

سنتز بورنیت (Cu_5FeS_4) نانوساختار با روش آلیاژسازی مکانیکی و بررسی اثر دوپ کردن هم زمان Zn و Co بر روی خواص ترموالکتریکی آن

احمد استواری مقدم^{۱*}، علی شکوه فر

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

*مسئول مکاتبات: aostovari@mail.kntu.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۶/۲۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۰۳)

چکیده: برای توسعه دستگاه‌های حالت جامد ترموالکتریک، موادی با بازده بالا که از عناصر غیر سمی و فراوان در پوسته زمین تشکیل شده باشد از اهمیت بسزایی برخوردار است. در این مقاله، خواص ترموالکتریک نمونه‌های نانوساختار $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ ($0 \leq x \leq 0.06$) مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ابتدا نانوذرات $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ توسط آسیاب گلوله‌ای پرانرژی سنتز شد و سپس نمونه‌های نانوساختار دیسکی شکل با پرس داغ تهیه شد. روش پراش اشعه ایکس (XRD) برای مطالعه خواص ساختاری، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت و خواص ترموالکتریک نمونه‌ها نیز با اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی و هدایت حرارتی بررسی شد. نتایج XRD نشان داد که ساختار بلوری نمونه‌های $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ تا حد دوپ کردن $x = 0.04$ بورنیت خالص است. ضریب توان نمونه‌های بورنیت دوپ نشده برابر با $0.25 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ بود و پس از دوپ کردن با Zn و Co کاهش یافت. جایگزین کردن جزئی هم زمان کبالت و روی در ساختار بورنیت در محدوده $0.02 \leq x \leq 0.04$ باعث تغییر رسانایی نمونه به نوع-n شد. به دلیل نوسانات جرمی و کرنشی ناشی از دوپ کردن و نانوساختار بودن، هدایت حرارتی بسیار اندک $k < 0.30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ برای تمام نمونه‌های دوپ شده بدست آمد. بیشترین مقدار $ZT = 0.35$ برای نمونه دوپ شده با مقدار $x = 0.06$ حاصل شد.

واژه‌های کلیدی:

بورنیت، نانوساختار، دوپ کردن، آلیاژسازی مکانیکی، خواص ترموالکتریک.

۱- مقدمه

بستگی دارد. معیار شایستگی با رابطه $ZT = (S^2/\rho\lambda_T)T$ تعریف می‌شود که S ، ρ ، T و λ_T به ترتیب ضریب سیبک^۱، مقاومت الکتریکی، دمای مطلق و هدایت حرارتی کل است [۱-۳]. در حال حاضر ژنراتورهای ترموالکتریک پتانسیل استفاده در گستره وسیعی از کاربردها از تولید برق در آگزوز خودروها گرفته تا تولید برق در کاوشگرهای فضایی را دارد. با این وجود، در حال حاضر به دلیل قیمت بالا و بازدهی کم، کاربرد این مولدها به

در اثر مصرف بسیار زیاد منابع تجدیدناپذیر (سوخت‌های فسیلی)، برای اولین بار در تاریخ حیات زمین بحث بحران جهانی انرژی با جدیت زیادی مطرح شده است. در سال‌های اخیر، مواد ترموالکتریک (TE) به دلیل قابلیت تبدیل مستقیم حرارت به برق، توجهات زیادی را به خود به عنوان منابع انرژی جایگزین جلب کرده است. بازده تبدیل انرژی این مواد که خاصیت ذاتی هر ماده ترموالکتریک است، به معیار شایستگی^۱ ماده ترموالکتریک

