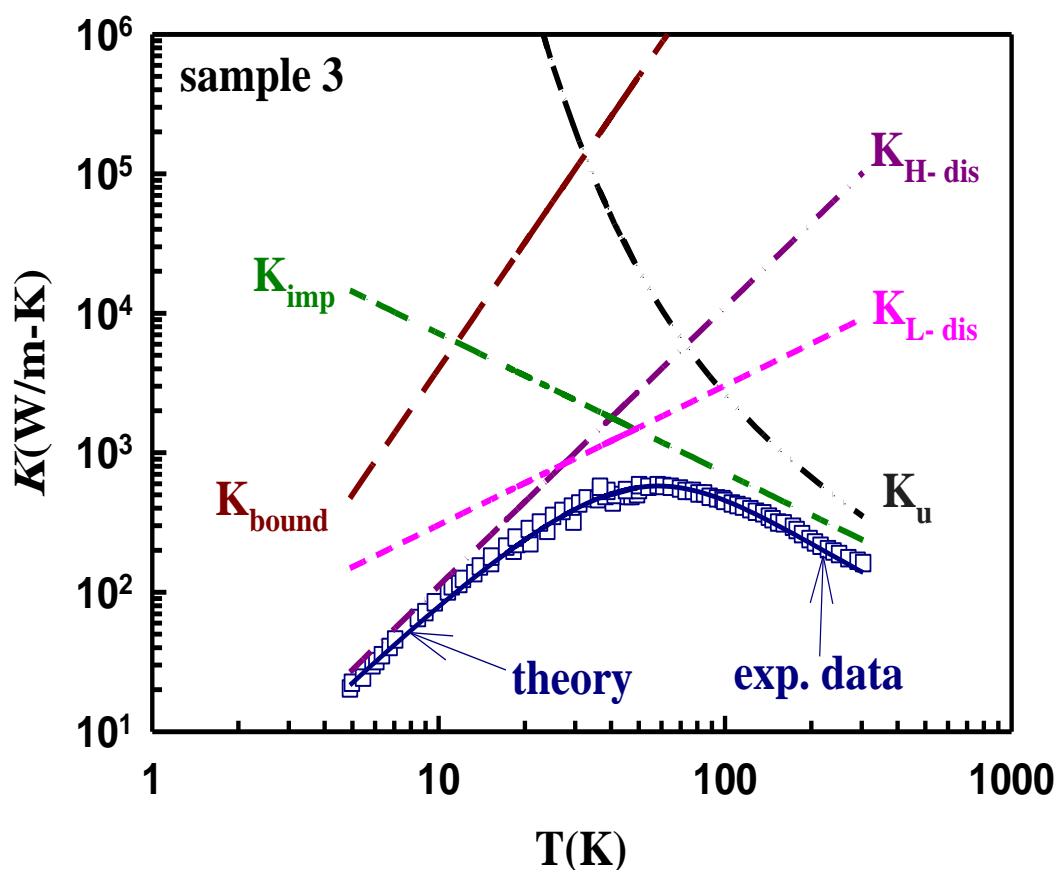
در محدوده دمایی متوسط، مجموعه سازوکارهای مربوط به ناخالصی ها و دررفتگیها با تراکم پایین مسئول تغییرات دمایی رسانندگی گرمایی نمونه هستند. تاثیر دررفتگیها با تراکم بالا در نمونه ۱ بسیار ناچیز است به طوری که می توان نتیجه گرفت نمونه ۱ شامل میزان کمی دررفتگی ها با تراکم بالا می باشد. نتایج مربوط به پیش بینی نظری در نمونه ۲ در شکل ۴-۳ آمده است.



شکل ۴-۳: رسانندگی گرمایی نمونه کپه ای GaN نمونه ۲ بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکار های مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.

با مقایسه مقادیر ضریب D_{imp} برای نمونه ۱ با ۲ آشکار است که میزان ناخالصی ها در نمونه ۲ افزایش پیدا کرده است. با فرض ثابت بودن ضریب M_u برای فرایند واگرد، در نتیجه سازوکار

مربوط به ناخالصی ها در نمونه ۲ تاثیر گذارتر می شود و رسانندگی گرمایی در ناحیه دمایی بالا ($T > 100\text{K}$) توسط سازوکارهای مربوط به ناخالصیها و پراکندگی واگرد کنترل می شود. در ناحیه دمایی پایین رسانندگی گرمایی نمونه ۲ به طور عمده توسط دررفتگیهای با تراکم بالا (K_{H-dis}) کنترل می شود. با توجه به مقادیر ضرایب B_{L-dis} و C_{H-dis} نمونه ۲ دارای کمترین مقدار دررفتگی های تراکم پایین و بیشترین مقدار دررفتگی های تراکم بالا نسبت به نمونه ۱ و ۳ می باشد. شکل ۴-۴ پیش بینی نظری موقعیت سازوکارهای پراکندگی گوناگون به همراه اثر مجموع آنها را برای نمونه ۳ نشان می دهد.



شکل ۴-۴: رسانندگی گرمایی نمونه کپه ای GaN نمونه ۳ بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکار های مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.

دیده می شود که بر خلاف نمونه های ۱ و ۲، در دماهای پایین تر از دمای متناظر با K_{max} سازوکارهای مربوط به دررفتگی های تراکم بالا و تراکم پایین مسئول تغییرات دمایی رسانندگی گرمایی نمونه ۳ می باشند. این نمونه بیشترین میزان دررفتگی تراکم پایین را دارا می باشد. همچنین همانطور که در ابتدا گفته شد نمونه ۳ تحت آلیش سنگین با Mg قرار گرفته است و همین امر باعث شده که از میزان ناخالصی بالاتری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار باشد. در نتیجه در ناحیه دمایی بالا سازوکار متناظر با ناخالصیها بر فرایند واگرد غالب آمده و رسانندگی گرمایی نمونه ۳ را کنترل می کند.

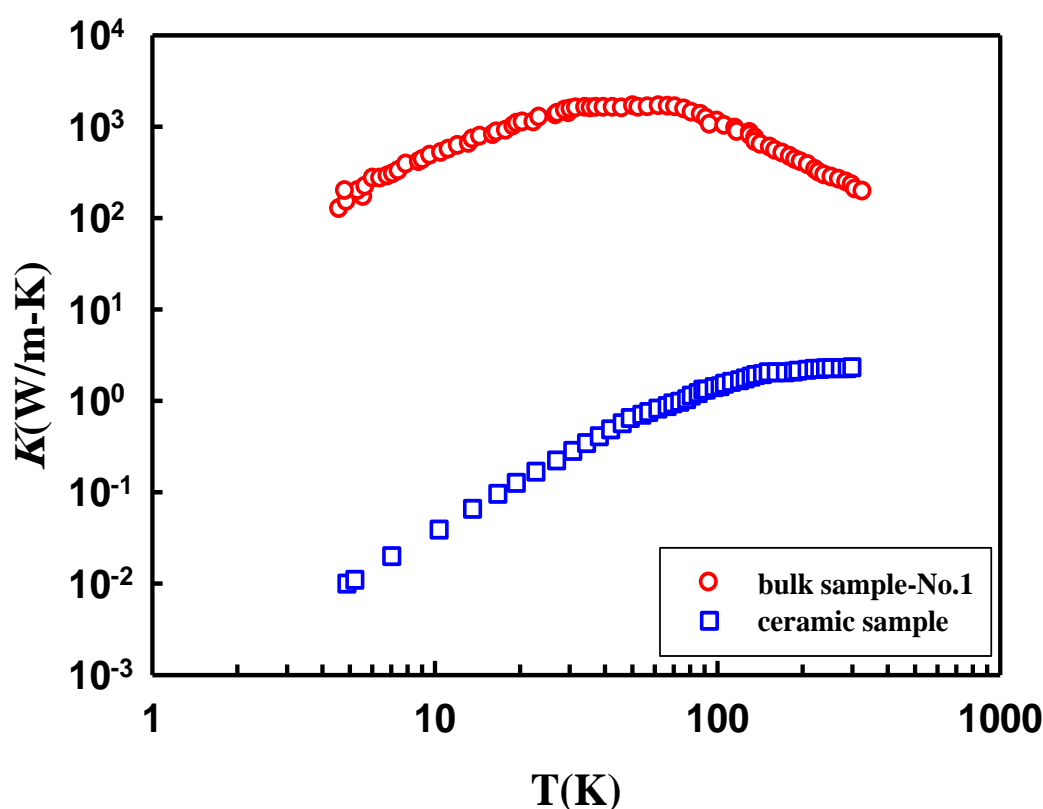
نتایج گزارش شده در این بررسی نه تنها در توافق خوبی با نتایج گزارش شده توسط جزوسکی و همکاران می باشد (جدول ۴-۲) [۳۹] بلکه با در نظر گرفتن هر دو سازوکار مربوط به دررفتگی ها توانستیم میزان تاثیر گذاری هر کدام را در سه نمونه تحت بررسی مشاهده کنیم.

جدول ۴-۲: نتایج گزارش شده مربوط به پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی در نمونه های کپه ای GaN [۳۹]

| نمونه | A_b | B_{L-dis} | C_{H-dis} | D_{imp} | M_u |
|---------|-------|-------------|-------------|--------------------|--------------------|
| نمونه ۱ | ۴ | ۵۸/۸۲ | - | ۲×10^5 | ۴۰۰ |
| نمونه ۲ | ۴ | - | ۰/۷۷ | $۱/۴۳ \times 10^5$ | ۴۰۰ |
| نمونه ۳ | ۴ | - | ۰/۷۵ | $۴/۷۶ \times 10^4$ | $۳/۳۳ \times 10^3$ |

۳-۴ مطالعه نظری سازوکارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی GaN : نمونه های سرامیکی

در این بخش به بررسی رسانندگی گرمایی نمونه ای به صورت قرص سرامیکی به ضخامت 0.5 mm متشکل از نانوبلورکهای فشرده به ابعاد $10/3 \text{ nm}$ ، می پردازیم (بخش ۲-۳). شکل ۴-۵ داده های تجربی رسانندگی گرمایی این نمونه را به همراه نمونه کپه ای GaN (نمونه ۱) در گستره دمایی $4-300$ کلوین نشان می دهد [۳۹ و ۲۱].



شکل ۴-۵ : داده های تجربی مربوط به بستگی دمایی رسانندگی گرمایی در نمونه کپه ای (نمونه ۱) و سرامیکی GaN [۳۹ و ۲۱].

مقایسه نتایج نظری بدست آمده در این بخش با نمونه کپه ای تک بلور که در بخش ۴-۱ به عنوان نمونه ای که دارای بالاترین رسانندگی گرمایی بوده است، می تواند ما را در شناخت سازوکارهای

پراکندگی فونونی و همچنین میزان تاثیر گذاری آنها روی رسانندگی گرمایی در نیمرسانای GaN در شرایط تک بلوری و سرامیکی یاری رساند.

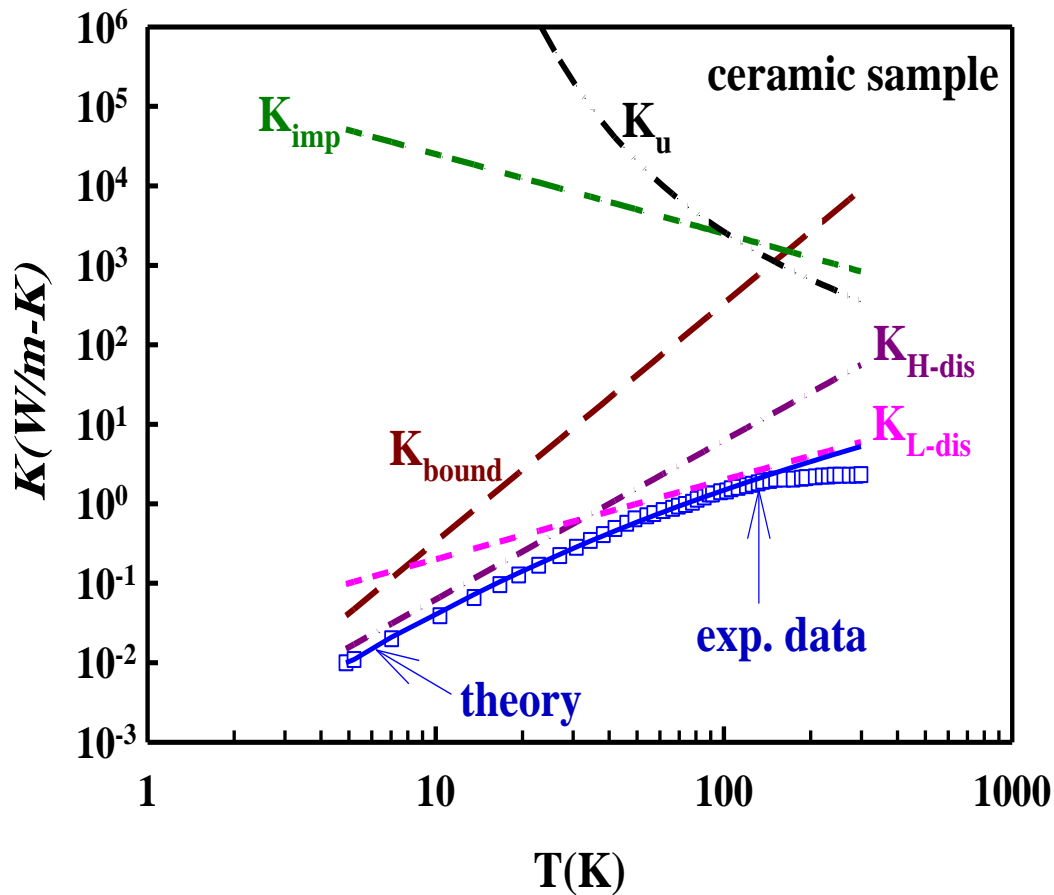
همانطور که از شکل ۴-۵ پیداست رسانندگی گرمایی برای نمونه کپه ای در دمای اتاق برابر 226 W/m.K و در نمونه سرامیکی در حدود $2/3 \text{ W/m.K}$ است. این مقادیر گویای آن است که در دمای اتاق رسانندگی گرمایی نمونه سرامیکی در حدود دو مرتبه بزرگی کوچکتر از نمونه کپه ای است. در سایر دماها این نسبت به حدود سه مرتبه بزرگی می رسد. به منظور تحقیق در علت یابی این تغییرات چشمگیر در نمونه سرامیکی مشابه نمونه کپه ای، از تحلیل داده ها به روش انطباق بر مبنای کمینه سازی مجموع مربعات داده های تجربی و مقادیر نظری حاصل از معادله ۳-۴ استفاده کرده ایم. پارامترهای برازشی حاصل از این بررسی در نمونه سرامیکی به همراه نمونه کپه ای (نمونه ۱) در جدول ۴-۳ و نتایج مربوط به پیش بینی نظری موقعیت سازوکارهای گوناگون در نمونه سرامیکی در شکل ۴-۶ آمده است.

جدول ۴-۳: پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی برای نمونه کپه ای (نمونه ۱) و سرامیکی GaN.

| نمونه | A_b | B_{L-dis} | C_{H-dis} | D_{imp} | M_u |
|---------------|--------------------|-------------|--------------------|----------------------|-------|
| نمونه ۱ | ۴ | ۵۸/۸۲ | ۱۰۰ | $2/5 \times 10^{-5}$ | ۵۰۰ |
| نمونه سرامیکی | 4×10^{-4} | ۰/۰۲ | 6×10^{-4} | $2/5 \times 10^{-5}$ | ۵۰۰ |

چنانچه گفته شد در نمونه کپه ای در ناحیه دمایی بالا ($T > 100 \text{ K}$) رسانندگی گرمایی ماده توسط سازوکار پراکندگی واگرد و در ناحیه دمایی پایین ($T < 30 \text{ K}$) توسط دررفتگیهای با تراکم پایین (K_{L-dis}) و پراکندگی از مرز های نمونه کنترل می شود. در محدوده دمایی متوسط،

مجموعه سازوکارهای مربوط به ناخالصی ها و دررفتگیها مسئول تغییرات دمایی رسانندگی گرمایی نمونه هستند (شکل ۴-۲).