تولید می‌شوند، که به دلیل سمی بودن عناصر آنها و همچنین کمیابی Te امکان تولید انبوه مولدهای ترموالکتریک ممکن نشده است [۷-۸]. با این وجود، در سال‌های اخیر تحقیقات بسیار زیادی در راستای کشف مواد ترموالکتریک جدید با بازده بالا و هزینه تولید کم انجام شده است. به عنوان مثال، مواد ترموالکتریک سولفیدی گروهی جدید از مواد ترموالکتریک هستند که در سال‌های اخیر معرفی شده‌اند [۵، ۹]. تحقیقات انجام شده بر روی این ترکیبات سولفیدی بسیار نوید بخش بوده است. در واقع، این ترکیبات گروه جدیدی از مواد ترموالکتریک هستند که از مواد غیر سمی مانند مس و گوگرد تشکیل شده است. از جمله ترکیبات سولفیدی نظیر تتراهدریت ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) [۱۰]، بورنیت (Cu_5FeS_4) [۱۱] و Cu_{1-x}S [۱۲] اساساً به دلیل هدایت حرارتی شبکه پایین، توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. بورنیت دارای یک فاز مکعبی دما بالا (بورنیت بالا) در دماهای بالاتر از 473 K، یک فاز مکعبی میانی (بورنیت میانی) در دمای بین 473 K تا 543 K و یک فاز اورتورومبیک دما پایین (بورنیت پایین) در دماهای کمتر از 473 K است [۱۳]. سه ساختار بلوری بورنیت در شکل (۱) نشان داده شده است. بورنیت از عناصر غیر سمی و فراوان در پوسته زمین تشکیل شده است و می‌تواند یک گزینه مناسب برای کاربردهای ترموالکتریک باشد. با این وجود، خواص ترموالکتریک این ماده تاکنون زیاد مورد توجه قرار نگرفته است. به ویژه، تا کنون فقط اثر دوپ کردن بورنیت با Mn [۱۴] و Se [۱۵] بررسی شده است. در پژوهش‌های قبلی ما، اثر دوپ کردن با Co نیز بررسی شد [۱۶].

با عنایت به مطالب مطرح شده، در این کار تحقیقاتی، ابتدا نانوذرات بورنیت با روش آلیاژسازی مکانیکی سنتز شد و سپس اثر جایگزین کردن هم زمان Co و Zn به جای Cu در ساختار بورنیت بر روی خواص ترموالکتریک آن مورد بررسی قرار گرفت.

صنایع استراتژیک محدود شده است. اثر ترموالکتریک می‌تواند انرژی حرارتی را به طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل کند و لذا به عنوان یک روش جایگزین برای تولید برق مطرح بوده است. این موضوع باعث شده است که در طول بیش از یک قرن مواد ترموالکتریک توجهات بسیار زیادی را به خود جلب کند. مواد ترموالکتریک مناسب نیمه‌هادی‌هایی با شکاف باند باریک است. همچنین، به منظور حفظ رسانایی الکتریکی، تحرک حامل‌ها باید زیاد بماند، در حالی که هدایت حرارتی شبکه باید کمینه شود. به طور کلی، بر اساس نظریه انتقال دو روش اصلی برای بهبود ZT مواد TE وجود دارد. یک رویکرد افزایش ضریب توان^۳ ($PF=S^2/\rho$) و رویکرد دیگر کاهش هدایت حرارتی شبکه است [۴]. روش معمول پیشینه کردن مقدار PF، تنظیم غلظت حامل‌ها در گستره‌ی بهینه (از مرتبه 10^{-20} تا 10^{-19} cm^{-3}) است [۵]. با این وجود، کاربرد این روش با دو واقعیت محدود شده است: پیشینه ضریب توان توسط طبیعت خود مواد تعیین می‌شود، و ضریب سیبک و رسانایی الکتریکی معمولاً با رابطه پیسانکو^۴ به هم مرتبط می‌شوند، که بهبود یک پارامتر بدون فدا کردن پارامتر دیگر بسیار چالش برانگیز است. در واقع، بسیار کاربردی‌تر و آسان‌تر است که معیار شایستگی را با کاهش هدایت حرارتی شبکه، که تا حد زیادی مستقل از خواص الکتریکی است بهبود داد [۵]. هدایت حرارتی کل k ، دارای دو سهم انتقال فنون و الکترون است و بنابراین می‌تواند به دو بخش هدایت حرارتی الکترونیکی و هدایت حرارتی شبکه تقسیم شود ($k = k_e + k_l$). مفهوم فنون آمورف/الکترون کریستال برای توصیف موادی توسعه یافت که هدایت حرارتی شبکه آنها همانند مواد آمورف و خواص الکترونیکی آنها به خوبی مواد کریستالی است. برای مواد آمورف، مسیر آزاد متوسط فنون‌ها در محدوده فواصل اتمی است، و بنابراین این مواد دارای کمترین مقدار هدایت حرارتی هستند. اما، هدایت الکتریکی بسیار اندک این مواد مانع از افزایش ZT می‌شود، مواد مناسب برای ترموالکتریک، مواد کریستالی با حداقل هدایت حرارتی ناشی از پراکندگی ذاتی فنون‌ها است [۶].