شکل ۴-۶: رسانندگی گرمایی نمونه سرامیکی GaN بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.

در نمونه سرامیکی شرایط تا حد زیادی متفاوت است. در ناحیه دمایی بالا کنترل کننده اصلی این کمیت فرایند وابسته به پراکندگی های فونون ها از دررفتگیهای با تراکم پایین، و در ناحیه دمایی پایین نقش اصلی بر عهده دررفتگیهای با تراکم بالا (K_{H-dis}) و پراکندگی از مرز دانه ها می باشد. این موضوع با توجه به مقادیر بدست آمده در جدول ۴-۳ و مقایسه آن با مقادیر متناظر در نمونه کپه ای قابل انتظار است. چنانچه در معرفی نمونه سرامیکی گفته شد این نمونه، نمونه ای محتوی

ذرات سرامیکی است که در دمای بالا تحت پرس قرار گرفته است. بنابراین تشکیل دررفتگیهای با تراکم بالا (وابسته به ضریب C_{H-dis}) ناشی از شکل گیری فاز آمورف در ماده امری قابل انتظار است. نکته جالب توجه آنکه ضریب A_b که به طور مستقیم با ابعاد دانه بندی نمونه در ارتباط است در نمونه کپه ای در حدود ۴ مرتبه بزرگی بزرگتر از ضریب متناظر در نمونه سرامیکی است که با توجه به مقادیر ابعادی گزارش شده در مقالات مربوطه همخوانی نسبتاً خوبی دارد. علاوه بر این با مقایسه مقادیر ضریب B_{L-dis} در دو نمونه ملاحظه می شود که میزان تراکم دررفتگیهای با تراکم پایین در نمونه سرامیکی در حدود ۳۰۰۰ بار بیشتر از نمونه ۱ می باشد.

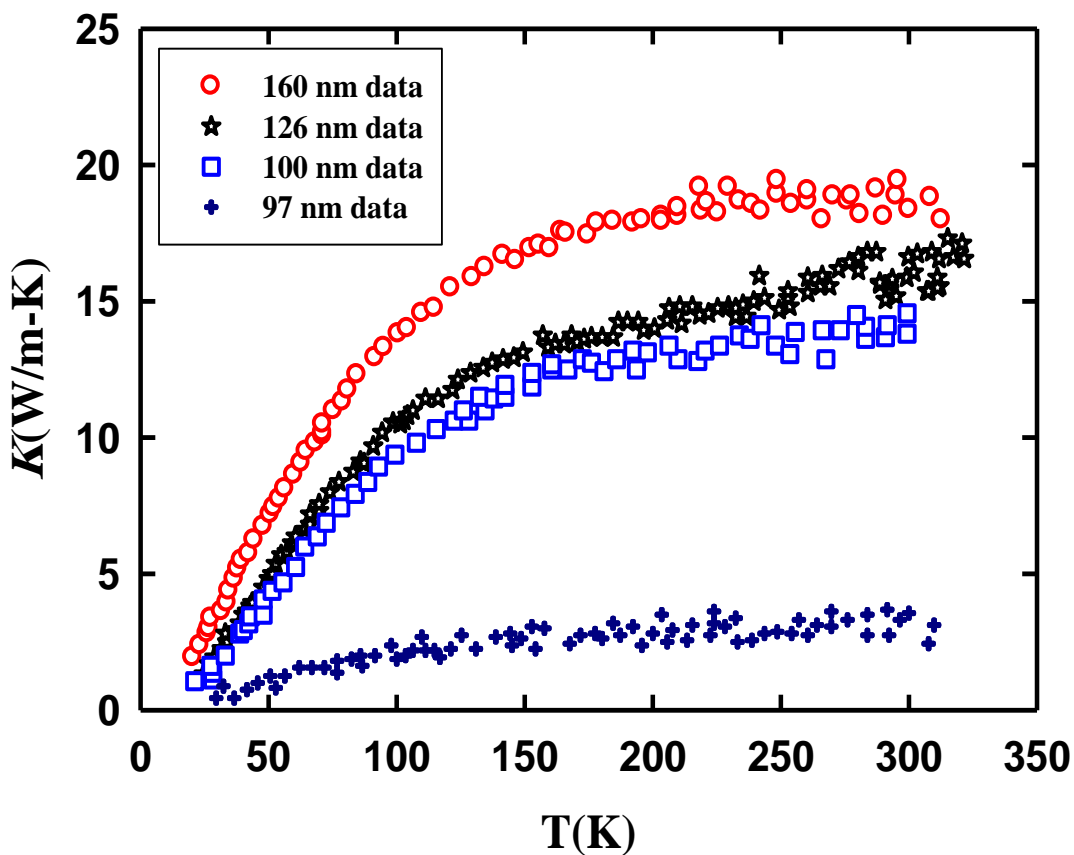
از آنجا که هر دو نمونه عاری از ناخالصی خواسته هستند مقدار ضریب D_{imp} که با تراکم ناخالصی ها نسبت عکس دارد در نمونه سرامیکی همانند نمونه کپه ای در نظر گرفته شده است.

ضریب M_{II} که با تراکم فونون های واگرد نسبت عکس دارد با توجه به اینکه این سازوکار از جمله فرایندهای ذاتی در ماده است همانند مقدار متناظر در نمونه کپه ای (بخش ۴-۲) در نظر گرفته شده است. نکته قابل ذکر دیگر در این مورد آنکه در نمونه سرامیکی وضعیت تغییرات رسانندگی گرمایی در این نمونه در ناحیه دمایی $T > 150 K$ تقریباً ثابت مانده در حالی که در نمونه کپه ای تغییرات دمایی مربوط به این سازوکار کاملاً مشهود می باشد. علت این موضوع با توجه به خصوصیات ساختاری در نمونه سرامیکی که عمدتاً به صورت آمورف گزارش گردیده و وقوع فرایند جایگزینی فونون ها در این ساختارها [۲۱ و ۱] قابل توصیف است.

یک محاسبه ساده مبتنی بر به کارگیری معادله ۳-۲ در دمای اتاق حاکی از آن است که مسافت میانگین پویش آزاد فونون ها (l) در این نمونه در حدود $11/4 \text{ nm}$ است که با تقریب خوبی با بزرگی ابعاد بلورکها در این نمونه ($10/3 \text{ nm}$) مطابقت دارد.

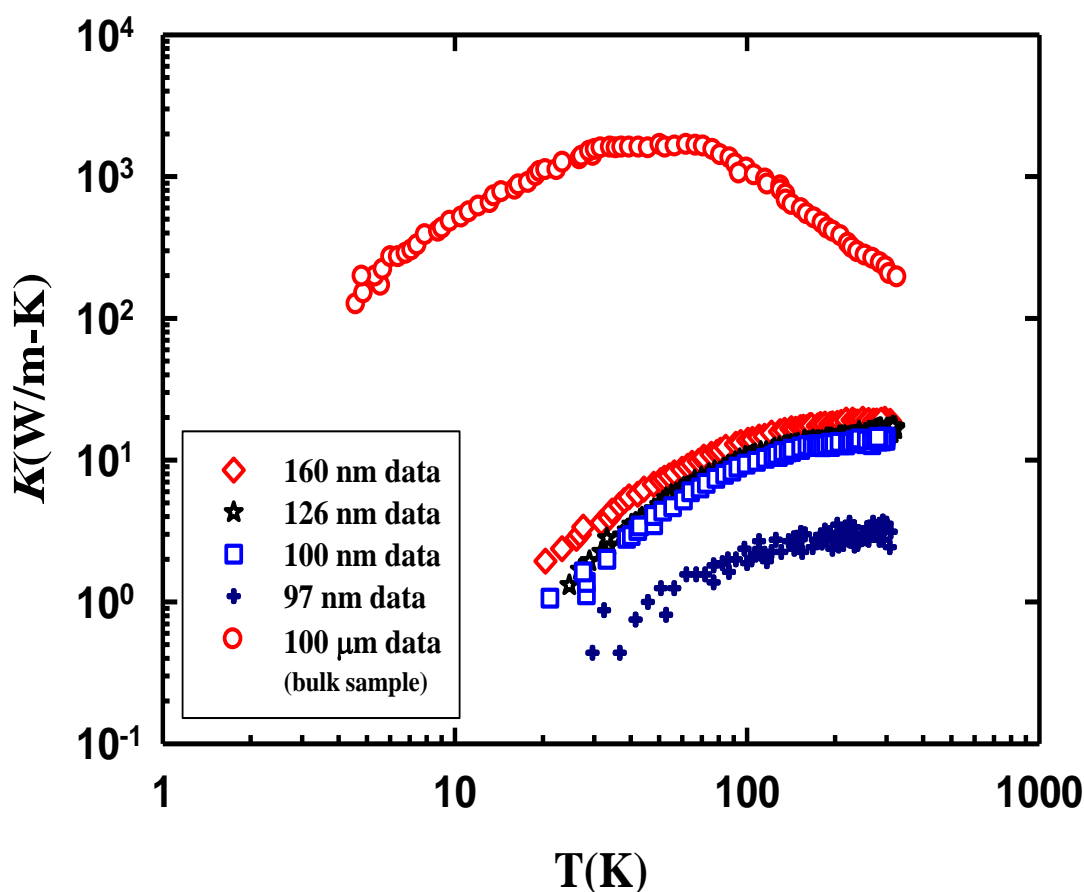
۴-۴ مطالعه نظری سازوکارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی GaN : نمونه های نانوسیم

هدف ما در این بخش تحلیل نظری داده های رسانندگی گرمایی و شناخت سازوکارهای مؤثر در کنترل این کمیت در چهار نمونه نانوسیم GaN [۴۰] با قطر های ۹۷، ۱۰۰، ۱۲۶ و ۱۶۰ نانومتر با طول $5 \mu m$ می باشد. به علاوه به مقایسه رسانندگی گرمایی این نمونه ها با رسانندگی گرمایی نمونه کپه ای GaN تک بلور (نمونه ۱) پرداخته ایم. نمونه های نانوسیم به روش CVD و در راستای [120] (عمود بر محور C) رشد یافته اند و دارای رویه ای هموار و سطح مقطع مثلثی (متساوی الساقین) می باشند (بخش ۲-۴).



شکل ۴-۷: داده های تجربی رسانندگی گرمایی بر حسب دما در چهار نمونه نانوسیم GaN با قطر های ۹۷، ۱۰۰، ۱۲۶ و ۱۶۰ نانومتر [۴۰].

شکل ۴-۷ بستگی دمایی داده های رسانندگی گرمایی مربوط به نمونه های نانوسیم را در بازه دمایی ۲۰-۳۰۰ کلوین نشان می دهد. چنانچه آشکار است با کاهش قطر نانوسیم ها رسانندگی گرمایی نمونه ها کاهش یافته است. همچنین علاوه بر اینکه در شرایط نانوساختار رسانندگی گرمایی کاهش پیدا کرده است، از شکل ۴-۸ ملاحظه می شود که رسانندگی گرمایی نمونه های نانوسیم در مقایسه با داده های نمونه کپه ای (نمونه ۱) GaN کاهش قابل توجهی داشته است.



شکل ۴-۸: داده های تجربی رسانندگی گرمایی بر حسب دما در نمونه های نانوسیم GaN با قطرهای ۹۷، ۱۰۰، ۱۲۶ و ۱۶۰ نانومتر و نمونه کپه ای GaN (نمونه ۱) [۳۹ و ۴۰].

این موضوع با توجه به افزایش پراکندگی فونونی بر اثر کوچک شدن ابعاد نمونه ها امری قابل انتظار است. با این حال سازوکارهای دیگری هم در کنترل رسانندگی گرمایی نمونه های نانوسیم نقش دارند که به منظور تعیین میزان تاثیر آن ها در نمونه های نانوسیم نسبت به نمونه کپه ای، متناظر با بخش های قبلی با استفاده از روش انطباق بر مبنای کمینه سازی مجموع مربعات داده های تجربی و نیز معادله ۳-۴۸ می توان موقعیت سازوکارهای مختلف و همچنین پارامترهای برازشی متناظر با تراکم این فرایندها را بدست آورد. مهمترین سازوکارهای پراکندگی فونون ها در رسانندگی گرمایی نمونه های نانوسیم عبارتند از: پراکندگی از مرزهای نمونه، دررفتگیها با تراکم پایین، دررفتگیها با تراکم بالا، ناخالصیها و پراکندگی از فونون های دیگر موسوم به فرایند واگرد. جدول ۴-۴ پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی و شکل ۴-۱۰ و ۴-۱۲ (الف-پ) موقعیت نظری این سازوکارها را در هر یک از نمونه های نانوسیم نشان می دهد.

جدول ۴-۴ : پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی برای نمونه های نانوسیم و کپه ای GaN (نمونه ۱).

| قطر نانوسیم ها (nm) | A_b | B_{L-dis} | C_{H-dis} | D_{imp} | M_u |
|---------------------|-----------------------|-------------|-------------|--------------------|-------|
| ۱۶۰ nm | $5/56 \times 10^{-4}$ | ۰/۱۷ | ۰/۱ | $8/33 \times 10^3$ | ۵۰۰ |
| ۱۲۶ nm | $1/67 \times 10^{-4}$ | ۰/۱۲ | ۰/۱۲ | $8/33 \times 10^3$ | ۵۰۰ |
| ۱۰۰ nm | $1/25 \times 10^{-4}$ | ۰/۱۱ | ۰/۳۳ | $8/33 \times 10^3$ | ۵۰۰ |
| ۹۷ nm | $3/33 \times 10^{-5}$ | ۰/۰۲۶ | ۰/۵ | $1/43 \times 10^3$ | ۵۰۰ |
| ۱۰۰ μm | ۴ | ۵۸/۸ | ۱۰۰ | $2/5 \times 10^5$ | ۵۰۰ |

با توجه به مقادیر برازشی بدست آمده برای هر کدام از سازوکارهای پراکندگی در جدول

۴-۴ می توان به نکات ذیل اشاره کرد:

۱- با مقایسه ضریب A_b ، که به طور مستقیم با ابعاد دانه بندی در نمونه رابطه دارد، در این نمونه ها با نمونه کپه ای (نمونه ۱) در می یابیم که این ضریب به میزان 10^4 تا 10^5 بار در نمونه های نانوسیم کوچکتر شده است. یک محاسبه ساده مبتنی بر معادله ۳-۲ در دمای اتاق حاکی از آن است که مسافت میانگین پوشش آزاد فونون ها (l) در نمونه های نانوسیم بسیار کوچکتر از قطر نمونه هاست. جدول ۴-۵ مقادیر محاسبه شده مربوط به مسافت میانگین پوشش آزاد و همچنین مقادیر مورد انتظار ضریب A_b با فرض شرایط کپه ای تک بلوری در شرایط ابعاد نانوسیم های مورد مطالعه را نشان می دهد. کوچکتر شدن این ضریب به میزان تقریبی ۱۰ برابر با توجه به میزان بالای تراکم ناراستی های توسعه یافته در نمونه های نانوسیم [۴۵] در مقایسه با نمونه کپه ای می باشد که به کوتاهتر شدن مسافت میانگین پوشش آزاد در نمونه های نانوسیم منجر شده است.

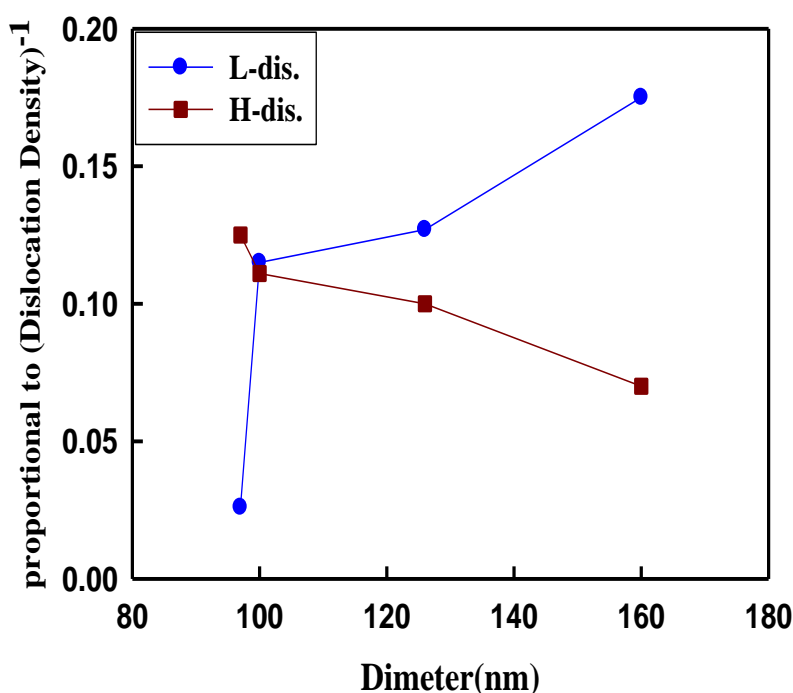
جدول ۴-۵: مقادیر محاسبه شده مربوط به مسافت میانگین پوشش آزاد (l) و ضریب A .

| | | | | |
|--|------|------|------|------|
| قطر نمونه (nm) | ۱۶۰ | ۱۲۶ | ۱۰۰ | ۹۷ |
| l (nm) | ۶/۲۱ | ۵/۲۵ | ۴/۸۳ | ۱/۲۱ |
| $A_b (\times 10^{-3})$ (با فرض شرایط کپه ای) | ۵ | ۴ | ۳ | ۳ |
| $A_b (\times 10^{-4})$ در جدول ۴-۴ | ۵/۵۶ | ۱/۶۷ | ۱/۲۵ | ۰/۳۳ |

۲- ضرایب B_{L-dis} و C_{H-dis} به طور معکوس با چگالی دررفتگی ها با تراکم پایین و تراکم بالا متناسب اند. شکل ۴-۹ تغییرات این کمیت ها را بر حسب تابعی از قطر نانوسیم ها نشان می دهد. چنانچه ملاحظه می شود مقدار ضریب B_{L-dis} با کاهش قطر نانوسیم ها کاهش یافته، در حالی که مقدار ضریب C_{H-dis} با کاهش قطر نانوسیم ها افزایش یافته است.

۳- ضریب D_{imp} که با تراکم ناخالصی ها نسبت عکس دارد برای نمونه های نانوسیم نسبت به نمونه کپه ای تقریباً به اندازه یک مرتبه بزرگی کاهش پیدا کرده است. این ضریب برای نمونه های

۱۰۰، ۱۲۶ و ۱۶۰ نانومتر با توجه به شرایط مشابه رشد، تقریباً یکسان فرض شده [۴۰] اما برای نمونه نانوسیم ۹۷ نانومتری به دلیل ازدیاد ناکاملی ها در آن بر اثر تابش پرتوهای یونی متمرکز شده [۴۰] به مقدار بیشتری کاهش پیدا کرده است. همین امر می تواند منشاء تاثیر گذاری این سازوکار در محدوده دمایی بالا ($T > 200 \text{ K}$) در مقایسه با سازوکار محدود کننده فونون های واگرد در نمونه های نانوسیم در مقایسه با نمونه کپه ای (شکل ۴-۲) باشد.

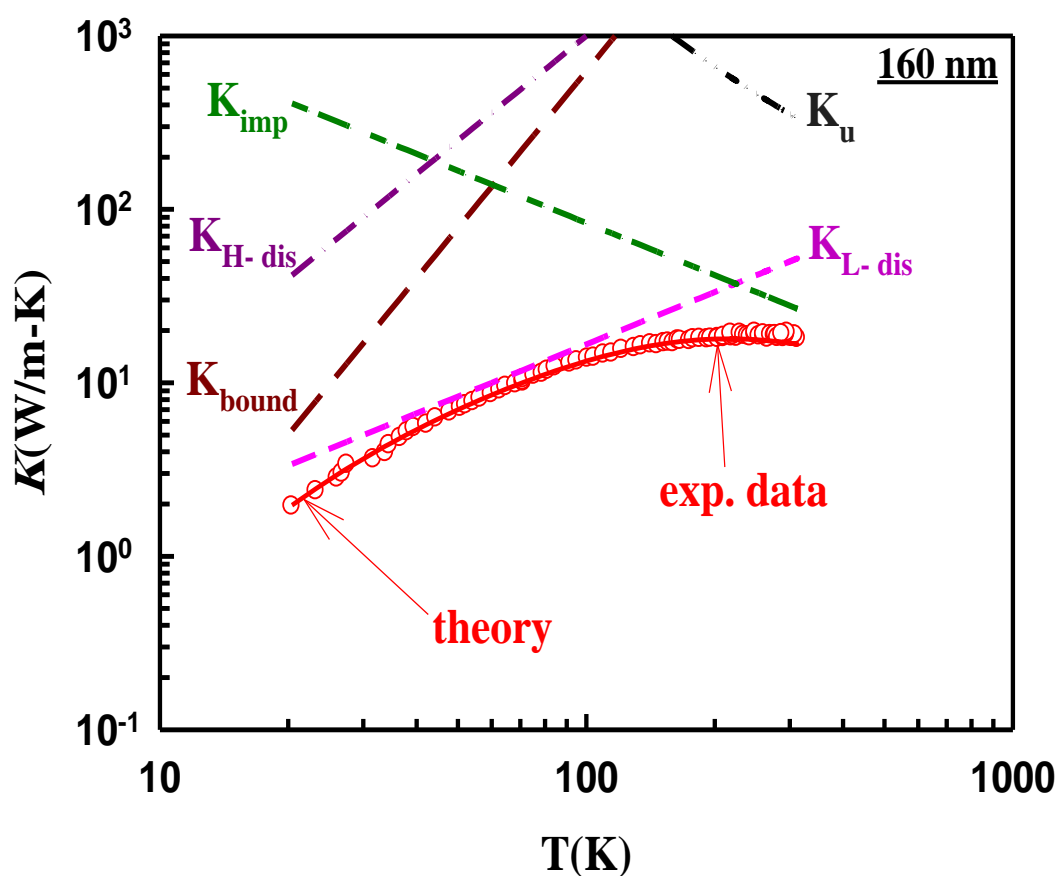


شکل ۴-۹: تغییرات ضرایب متناسب با عکس چگالی دررفتگیها با تراکم بالا و پایین بر حسب قطرهای متفاوت نانوسیم های GaN

۴- ضریب M_{ii} که با تراکم فونون های واگرد نسبت عکس دارد با توجه به اینکه این سازوکار از جمله فرایندهای ذاتی در ماده است همانند مقدار متناظر در نمونه کپه ای در نظر گرفته شده است.

شکل ۴-۱۰ نشان دهنده جزئیات عملیات برازشی در نمونه نانوسیم با قطر ۱۶۰ nm است. با توجه به موقعیت قرار گیری منحنی متعلق به انواع سازوکارها ملاحظه می شود که در ناحیه دمایی بالا ($T > 200 \text{ K}$) بر خلاف انتظار بجای فونون های واگرد، سازوکار پراکندگی از ناخالصی ها، در

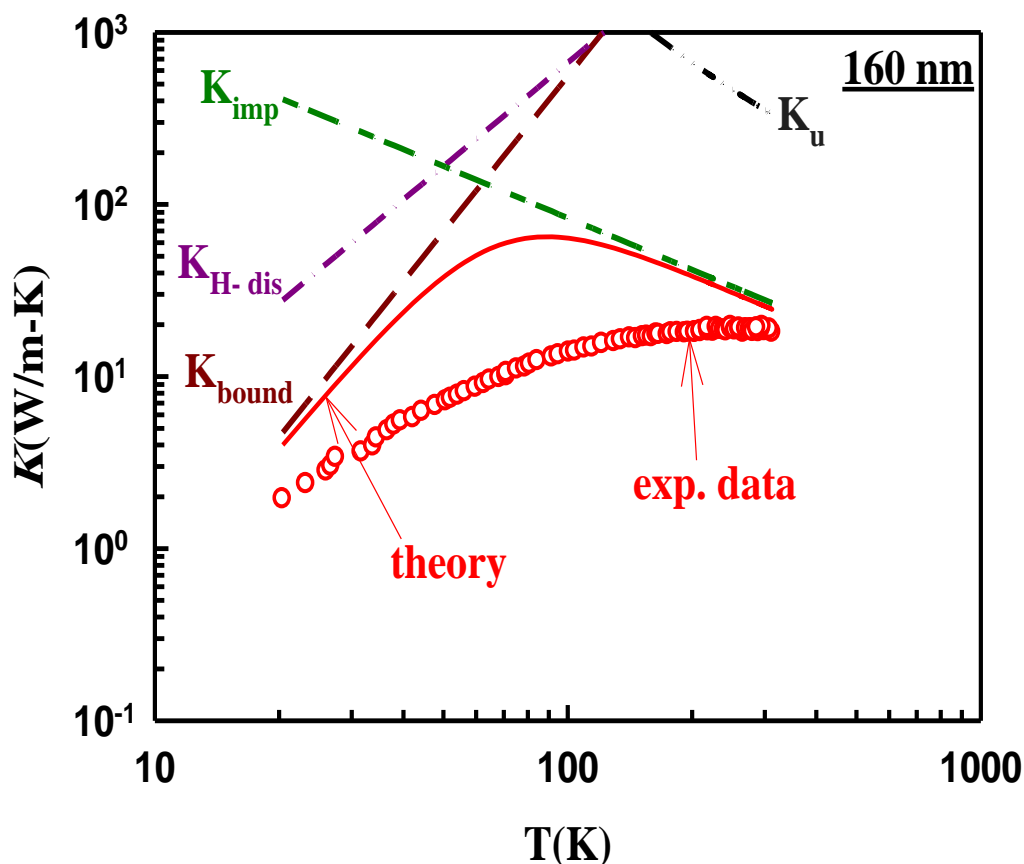
ناحیه دمایی متوسط ($50 < T < 200 \text{ K}$) دررفتگی های با تراکم پایین (K_{L-dis}) و در ناحیه دمایی پایین ($T < 50 \text{ K}$) پراکندگی از مرزها نقش عمده در کنترل مقادیر رسانندگی گرمایی نمونه ها را به عهده دارند. به علاوه همانطور که از شکل ۴-۱۲ (الف-پ) پیداست رسانندگی گرمایی نمونه های ۱۲۶، ۱۰۰ و ۹۷ نانومتر نیز به طور عمده از طریق سازوکارهای ذکر شده در مورد نمونه ۱۶۰nm، کنترل می شود.



شکل ۴-۱۰: رسانندگی گرمایی نمونه نانوسیم GaN با قطر ۱۶۰ nm بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.

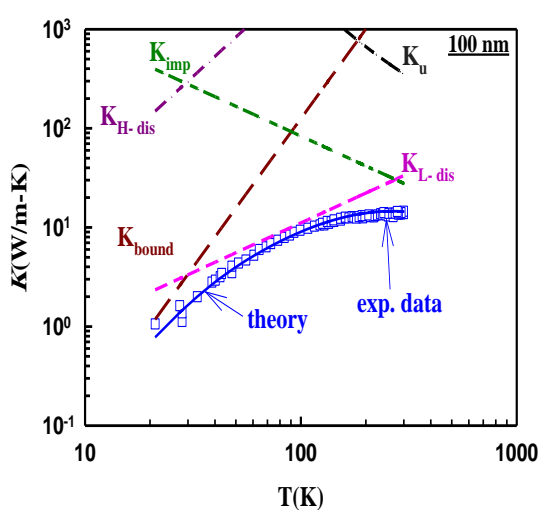
با این حال از شکل ۴-۱۰ برای نمونه ۱۶۰nm پیداست که در سرتاسر محدوده دمایی ۲۰-۳۰۰ کلوین سازوکار مربوط به دررفتگیها با تراکم پایین (K_{L-dis}) در کنترل رسانندگی گرمایی نمونه نقش تعیین کننده ای دارد. شکل ۴-۱۱ پیش بینی نظری ما را بدون در نظر گرفتن سازوکار

مربوط به دررفتگیها با تراکم پایین نشان می دهد که نشان دهنده تاثیر بسزای این سازوکار است. منشا این نوع دررفتگی می تواند ناشی از نقص های روی هم چینی در بلور باشد [۴۵]. رسانندگی گرمایی مربوط به این سازوکار با دما رابطه خطی دارد ($K_{L-dis} \propto T$) [۳۹ و ۴۰]. با توجه به اینکه برای سایر نمونه های نانوسیم نیز سازوکار مربوط به دررفتگی ها با تراکم پایین نقش تعیین کننده ای دارد می توان نتیجه گرفت که نمونه های نانوسیم شامل ناراستی های گسترده بیشتری اند که نه تنها باعث کوتاهتر شدن مسافت آزاد میانگین فونون ها شده است بلکه باعث به وجود آمدن دررفتگی هایی از نوع تراکم پایین نیز شده است.

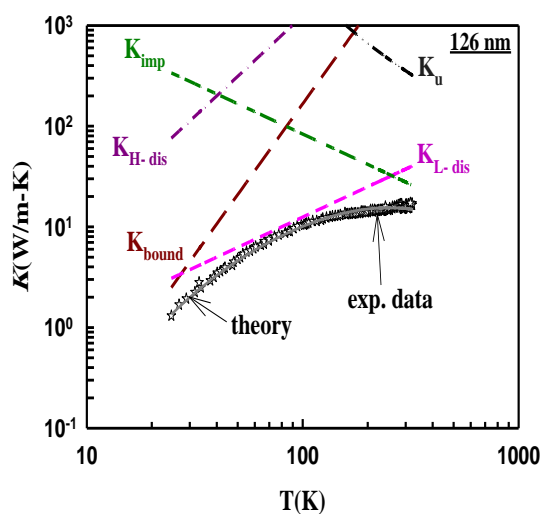


شکل ۴-۱۱: رسانندگی گرمایی نمونه نانوسیم GaN با قطر ۱۶۰ nm بر حسب تابعی از دما. خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ بدون در نظر گرفتن سازوکار مربوط به دررفتگیها با تراکم پایین در رسانندگی گرمایی ماده است.

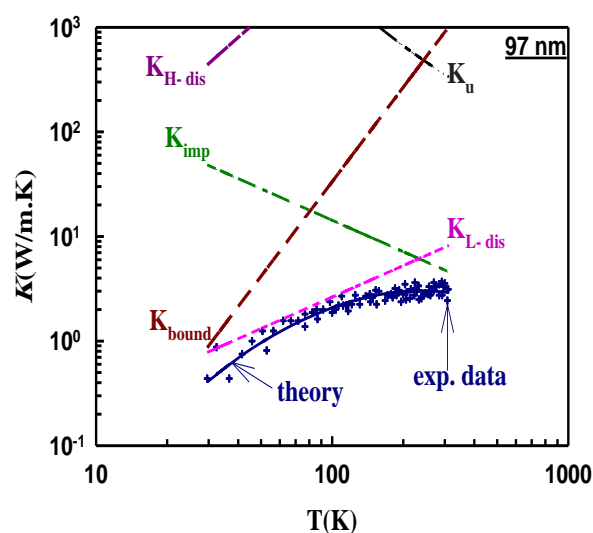
نکته دیگری که از شکل های ۴-۱۰ و ۴-۱۲ (الف-پ) می توان فهمید این است که تاثیر سازوکار مربوط به دررفتگی ها با تراکم بالا، با توجه به مقادیر ضریب C_{H-dis} در جدول ۴-۴، با کاهش قطر بیشتر شده است که با در نظر گرفتن رابطه معکوس آن با چگالی دررفتگی ها با تراکم بالا به این معنی است که از میزان دررفتگی ها با تراکم بالا با کاهش قطر کاسته شده است.



(ب)



(الف)



(پ)

شکل ۴-۱۲: رسانندگی گرمایی نمونه های نانوسیم GaN با قطر الف) ۱۲۶ nm، ب) ۱۰۰ nm و پ) ۹۷ nm بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.

در بخش ۲-۴ گفته شد که سازوکار متناظر با دررفتگی های تراکم بالا منبعی از میدان های کرنشی بلند برد می باشد که تاثیر آن تا فاصله ای دورتر از ناحیه مرکزی احساس می شود. معمولا این نوع دررفتگی می تواند ناشی از انرژی کشسان اضافی باشد که بر اثر برهم خوردن ساختار منظم شبکه ایجاد می شود. پراکندگی از میدان های کرنشی بلند برد به طور اساسی رسانندگی گرمایی ماده را در دماهای کمتر از دمای متناظر با K_{max} کاهش می دهد، همچنین مستقل از میزان آلاینش در ماده می باشد و به شرایط رشد بلور بستگی دارد [۳۹]. پس می توان نتیجه گرفت که با کاهش قطر از میزان میدان های کرنشی بلند برد در نمونه های نانوسیم کاسته شده است.

۵-۴ مطالعه نظری سازو کارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی نمونه های سرامیکی ZnO

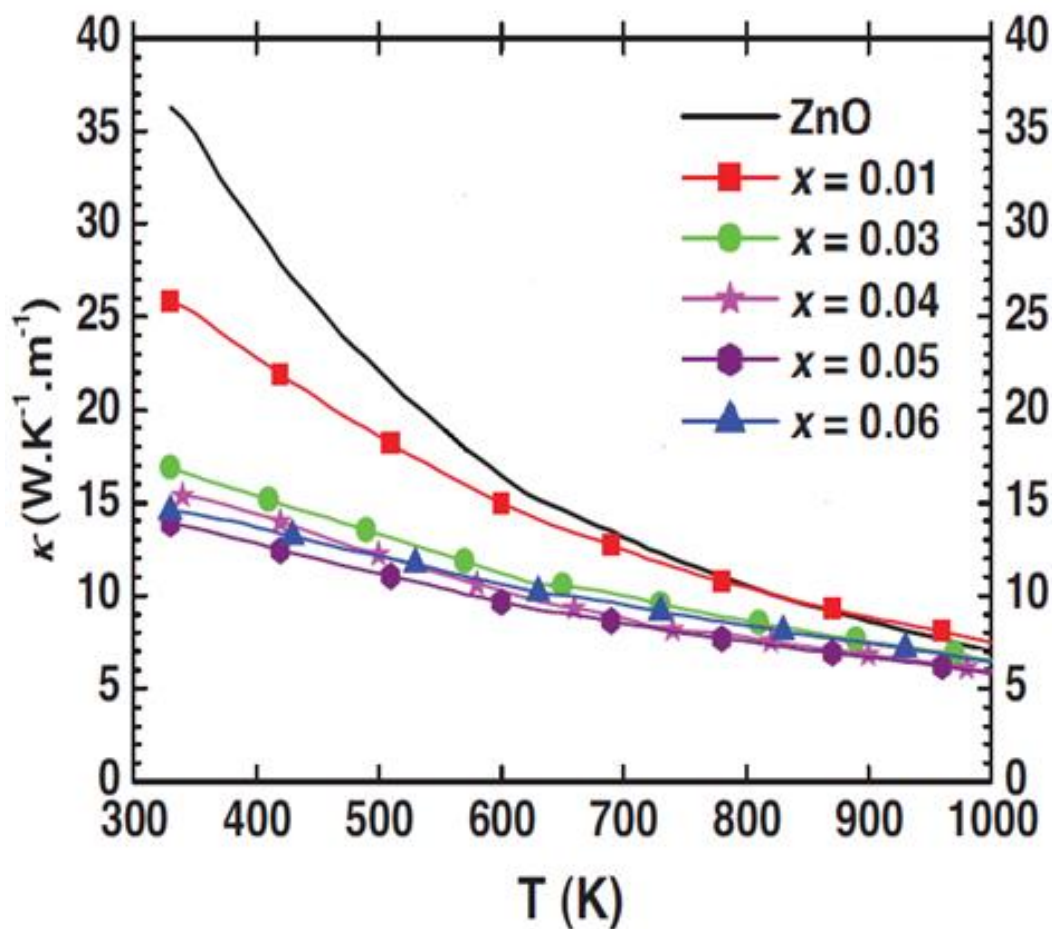
همانطور که در بخش های ۲-۶ الی ۲-۸ اشاره شد، رسانندگی گرمایی نانو پودرهای سرامیکی ZnO با وجود محدودیت ابعادی هنوز هم در دمای اتاق از مقادیر بالایی (37 W/m-K) [۱۱] برخوردار است که برای دستگاه های ترموالکتریکی (دستگاه هایی که انرژی گرمایی را مستقیما به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند) مناسب نمی باشد. به منظور تقلیل این کمیت محققان از طریق آلاینش ماده با اضافه کردن عنصر سومی نظیر Ni, Al, Ti, Sb و تشکیل ترکیبات آلیاژی آنها به این کار مبادرت ورزیده اند [۱۲]. در ادامه به معرفی نتایج بدست آمده پرداخته و سعی کرده ایم با بررسی نظری رسانندگی گرمایی این مواد در شرایط آلاینش شده، سازوکارهای کنترل کننده در انتقال گرما را بیابیم.

۱-۵-۴ مطالعه نظری سازو کارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی نمونه های سرامیکی

ZnO آلاینش شده با Ni:

شکل ۴-۱۳ داده های تجربی رسانندگی گرمایی بر حسب دما را برای نمونه های ZnO آرایش شده با Ni ($Zn_{1-x}Ni_xO$) برای $(0 \leq x \leq 0.06)$ گزارش شده توسط کلدر و همکاران^۱ [۱۲] که در بخش ۲-۶ معرفی شدند نشان می دهد. همه نمونه های $Zn_{1-x}Ni_xO$ در دمای 450°C طی دو ساعت در حضور هوا تحت بازپخت قرار گرفته اند. از آنجا که مقادیر اندازه گیری شده مربوط به مجموع سهم های رسانندگی گرمایی شبکه و نیز رسانندگی گرمایی الکترون ها است ($K_{tot} = K_e + K_l$)، بنابراین برای دستیابی به رسانندگی گرمایی شبکه به تنهایی، نیازمند محاسبه رسانندگی گرمایی الکترونی و سپس تصحیح داده ها هستیم. چنانچه در بخش ۲-۶ ملاحظه شد این نمونه ها با وجود آرایش به جای رفتار فلزی، رفتار نیمرسانایی خود را حفظ کرده اند (شکل ۲-۱۴-الف). با به کارگیری قانون ویدمان-فرانتس (معادله ۳-۵۳) می توان دریافت که سهم رسانندگی گرمایی الکترونی بسیار کوچک و از مرتبه 10^{-3} می باشد، در نتیجه به علت کوچک بودن K_e ، می توان انتظار داشت رسانندگی گرمایی کل با تقریب خوبی با رسانندگی گرمایی شبکه یکی باشد ($K_{tot} \cong K_l$).

^۱ Colder et. al.



شکل ۴-۱۳: تغییرات دمایی رسانندگی گرمایی در نمونه های سرامیکی بازپخت شده $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq x \leq 0.06$). منحنی خط پر متعلق به نمونه ZnO بدون آلیش می باشد [۱۲].

بنابر نتایج گزارش شده در شکل ۴-۱۳ ملاحظه می شود اگرچه با افزایش اتم های Ni از رسانندگی گرمایی کاسته شده است لکن برای تراکم های بالاتر از ۳ درصد از سرعت کاهش کاسته شده به طوری که حتی برای نمونه با ۶ درصد ناخالصی بر خلاف انتظار این روند معکوس و افزایش یافته است. مشابه بخش های پیشین به منظور بررسی این تغییرات در رسانندگی گرمایی از تحلیل داده ها به روش انطباق بر مبنای کمینه سازی مجموع مربعات داده های رسانندگی گرمایی و معادله نظری ۳-۴۸ استفاده کرده ایم. تحلیل ما حاکی از آن است که سه سازوکار مربوط به پراکندگی از دررفتگیها با تراکم پایین، ناخالصیها و پراکندگی های واگرد در گستره دمایی ۳۰۰-۱۰۰۰ کلوین رسانندگی گرمایی نمونه ها را کنترل می کند. پارامترهای برازشی

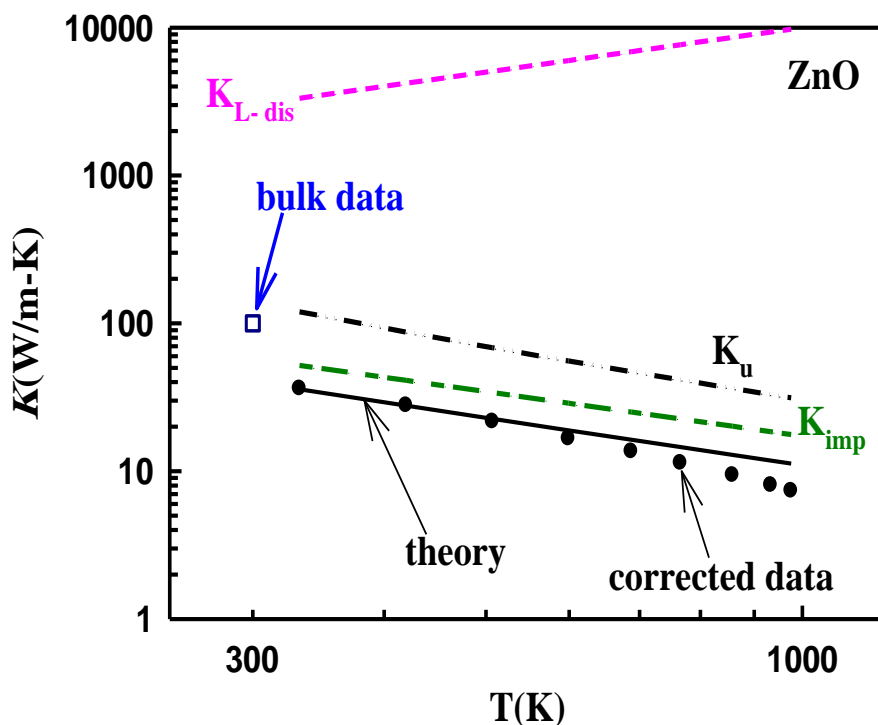
حاصل از این بررسی در جدول ۴-۶ و نتایج مربوط به پیش بینی نظری موقعیت سازوکارهای پراکندگی در شکل های ۴-۱۴ الی ۴-۱۶ نشان داده شده است.

جدول ۴-۶: پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی مربوط به نمونه های $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq x \leq 0.06$).

| نمونه | D_{imp} | B_{L-dis} | M_u |
|-----------------------|-----------------------|-------------|-------|
| ZnO | $1/72 \times 10^{-4}$ | ۱۰ | ۲۰۰ |
| $Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$ | $1/25 \times 10^{-4}$ | ۱ | ۲۰۰ |
| $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ | $9/35 \times 10^{-3}$ | ۰/۲۲ | ۲۰۰ |
| $Zn_{0.96}Ni_{0.04}O$ | $8/33 \times 10^{-3}$ | ۰/۲۰ | ۲۰۰ |
| $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ | $8/06 \times 10^{-3}$ | ۰/۱۴ | ۲۰۰ |
| $Zn_{0.94}Ni_{0.06}O$ | $9/62 \times 10^{-3}$ | ۰/۱۲ | ۲۰۰ |

ضریب D_{imp} و B_{L-dis} در جدول ۴-۶ به ترتیب به طور معکوس با تراکم ناخالصی ها و دررفتگی های با تراکم پایین متناسب است. همچنین ضریب M_u به طور معکوس با دامنه ارتعاش های فونون های واگرد وابسته است.

شکل ۴-۱۴ نتایج مربوط به پیش بینی نظری موقعیت سازوکارهای پراکندگی گوناگون در رسانندگی گرمایی نمونه سرامیکی ZnO بدون آلیش را نشان می دهد.



شکل ۴-۱۴: داده های تجربی رسانندگی گرمایی نمونه سرامیکی بازیخت شده ZnO بر حسب تابعی از دما [۱۲].
 منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق
 معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است. مربع توخالی در این شکل موقعیت رسانندگی گرمایی نمونه کپه
 ای ZnO [۱۸] را در دمای اتاق، نشان می دهد.

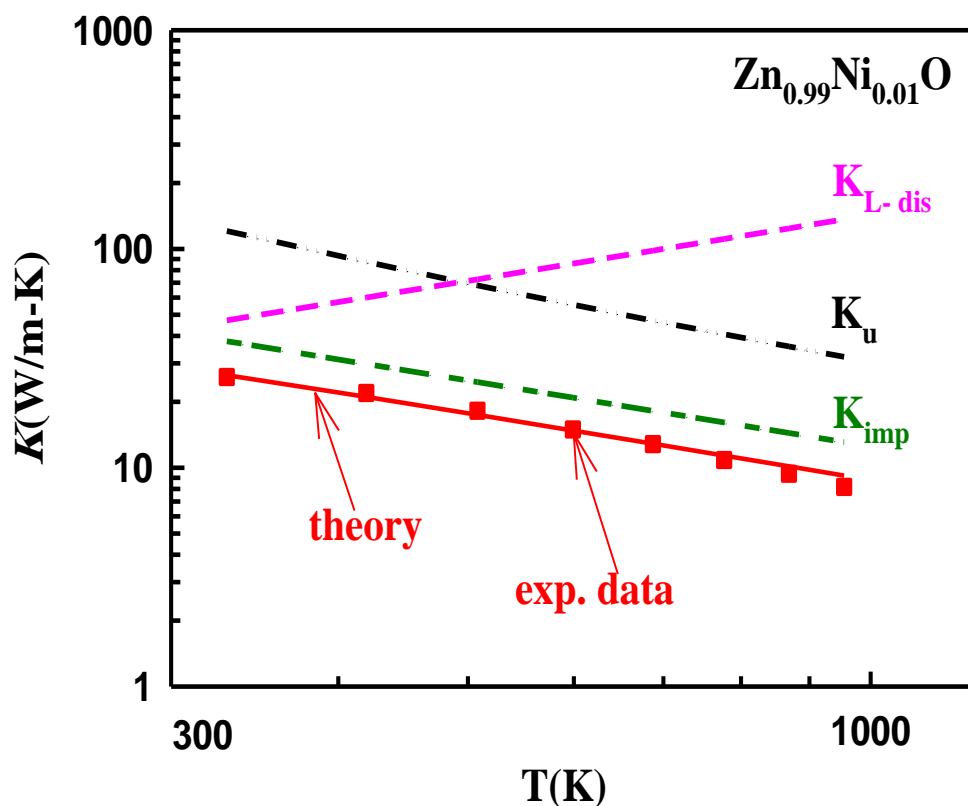
به منظور مقایسه رسانندگی گرمایی این ماده در شرایط لایه نازک تک بلوری و حالت
 پودری، در همین شکل موقعیت مربوط به نمونه کپه ای ZnO [۱۸] در دمای اتاق به صورت مربع
 توخالی نیز نشان داده شده است. این داده می تواند به ما در موقعیت یابی منحنی مربوط به فرایند
 واگرد که انتظار می رود در یک نمونه با کیفیت بالا در دماهای بالاتر از $\theta_D = 399/5 \text{ K}$ در
 این ماده [۴۹]، فرایند غالب باشد کمک کند (بزرگی پارامتر M_u). با تثبیت این مقدار برای نمونه
 کپه ای ZnO، موقعیت دیگر سازوکارها در نمونه های سرامیکی تعیین شدند.

برای نمونه سرامیکی ZnO بدون آرایش انتظار می رود میزان ناخالصی ها بسیار پایین بوده و
 سازوکار مربوط به فرایند واگرد در محدوده دمای بالاتر از θ_D کنترل کننده رسانندگی گرمایی
 باشد. با این حال همانطور که از شکل ۴-۱۴ پیداست این سازوکار به تنهایی قادر به پاسخگویی

رفتار رسانندگی گرمایی ماده بر حسب دما نبوده و سازوکار متناظر با ناخالصی ها رسانندگی گرمایی غالب در این نمونه است. این رخداد با توجه به حضور ناراستی های نقطه ای به ویژه تهیجای های اکسیژن و ناخالصی های ایزوتوپی قابل توصیف است. در این نمونه مقدار ضریب B_{L-dis} در مقایسه با دیگر نمونه های آلاینش شده با Ni بسیار بزرگ بوده که نشانگر تراکم پایین دررفتگی ها در آن می باشد.

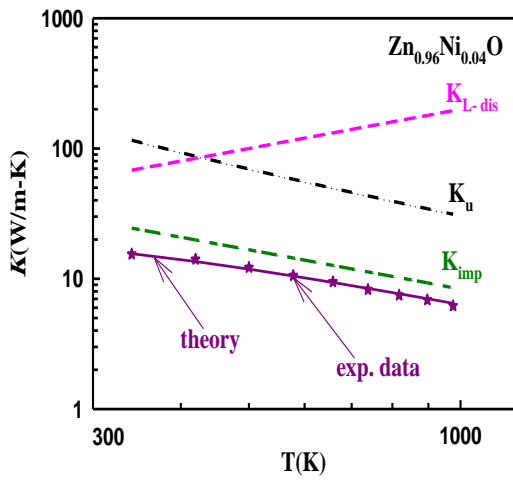
شکل ۴-۱۵ موقعیت سازوکارهای پراکندگی را به همراه اثر مجموع آن ها برای نمونه $Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$ نشان می دهد. با توجه به بزرگی ضریب D_{imp} برازشی در این نمونه (جدول ۴-۶) که در حدود ۵۰ درصد نسبت به نمونه ZnO بدون آلاینش کاهش یافته، می تواند ناشی از افزایش تراکم ناخالصی در آن باشد.

همچنین میزان دررفتگی های با تراکم پایین در این نمونه ده برابر نمونه بدون آلاینش افزایش یافته است. این تغییرات با توجه به این نکته که با اضافه شدن ناخالصی، فرایند رشد دانه ای در حین بازپخت منجر به ایجاد نقص هایی بیشتر در نواحی مرز بلورک ها می شود [۱۲] قابل توجیه است.

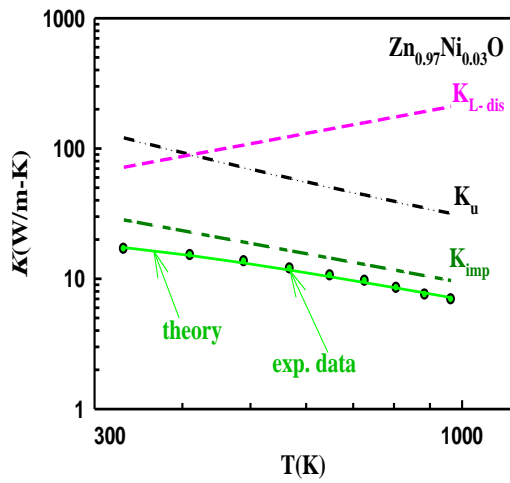


شکل ۴-۱۵: رسانندگی گرمایی نمونه سرامیکی بازیخت شده $Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$ بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.

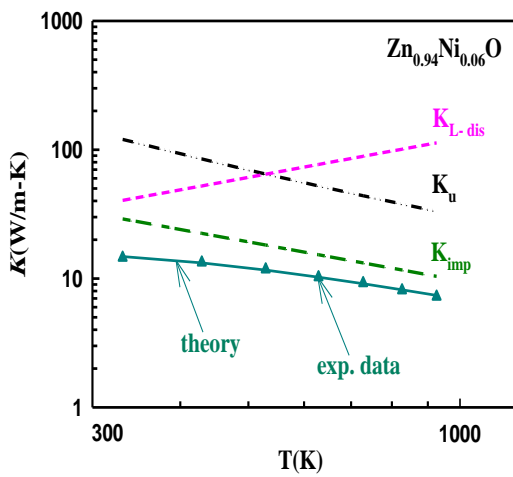
شکل ۴-۱۶ موقعیت قرار گیری سازوکارهای پراکندگی فونونی را در سایر نمونه های سرامیکی $Zn_{1-x}Ni_xO$ ، با مقادیر متفاوت Ni نشان می دهد. چنانچه پیداست ترتیب این قرارگیری ها کم و بیش مشابه یکدیگرند، اما چنانچه از جدول ۴-۶ قابل ملاحظه است تغییرات پارامتر برازشی D_{imp} در این نمونه ها با افزایش آلایش Ni تا مقدار $x=0.05$ پیوسته رو به کاهش گذارده و در نمونه $x=0.06$ مجددا قدری افزایش یافته است. این تغییرات با توجه به رفتار صعودی رسانندگی گرمایی نمونه مزبور قابل انتظار است. اما مقدار دررفتگی ها با تراکم پایین همبسته با ضریب B_{L-dis} با توجه به افزایش حضور فاز بلوری اضافی Zn_yNi_zO ، پیوسته تا مقدار $x=0.06$ رو به افزایش است.



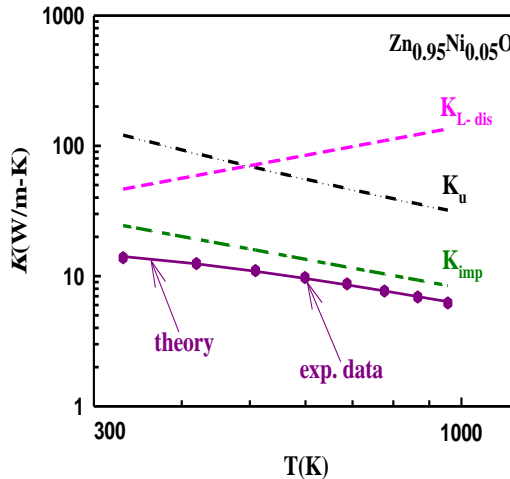
(ب)



(الف)



(ت)



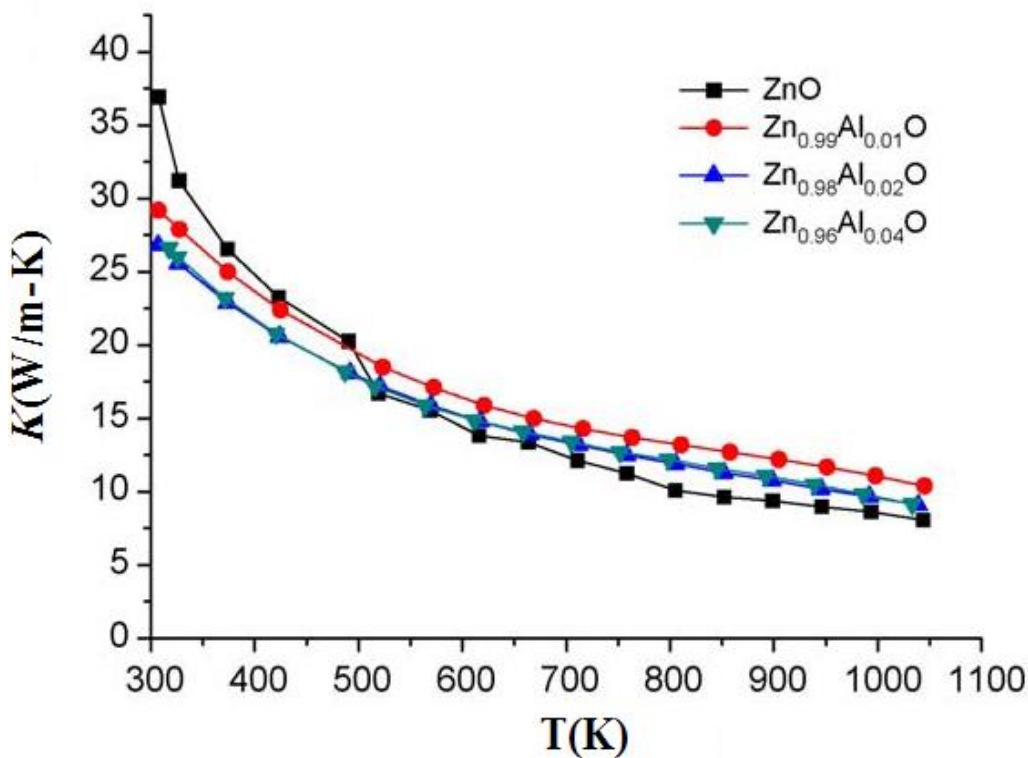
(پ)

شکل ۴-۱۶ : رسانندگی گرمایی نمونه‌ی سرامیکی بازپخت شده الف) $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ ب) $Zn_{0.96}Ni_{0.04}O$ پ) $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ ت) $Zn_{0.94}Ni_{0.06}O$ بر حسب تابعی از دما. منحنی‌های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.

۲-۵-۴ مطالعه نظری سازوکارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی نمونه های سرامیکی

ZnO آرایش شده با Al :

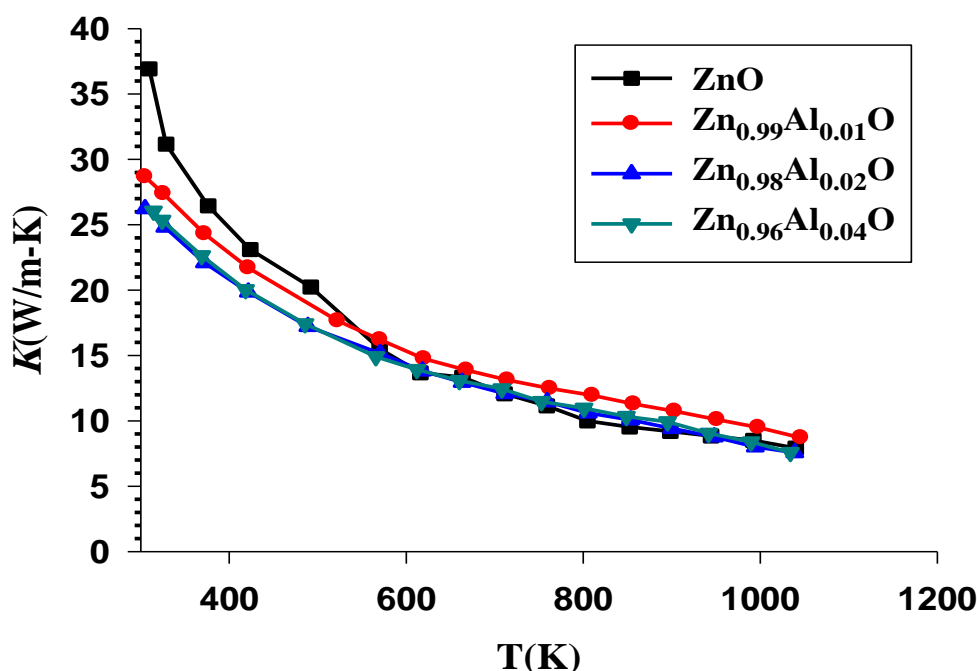
در این بخش به بررسی سازوکارهای کنترل کننده رسانندگی گرمایی در نمونه های سرامیکی ZnO آرایش شده با Al، به عنوان یکی از بهترین مواد ترموالکتریکی نوع n که در بخش ۲-۷ معرفی شدند می پردازیم. شکل ۴-۱۷ داده های رسانندگی گرمایی در نمونه های سرامیکی ZnO آرایش شده با Al در گستره دمایی بالا (۳۰۰-۱۱۰۰ کلوین) که توسط چنگ و همکاران^۱ [۱۱] گزارش شده است را نشان می دهد. همه نمونه ها به مدت دو ساعت با استفاده از فشار داغ (فشار ۵۰MPa و دمای ۹۵۰°C) تحت بازپخت قرار گرفته اند.



شکل ۴-۱۷ : داده های رسانندگی گرمایی کل بر حسب دما مربوط به نانوپودرهای سرامیکی $Zn_{1-x}Al_xO$ که تحت فشار داغ قرار گرفته اند، با $0 \leq x \leq 0.04$ [۱۱].

^۱ Cheng et. al.

همانطور که از شکل ۴-۱۷ پیداست مقدار رسانندگی گرمایی مربوط به نمونه ZnO بدون آلیش رشد داده شده از طریق فاز مایع^۱ تقریباً مشابه با ZnO بدون آلیش رشد داده شده از طریق فرایند RF^۲ پلاسما بررسی شده در بخش ۴-۵-۱ می باشد (شکل ۴-۱۳). در دماهای اندکی بالاتر از دمای اتاق رسانندگی گرمایی با اضافه شدن تراکم Al کاهش می یابد اما در دماهای بالاتر از ۵۰۰ کلون بر خلاف انتظار رسانندگی گرمایی نمونه خالص کمترین مقدار را دارد. در اینجا هم رسانندگی گرمایی نمونه ها حاصل مجموع دو سهم رسانندگی گرمایی شبکه و الکترونی می باشد. با محاسبه رسانندگی گرمایی الکترونی از داده های رسانندگی الکتریکی شکل ۲-۲۱-الف و عبارت ۳-۵۳، می توان رسانندگی گرمایی شبکه به تنهایی را از داده های رسانندگی گرمایی کل بدست آورد.



شکل ۴-۱۸: داده های رسانندگی گرمایی تصحیح شده وابسته به شبکه بلوری مربوط به نانوپودرهای سرامیکی $Zn_{1-x}Al_xO$ که تحت فشار داغ قرار گرفته اند، با $0 \leq x \leq 0.04$ بر حسب تابعی از دما.

^۱ Liquid route

^۲ Radio-Frequency

شکل ۴-۱۸ نتیجه این محاسبه وابسته به رسانندگی گرمایی شبکه بلوری برای نانو پودرهای سرامیکی $Zn_{1-x}Al_xO$ با $0 \leq x \leq 0.04$ را در بازه دمایی ۳۰۰-۱۱۰۰ کلوین نشان می دهد. برای نمونه بدون آلاینش، به دلیل پایین بودن مقدار رسانندگی الکتریکی (شکل ۲-۱۸-الف)، انتظار می رود رسانندگی گرمایی کل با رسانندگی گرمایی شبکه یکسان باشد. پارامترهای برازشی حاصل از تحلیل به روش انطباق بر مبنای کمینه سازی مجموع مربعات داده های رسانندگی گرمایی و معادله نظری ۳-۴۸، در جدول ۴-۷ و نتایج مربوط به پیش بینی نظری موقعیت سازوکارهای گوناگون پراکندگی در شکل ۴-۱۹ و ۴-۲۰ برای نانو پودرهای سرامیکی $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$) نشان داده شده است.

جدول ۴-۷: پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی برای نمونه های سرامیکی ZnO و $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$).

| نمونه | D_{imp} | B_{L-dis} | M_{II} |
|-----------------------|-----------------------|-------------|----------|
| ZnO | $1/43 \times 10^{-4}$ | ۱۰ | ۲۰۰ |
| $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$ | $1/39 \times 10^{-4}$ | ۱ | ۲۰۰ |
| $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ | $1/21 \times 10^{-4}$ | ۰/۵۶ | ۲۰۰ |
| $Zn_{0.96}Al_{0.04}O$ | $1/21 \times 10^{-4}$ | ۰/۵۶ | ۲۰۰ |

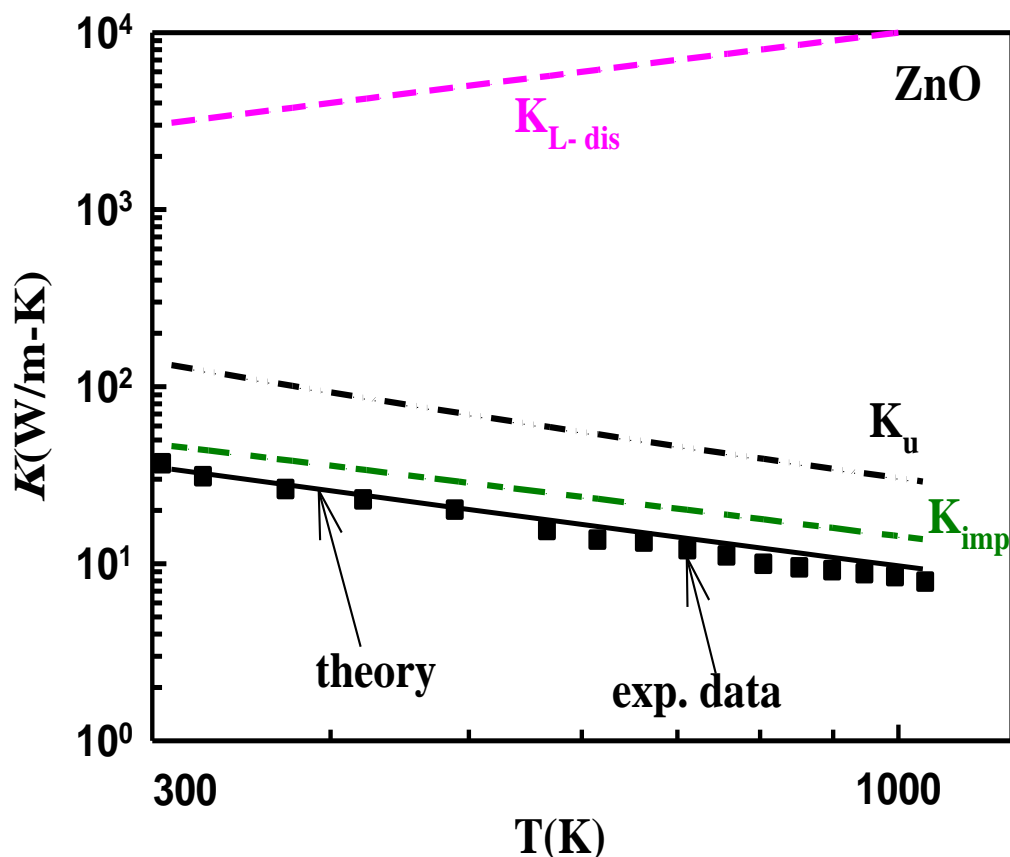
ضریب M_{II} در این جدول که با دامنه ارتعاشی فونون های واگرد نسبت معکوس دارد از جمله سازوکارهای ذاتی در کنترل رسانندگی گرمایی ماده بشمار می آید و انتظار می رود که در دماهای بالاتر از دمای دمای برای نمونه های خالص کننده رسانندگی گرمایی ماده باشد. به همین منظور ما نیز در این بررسی ضریب M_{II} را برای نمونه های سرامیکی $Zn_{1-x}Al_xO$ همانند نمونه خالص کپه ای ZnO در بخش قبلی در نظر گرفته ایم.

چنانچه ملاحظه می شود ضریب D_{imp} در جدول ۴-۷ که به طور معکوس با تراکم ناخالصی ها رابطه دارد، با اضافه شدن تراکم Al کاهش یافته اند که می تواند به معنی ازدیاد تراکم ناخالصی ها بر اثر اتم های آلاینده باشد. علاوه بر این داده های برازشی حاکی از آن است که مقدار ضریب D_{imp} برای نمونه های $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ و $Zn_{0.96}Al_{0.04}O$ یکسان است. این موضوع با توجه به افزایش شکل گیری فاز بلوری اضافی $ZnAl_2O_4$ در نمونه های سرامیکی مورد نظر قابل توجیه می باشد که اتم های Al اضافه شده در شبکه ZnO به صورت ناراستی نقطه ای جای نگرفته و در عوض در شکل گیری فاز جدید مشارکت کرده اند.

از طرفی ضریب B_{L-dis} در نمونه های آلاینده شده کاهش ده برابری نسبت به نمونه بدون آلاینده داشته است که با توجه به رابطه معکوس این کمیت با چگالی دررفتگی های با تراکم پایین به معنی افزایش دررفتگی ها در این نمونه ها می باشد. نکته جالب توجه اینکه مقدار دررفتگی ها نیز در نمونه های $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ و $Zn_{0.96}Al_{0.04}O$ ثابت مانده است.

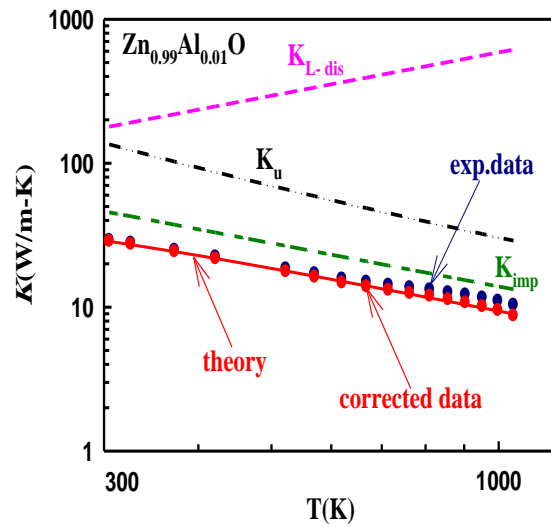
شکل ۴-۱۹ داده های تجربی گزارش شده به همراه داده های تصحیح شده پس از کسر تاثیر رسانندگی گرمایی الکترونی در ماده و نیز موقعیت رسانندگی گرمایی متناظر با سازوکارهای مربوط به ناخالصی ها، دررفتگی ها و فونون های واگرد و همچنین اثر مجموع آن ها را برای نمونه سرامیکی ZnO بدون آلاینده نشان می دهد. اگرچه انتظار می رود در ناحیه بالاتر از دمای دبای ($\theta_D=399/5$) که دامنه ارتعاشی فونون های واگرد زیاد بوده می بایست رسانندگی گرمایی نمونه به مقدار متناظر با نمونه کپه ای میل کند با این حال چنانچه از نتایج شکل ۴-۱۹ پیداست، سازوکار متناظر با ناخالصی ها در تمامی گستره دمایی به طور عمده رسانندگی گرمایی نمونه را کنترل می کند. با توجه به اینکه این نمونه فاقد آلاینده می باشد می توان نتیجه گرفت که ناراستی های نقطه ای ناشی از تهی جای ها به ویژه اکسیژن، اتم های ناخالصی دیگر و یا ناخالصی های

ایزوتوپی می تواند در ماده حضور داشته باشد که باعث کاهش رسانندگی گرمایی این نمونه شده است.

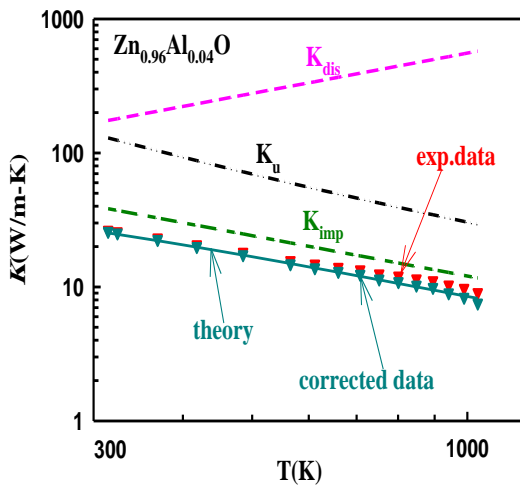


شکل ۴-۱۹: رسانندگی گرمایی نمونه سرامیکی ZnO [۱۱] بدون آرایش که تحت فشار داغ قرار گرفته اند، بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی در رسانندگی گرمایی ماده است.

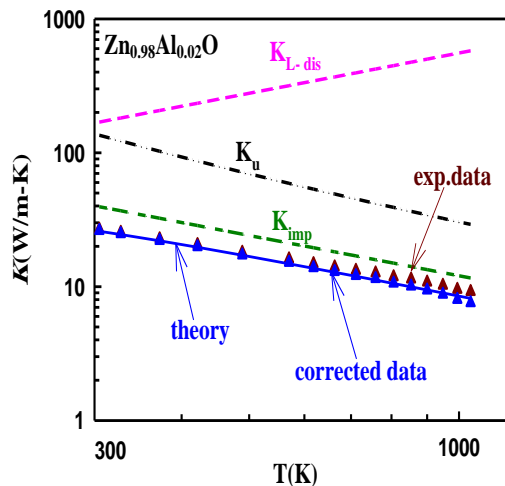
شکل ۴-۲۰ الف موقعیت سازوکارهای پراکندگی مؤثر بر رسانندگی گرمایی نمونه $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$ را نشان می دهد. داده های تصحیح شده در شکل ۴-۲۰ (الف-پ) نشان دهنده داده های رسانندگی گرمایی شبکه به تنهایی می باشد. اختلاف کم بین داده های رسانندگی گرمایی کل و رسانندگی گرمایی شبکه حاکی از کوچک بودن تاثیر رسانندگی گرمایی الکترونی در این نمونه ها می باشد.



(الف)



(ب)



(ب)

شکل ۴-۲۰: رسانندگی گرمایی نمونه‌ی سرامیکی الف) $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$ ، ب) $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ و پ) $Zn_{0.96}Al_{0.04}O$ که تحت فشار داغ قرار گرفته‌اند، بر حسب تابعی از دما. منحنی‌های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.

۳-۵-۴ مطالعه نظری سازوکارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی نمونه های سرامیکی

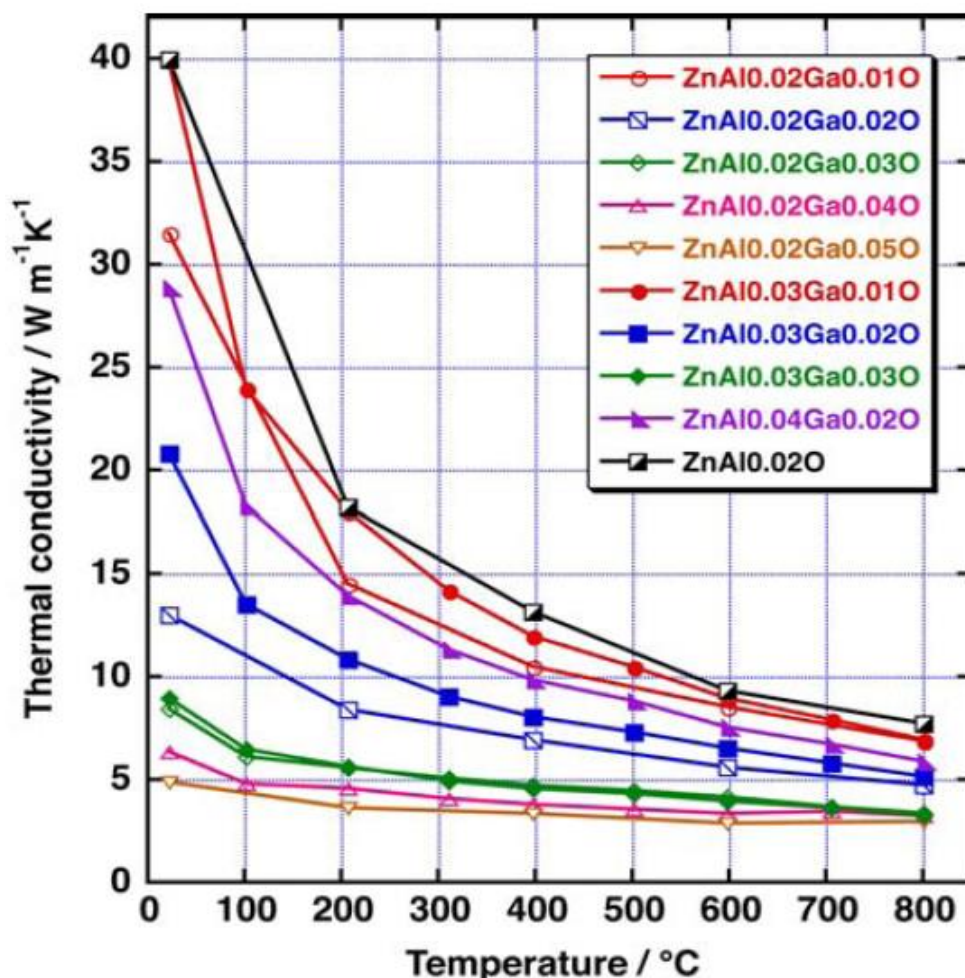
ZnO با آرایش دوگانه Al و Ga :

اگرچه سرامیک های ZnO آرایش شده با Al یکی از بهترین ترکیبات اکسیدی ترموالکتریکی است، با این حال رسانندگی گرمایی بالای ترکیبات $Zn_{1-x}Al_xO$ هنوز هم بازده ترموالکتریک این ماده اکسیدی را در سطح پایینی نگه داشته است ($ZT=0.3$ در $1273^{\circ}K$) [۴۲]. تحقیقات اخیر نشان می دهد که بازده ترموالکتریک سرامیک های متراکم $Zn_{1-x}Al_xO$ را می توان با اضافه کردن عنصر چهارمی نظیر Ga یا In (عناصر گروه ۱۳) که جرم اتمی بزرگتری نسبت به Al دارند بهبود بخشید. این آرایش دوگانه رسانندگی گرمایی را به میزان قابل توجهی کاهش می دهد.

هدف ما در این بخش مطالعه نظری سازوکارهای مؤثر در رسانندگی گرمایی ترکیبات $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ تهیه شده از پودرهای ZnO ، Al_2O_3 و Ga_2O_3 می باشد که در دمای $1400^{\circ}C$ به مدت پنج ساعت در حضور گاز N_2 تحت بازپخت قرار گرفته اند [۴۲]. جزئیات بیشتر در این مورد در بخش ۲-۸ ارائه شده است. شکل ۴-۲۱ داده های تجربی رسانندگی گرمایی بر حسب دما را برای نمونه های سرامیکی $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0 \leq y \leq 0.05$ ، $0 \leq x \leq 0.04$) $\leq 0.2x$ بر حسب تابعی از دما در گستره دمایی ۳۰۰-۱۱۰۰ کلوین نشان می دهد [۴۲]. نکته جالب توجه در مورد رفتار این داده ها آنکه به ازای یک مقدار ثابت Al با افزایش تراکم Ga رسانندگی گرمایی به میزان قابل توجهی کاهش می یابد. به عنوان مثال مقادیر K در دمای اتاق از $40 W/m.K$ مربوط به نمونه $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ ، به مقدار $31 W/m.K$ برای نمونه $Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$ و $13 W/m.K$ برای نمونه $Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$ کاهش می یابد. اما به ازای یک مقدار ثابت Ga با افزایش تراکم Al رسانندگی گرمایی افزایش پیدا می کند. به عنوان مثال مقادیر K در دمای اتاق از $31 W/m.K$ مربوط به نمونه

$Zn_{0.96}Al_{0.03}Ga_{0.01}O$ به مقدار $40 W/m.K$ ، برای نمونه $Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$

افزایش یافته است.

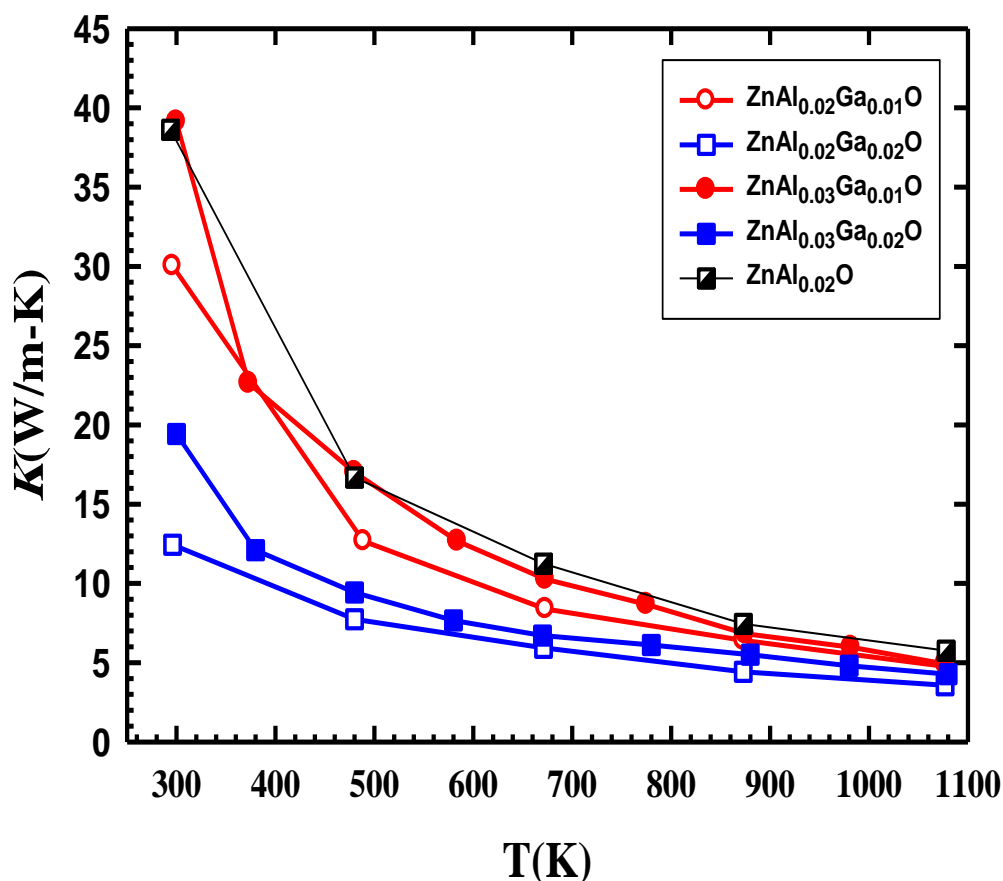


شکل ۴-۲۱: رسانندگی گرمایی کل بر حسب تابعی از دما مربوط به نانو پودرهای سرامیکی بازپخت شده

$$Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO \quad (0.02 \leq x \leq 0.04, 0 \leq y \leq 0.05) \quad [42].$$

از بین نمونه های نشان داده شده در شکل ۴-۲۱ توجه خود را روی نمونه های با تراکم ≤ 0.02 گرمایی در شکل ۴-۲۱ حاصل مجموع دو سهم رسانندگی گرمایی شبکه و رسانندگی گرمایی الکترونی می باشد، با استفاده از داده های رسانندگی الکتریکی شکل ۲-۲۲-الف و معادله ۳-۵۳ رسانندگی گرمایی الکترونی را محاسبه کرده، سپس از عبارت $K_{tot} = K_l + K_e$ ، رسانندگی گرمایی

شبکه را بدست آوردیم. شکل ۴-۲۲ داده های رسانندگی گرمایی شبکه به تنهایی را بر حسب تابعی از دما برای نمونه های سرامیکی $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ با تراکم های $0 \leq y \leq 0.02$ و $0.02 \leq x \leq 0.03$ نشان می دهد.



شکل ۴-۲۲: رسانندگی گرمایی شبکه بر حسب تابعی از دما مربوط به نانو پودرهای سرامیکی بازپخت شده $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0.02 \leq x \leq 0.03$, $0 \leq y \leq 0.02$).

به منظور شناخت سازوکار های مؤثر بر رسانندگی گرمایی این نمونه ها همانند بخش های پیشین از تحلیل داده ها به روش انطباق بر مبنای کمینه سازی مجموع مربعات داده های رسانندگی گرمایی و مقادیر نظری حاصل از معادله ۳-۴۸ استفاده می کنیم. با این تحلیل درمی یابیم که دو سازوکار مربوط به ناخالصی ها و فونون های واگرد رسانندگی گرمایی نانو پودرهای سرامیکی $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ را کنترل می کنند. پارامترهای برازشی حاصل از این بررسی در

جدول ۴-۸ برای تراکم های مختلف Al ($0.2 \leq x \leq 0.3$) و Ga ($0 \leq y \leq 0.2$) آمده است. همچنین نتایج مربوط به پیش بینی نظری موقعیت سازوکارهای پراکندگی در شکل های ۴-۲۳ و ۴-۲۴ نشان داده شده است.

جدول ۴-۸: پارامترهای برازشی وابسته به سازوکارهای مختلف پراکندگی مربوط به نمونه های $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0 \leq y \leq 0.2$ و $0.2 \leq x \leq 0.3$).

| نمونه | D_{imp} | M_{II} |
|--------------------------------|-----------------------|----------|
| $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ | $1/39 \times 10^{-4}$ | ۲۰۰ |
| $Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$ | $9/52 \times 10^{-3}$ | ۲۰۰ |
| $Zn_{0.96}Al_{0.03}Ga_{0.01}O$ | $1/21 \times 10^{-4}$ | ۲۰۰ |
| $Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$ | $4/31 \times 10^{-3}$ | ۲۰۰ |
| $Zn_{0.96}Al_{0.03}Ga_{0.02}O$ | $5/75 \times 10^{-3}$ | ۲۰۰ |

ضریب M_{II} در جدول ۴-۸، با دامنه ارتعاشی فونون های واگرد نسبت عکس دارد. سازوکار متناظر با این ضریب از جمله فرایندهای ذاتی در ماده است که انتظار می رود در دماهای بالاتر از دمای دبای برای نمونه های خالص کنترل کننده رسانندگی گرمایی ماده باشد. به همین منظور ما نیز در این بررسی همانند بخش های ۴-۵-۱ و ۴-۵-۲ ضریب M_{II} را برای نمونه های سرامیکی $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ همانند نمونه خالص کپه ای ZnO در نظر گرفته ایم.

تحلیل نظری ما حاکی از آن است که مقادیر دررفتگی برای نمونه های

$Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ بسیار پایین و اثر آن بر رسانندگی گرمایی قابل چشم پوشی می باشد.

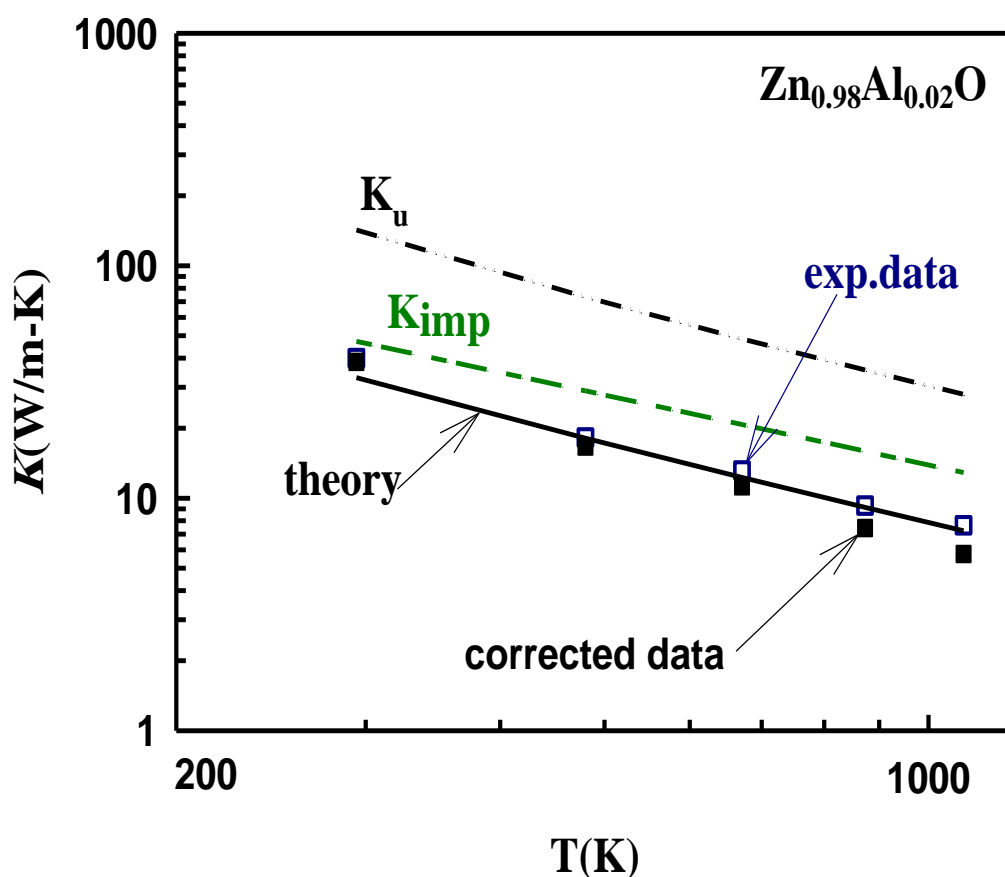
مقادیر ضریب D_{imp} ، که با تراکم ناخالصی ها نسبت عکس دارد، در جدول ۴-۸ برای نمونه های

$Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ نشان دهنده نکات قابل توجهی می باشد که در ذیل به آنها پرداخته ایم.

ضریب D_{imp} برای نمونه ZnO بدون آرایش بیشترین مقدار را نسبت به دیگر نمونه های بررسی شده در جدول ۴-۸ دارا می باشد که با توجه به رابطه معکوس آن با تراکم ناخالصی ها حاکی از آن است که نمونه $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ کمترین میزان ناراستی نقطه ای را در بین نمونه های دیگر دارد. با اضافه شدن Ga به میزان ۱ درصد این ضریب برای نمونه $Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$ کاهش یافته است که با توجه به رابطه عکس این ضریب با تراکم ناخالصی ها به معنی افزایش ناخالصی در نمونه $Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$ می باشد. مقدار ضریب D_{imp} برای مقدار ثابت Al با افزایش تراکم Ga مرتبا کاهش می یابد این تغییرات با توجه به رفتار نزولی رسانندگی گرمایی نمونه های مرتبط با این تراکم ها قابل انتظار است. به طوری که رسانندگی گرمایی شبکه در دمای اتاق از مقدار $38/5 W/m.K$ برای نمونه $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ و مقدار $30 W/m.K$ برای نمونه $Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$ به مقدار $12/5 W/m.K$ برای نمونه $Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$ می رسد.

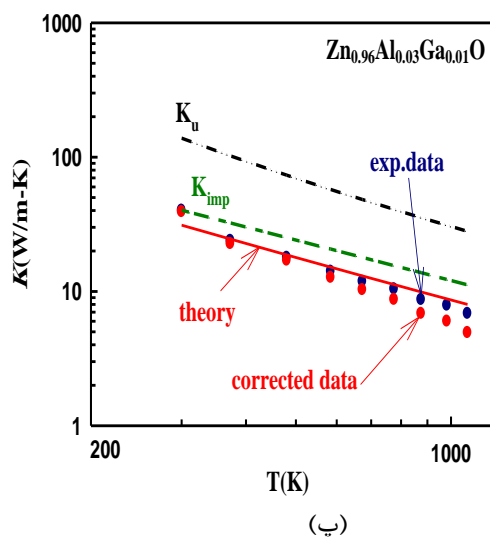
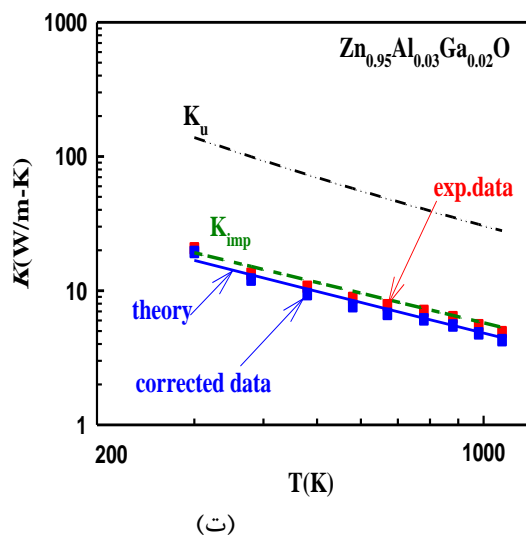
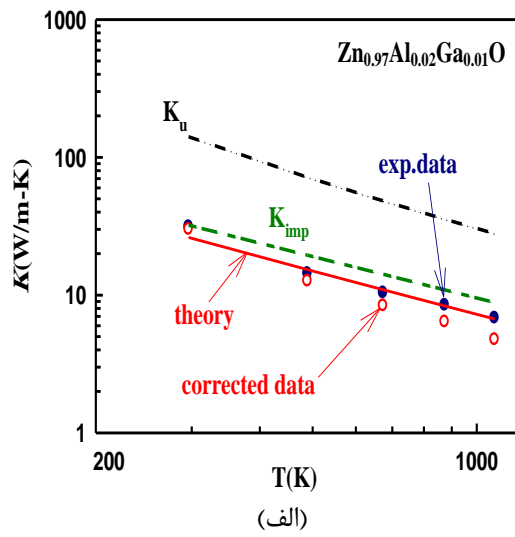
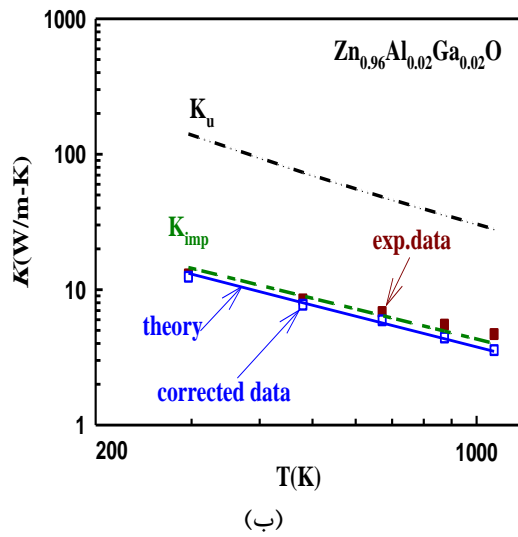
از طرفی با اضافه شدن Al به ترکیب $Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$ ضریب D_{imp} برای نمونه $Zn_{0.96}Al_{0.03}Ga_{0.01}O$ افزایش پیدا می کند، بدین معنی که به نظر می رسد میزان ناخالصی ها در این نمونه کاهش پیدا می کند. در حقیقت همانطوری که در مشاهدات XRD در بخش ۲-۸ دیده شد، با توجه به افزایش شکل گیری فاز بلوری اضافی $ZnAl_2O_4$ برای تراکم های Al بالاتر از ۰/۰۲، اتم های Al اضافه شده در شبکه ZnO به صورت ناراستی نقطه ای جای نگرفته و در عوض در شکل گیری فاز جدید مشارکت کرده اند. اما با اضافه شدن Ga به ترکیب $Zn_{0.96}Al_{0.03}Ga_{0.01}O$ ، فاز بلوری اضافی $ZnAl_2O_4$ ناپدید می شود به طوری که می توان نتیجه گرفت که اضافه کردن Ga میزان حلالیت Al را افزایش می دهد و باعث می شود که به صورت ناراستی نقطه ای در شبکه ZnO عمل کند.

شکل ۴-۲۳ موقعیت رسانندگی گرمایی مرتبط با سازوکارهای پراکندگی از ناخالصی ها و فونون های واگرد را به همراه اثر مجموع آن ها برای نمونه سرامیکی $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ نشان می دهد. داده های تصحیح شده در این شکل مربوط به رسانندگی گرمایی شبکه برای نمونه $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ می باشد.



شکل ۴-۲۳: رسانندگی گرمایی نمونه سرامیکی بازپخت شده $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ بر حسب تابعی از دما. منحنی های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.

شکل ۴-۲۴ داده های رسانندگی گرمایی شبکه و موقعیت نظری سازوکار ناخالصی و فرایند واگرد را برای نمونه های الف) $Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$ ، ب) $Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$ ، پ) $Zn_{0.96}Al_{0.03}Ga_{0.01}O$ و ت) $Zn_{0.95}Al_{0.03}Ga_{0.02}O$ نشان می دهد.



شکل ۴-۲۴: رسانندگی گرمایی نمونه‌ی سرامیکی بازپخت شده‌ی (الف) $Zn_{0.97}Al_{0.02}Ga_{0.01}O$ (ب) $Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$ (پ) $Zn_{0.96}Al_{0.03}Ga_{0.01}O$ (ت) $Zn_{0.95}Al_{0.03}Ga_{0.02}O$ بر حسب تابعی از دما. منحنی‌های خط چین مربوط به سازوکارهای مختلف پراکندگی و خط پر مربوط به اثر کلی عوامل پراکندگی طبق معادله ۳-۴۸ در رسانندگی گرمایی ماده است.

۴-۶ نتیجه گیری

در این تحقیق به تحلیل و بررسی داده های بستگی دمایی رسانندگی گرمایی نمونه های کپه ای، سرامیکی و نانوسیم GaN همچنین نمونه های سرامیکی ZnO که با عناصر مختلف آرایش شده اند پرداخته ایم. با تحلیل نظری این داده ها توانستیم نوع و میزان تاثیر سازوکارهای مؤثر در پراکندگی فونون ها شامل پراکندگی از مرزهای نمونه، یا بلورک ها، دررفتگی ها، ناخالصی ها و فونون های واگرد را پیدا کنیم. استفاده از این روش ما را با توجه به موقعیت نظری هر کدام از سازوکارها می تواند در یافتن میزان تاثیر هر کدام از سازوکار ها در بازه های دمایی مختلف یاری کند. در سه نمونه کپه ای GaN که در شرایط رشد و زیر لایه با هم متفاوتند دریافتیم که میزان کیفیت فرایند رشد می تواند میزان ناراستی های گسترده در بلور، نظیر دررفتگی ها با تراکم بالا و تراکم پایین، همچنین ناراستی های نقطه ای را تغییر دهد.

با مقایسه رسانندگی گرمایی در دو نمونه کپه ای (نمونه ۱) و سرامیکی (عمدتا در فاز آمورف) GaN دریافتیم که رسانندگی گرمایی در مواد سرامیکی بسیار کوچکتر (۲ تا ۳ مرتبه بزرگی) از مواد کپه ای هستند. تحلیل نظری ما حاکی از آن است که علت این امر ناشی از افزایش پراکندگی مرزی و نیز شکل گیری دررفتگی های با تراکم بالا در این نمونه است.

تحلیل رسانندگی گرمایی نمونه های نانوسیم GaN حاکی از آن است دررفتگی های با تراکم پایین به طور عمده رسانندگی گرمایی این نمونه ها را کنترل می کنند. نکته جالب توجه اینکه با محاسبه مسافت آزاد میانگین و نیز ضریب متناظر با پراکندگی از مرزهای نمونه (ضریب A) دریافتیم که فراوانی ناراستی های گسترده در نمونه باعث شده است تا پراکندگی مرزی به میزان ۱۰ برابر نسبت به مقدار محاسبه شده با فرض شرایط کپه ای افزایش یابد.

در بررسی بستگی دمایی رسانندگی گرمایی نمونه های سرامیکی ZnO توانستیم نوع و میزان تاثیر سازوکارهای مؤثر در پراکندگی را پیدا کنیم. از مقایسه این سه نوع آرایش ملاحظه

شد که تاثیر اضافه شدن تراکم Al و Ni بر روی کاهش رسانندگی گرمایی به دلیل حضور فازهای بلوری اضافی بسیار محدود بوده با این حال در آرایش دوگانه Al و Ga، رسانندگی گرمایی به میزان قابل توجهی کاهش پیدا می کند. علت این امر می تواند ناشی از کاهش میزان فاز های بلوری اضافی باشد. به علاوه با محاسبه داده های رسانندگی گرمایی الکترونی در این نمونه ها ملاحظه شد این مولفه در مقایسه با سهم رسانندگی گرمایی شبکه بسیار کوچک و قابل چشم پوشی می باشد.

- 1- Rosenberg H. M. (1988), "The Solid State Physics", 3rd ed. Oxford University Press, Ch. 5, 6.
- 2- Parrott J. E. and Stuckes A. D. (1975), "Thermal conductivity of solids", Pion Limited.
- 3- Jeffrey Snyder G. and Eric S. Toberer (2008), "Complex Thermoelectric Materials", *Nature Materials*, 7, 105-114.
- 4- Pantha B. N., Dahal R., Li J. Lin J. Y., Jiang H. X. and Pomrenke (2008), "Thermoelectric Properties of $In_xGa_{1-x}N$ Alloys", *J. of Appl. Phys. Lett.* **92**, 042112.
- 5- Ohtaki M., Tsuboto T. and Eguchi K. (1998), "Thermoelectric Properties of Oxide Solid Solutions Based on Al-doped ZnO", 17th International Conference on Thermoelectrics, 0-7803-4907-5/98.
- 6- Cai K. F., Muler E., Drasar C. and Mrotzek A. (2003), "Preparation and Thermoelectric Properties of Al-doped ZnO Ceramics", **B104**, 45-48.
- 7- Liu W. and Balandin A. A. (2005), "Thermoelectric Effect in Wurtzite GaN and $Al_xGa_{1-x}N$ Alloys", *J. Appl. Phys.* **97**, 123705.
- 8- Boukai A., Ke Xu and Heath J. R. (2006), "Size-Dependence Transport and Thermoelectric properties of Individual Polycrystalline Bismuth Nanowires", *Adv. Mater.* **18**, 864-869.
- 9- Zhang L., Tosho T., Okinaka N. and Akiyama T. (2008), "Thermoelectric Properties of Solution Combustion Synthesized Al-doped ZnO", *Materials Transactions*, **49**, 2868-2874.
- 10- Li L., Fang L., Zhou J. X., Liu Y. Z., Zhao L. and Jiang S. (2009), "X-ray Photoelectron Spectroscopy Study and Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO Thin Films", *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **173**, 7-11.
- 11- Cheng H., Xu J. X., Hng H. H. and Ma J. (2009), "Characterization of Al-Doped ZnO Thermoelectric Materials Prepared by RF Plasma Powder Processing and Hot Press Sintering", *Ceramic International*, **35**, 3067-3072.

- 12- Colder H., Guilmeau E., Harnois C., Marinel S., Retoux R. and Savary E. (2011), "Preparation of Ni-doped ZnO Ceramics for Thermoelectric Application", *J. of the European Ceramic Society*, **31**, 2957-2963.
- 13- Xin-Gang Yu and Xin-Gang Liang (2007), "Effect of Isotope on Lattice Thermal conductivity of lateral epitaxial overgrown GaN", *Diamond & Related Materials*, **16**, 1711-1715.
- 14- Wong W. S. (1999), PhD. Thesis, "Integration of GaN Thin Films with Dissimilar Substrate Materials by Wafer Bonding and Laser Lift-off", *Phys. Depart. University of California, Berkeley. Ch 1, 2.*
- 15- Kaiwa N., Hoshino M., Yaginuma T., Izaki R., Yamaguchi S. and Yamamoto A. (2007), "Thermoelectric properties and Thermoelectric Devices of Free-Standing GaN and Epitaxial GaN Layer", *Thin Solid Films*, **515**, 4501-4504.
- 16- Zou J., Kotchetkov D., Balandin A. A., Florescu D. I. and Pollak Fred H. (2002), "Thermal conductivity of GaN Films: Effects of Impurities and Dislocations", *J. of Appl. Phys.* **92**, 2534-2539.
- 17- Vitanov S., Palankovski V., Maroldt S. and Quay R. (2010), "High Temperature Modeling Of AlGaIn/GaN HEMTs", *Solid state Electronic*, **54**, 1105-1112.
- 18- Ozgur U., Gu X., Chevtchenko S., Spradlin J., Cho J., Morkoc H., Pollak F. H., Everitt H. O., Nemeth B. and Nause J. E. (2006), "Thermal Conductivity of Bulk ZnO after Different Thermal Treatments", *J. of Electric Materials*, **35**, 550-555.
- 19- Kramer M. C. J. C. M. (2006), "Gallium Nitride-Based Microwave High-Power Heterostructure Field-Effect Transistors", *University Eindhoven, Ch.2.*
- 20- Deguchi T., Ichiryu D., Toshikawa K., Sekiguchi K., Sota T., Matsuo R., Azuhata T., Yamaguchi M., Yagi T., Chichibu S. and Nakamura S. (1999), "Structural and Vibrational Properties of GaN", *J. of Appl. Phys.* **86**, 1860-1866.
- 21- Sulkowski C., Chuchmala A., Zaleski A. J., Matusiak M., Mucha J., Gluchowski P., Strek W. (2010), "Transport properties, Specific heat and Thermal Conductivity of GaN Nanocrystalline Ceramic", *J. of Solid State Chemistry*, **183**, 2501-2505.

- 22- Lee C. H., Yi G. C., Zuev Y. M. and Kim P. (2009), “Thermoelectric measurements of Wide Band Gap Semiconducting Nanowires”, *App. Phys. Lett.* **94**, 022106.
- 23- Yu R., Dong L., Pan C., Niu S., Liu H., Liu W., Chua S., Chi D. and Lin Wang Z. (2012), “Piezotronic Effect on the Transport Properties of GaN Nanobelts for Active Flexible Electronics”, *Adv. Mater.* *Dol:10.1002/adma.201201020*.
- 24- Shibata H., Waseda Y., Ohta H., Kiyomi K., Shimoyama K., Fyjito K, Nagaoka H., Kagamitani Y., Simura R. and Fukuda T. (2007), “High Thermal Conductivity of Gallium Nitride (GaN) Crystals Grown by HVPE Process”, *Materials Transactions*, **48**, 2782-2786.
- 25- Gallium Nitride-*Wikipedia, the free Encyclopedia*.
- 26- Morkoc H. and Ozgur U. (2009), “Zinc Oxide: Fundamental, Materials and D Devices Technology”, *WILEY-VCH, Ch. 1*.
- 27- Hanada T. (2009), “Basic Properties of ZnO, GaN and Related Materials”, *Springer, Ch. 1*.
- 28- Akasaki I. and Amano H. (1997), “Crystal Growth and Conductivity Control of Group III Nitride Semiconductors and Their Application to Short Wavelength Light Emitters”, *J. of Appl. Phys.* **36**, 5393–5408.
- 29- Kamatagi M. D., Vaidya R. G., Sankeshwar N. S. and Mulimani B. G. (2009), “Low-Temperature Lattice Thermal Conductivity in Free-Standing GaN Thin Films”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **52**, 2885-2892.
- 30- Dora Y., Arpan C., Lee M., Stacia K., Stephen D. and Umesh M. (2006), “High Breakdown Voltage Achieved on AlGaIn/GaN HEMTs With Integrated Slant Field Plates”, *IEEE Electron Device Letters* **27** (9), 713.
- 31- Amano H., Kito M., Hiramatsu K. and Akasaki I. (1989), “P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)”, *J. Appl. Phys.* **28**, L2112–L2114.
- 32- Morkoç H., Strite S., Gao G. B., Lin M. E., Sverdlov B. and Burns M. (1994), “Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies”, *J. of Appl. Phys.* **76** (3), 1363.

- 33- Allenic A. L. (2008), “Structural, Electrical and Optical properties of P-Type ZnO Epitaxial Films”, *PhD Thesis, Materials Science and Engineering Depart. University of Michigan, Ch. 1,2*.
- 34- Kiyoshi T., Akihiko Y. and Adarsh S. (2007), “Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices”, *Springer*. 357.
- 35- Zinc Oxide-Wikipedia, *the free Encyclopedia*.
- 36- Schuler L. P. (2008), “Properties and characterization of Sputtered ZnO”, *PhD Thesis, Electrical and Computer Engineering Depart. University of Canterbury Christchurch, New Zealand, Ch. 1,2*.
- 37- Hernandezbattez A., Gonzalez R., Viesca J., Fernandez J., Diazfernandez J., MacHado A., Chou R. and Riba J. (2008), “CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants”, *Wear* 265 (3–4), 422.
- 38- Liedekerke M. D.(2006), “Zinc Oxide (Zinc White): Pigments, Inorganic, 1”, *in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim*.
- 39- Jezowski A., Danilchenko B. A., Bockowski M., Grzegory I., Krukowski S., Suski T. and Paszkiewicz T. (2003), “Thermal conductivity of GaN Crystals in 4.2-300 K range”, *Solid State Communications* 128 , 69-73.
- 40- Mamand S. M., Omar M. S. and Muhammad A. J. (2012), “Nanoscale Size Dependence Parameters on Lattice Thermal Conductivity of Wurtzite GaN Nanowires”, *Materials Research Bulletin*, 47, 1264-1272.
- 41- Yamaguchi S., Izaki R., Yamagiwa K., Taki K., Iwamura Y. and Yamamoto A. (2003), “Thermoelectric Properties of Devices Based on Free-Standing GaN”, *Appl. Phys. Lett.* 83, 5398.
- 42- Ohtaki M., Araki K. and Yamamoto K. (2009), “High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics”, *J. of Elec. Mat.* 38, 7.
- 43- Jezowski A., Stachowiak P., Suski T., Krukowski S., Bockowski M., Grzegory I. and Danilchenko B. A. (2003), “Thermal conductivity of Bulk GaN Single Crystals”, *Physica B* 329-333, 1531-1532.
- 44- Berman R. (1967), “Thermal conduction in Solids”, *Clarendon Press, Oxford*.

- 45- Guthy C., Nam C. Y. and Fischer J. E. (2008), “Unusually Thermal Conductivity of Gallium Nitride Nanowires”, *J. of Appl. Phys.* **103**, 064319.
- 46- Adachi S. (2005), “Properties of Group-IV, III-V and VI Semiconductors”, *WILEY, Gunma University, Japan, Ch. 2.*
- 47- Kittel C. (1986), “Introduction to Solid State Physics”, *6th ed. New York, Wiley, 150.*
- 48- Danilchenko B. A., Paszkiewicz T., Wolski S., Jezowski A. and Plackowski T. (2006), “ Heat Capacity and Phonon Mean Free Path of Wurtzite GaN”, *Cond. Mat.* 0604270v2.
- 49- Lawless W. N. and Gupta T. K. (1986), “Thermal Properties of Pure and Varistor ZnO at Low Temperature”, *J. of Appl. Phys.* **60**, 607-611.

Abstract

In this theoretical work we are intended to study the temperature dependent of thermal conductivity in GaN and ZnO semiconductors. These materials with wide direct bandgaps have attracted a large amount of attention for their application in high-power and high-temperature electronics and optoelectronics devices. Various factors may affect on thermal conductivity of a material, partly related to intrinsic properties and partly due to extrinsic ones (such as dislocations and impurities). Knowing each of these factors and their affectness on thermal conductivity of a material may help to build high efficient thermoelectric devices, which directly convert thermal energy into electrical energy.

Here in this research we have studied the effect of phonon scatterings in GaN semiconductor in various conditions including: bulk mono crystalline samples, amorphous-crystalline ceramic and nano wires; and in ZnO semiconductor in various conditions including: pure ceramic, with different doping (Ni and Al), and finally ceramic with dually impurities of Al and Ga. In analyzing the experimental data we have used the thermal conductivity theories in the solids also we have used fitting process through least square fit procedure for the experimental data and theoretical values.

The experimental reported data in GaN semiconductors show, nanowire samples have a lower thermal conductivity compared with that of the bulk layers. Our analysis indicates that this variation could be related to the increment in the extended and also point defect densities in the former samples than the latter ones.

In ceramic ZnO semiconductor samples we found the presence of intentional impurities have an important role in reduction of thermal conductivity of the material that enhances as the the impurity concentration increases, especially in the dually doped samples.

Keywords: Thermal conductivity, GaN, ZnO, phonon scattering mechanisms.



Shahrood University of Technologh

Faculty of Physic

Solid State Group

Thermal Conductivity in Solid State Materials

Shokoofeh zeynali rastabi

Supervisor

Doctor Hosein Eshghi

2013 February