در حال حاضر مواد ترموالکتریک صنعتی بر پایه PbTe و BiTe

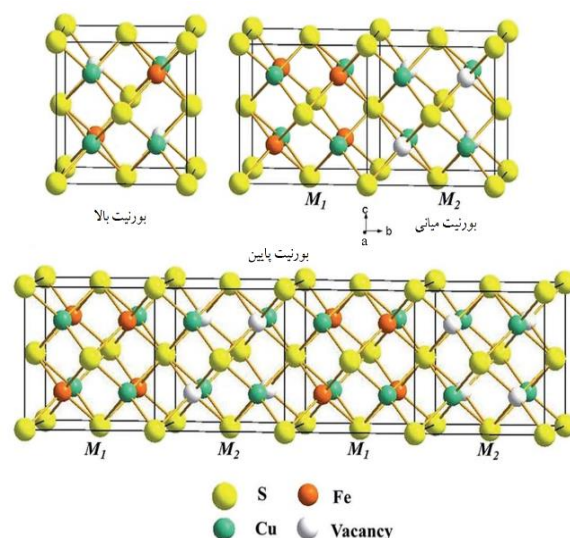
حرارت دادن و سرد شدن پودرها تحت اتمسفر آرگون انجام شد تا از هر گونه اکسید شدن پودرها جلوگیری شود. پودرها درون یک قالب گرافیتی قرار داده و به شکل دیسک‌هایی با قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت $1/3$ میلی‌متر پرس شدند. فرآیند پرس در فشار 100 MPa و دمای 673 K به مدت ۵ دقیقه انجام شد. چگالی تمام نمونه‌ها (با روش ارشمیدس محاسبه شد) بیشتر از 88% چگالی تئوری بورنیت بود.

۳-۲- روش‌های تعیین مشخصات مواد ترموالکتریک تهیه شده

ساختار کریستالی و اندازه متوسط کریستالیت $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ توسط روش پراش اشعه ایکس با دستگاه مدل بروکر AXS D8 با استفاده از تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) انجام شد. الگوهای پراش در دامنه 2θ از 20° تا 80° درجه با نرخ اسکن $0.2^\circ/\text{s}$ مشخصه‌یابی شدند. مورفولوژی نمونه‌ها توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری بر روی دستگاه زایس لیرا 120 kV در ولتاژ کاری 120 kV و میکروسکوپ الکترونی روبشی (دستگاه زایس اوریگا) در بزرگنمایی‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن گزارش شد. از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای تعیین عناصر موجود در هر ساختار استفاده شد. مقاومت الکتریکی و ضریب سیبک به طور هم‌زمان توسط دستگاه لینس LSR-3 در اتمسفر هلیوم از دمای محیط تا 590 K اندازه‌گیری شد. نفوذپذیری حرارتی از دمای محیط تا 590 K توسط دستگاه فلش زنون XFA 600 تحت خلا اندازه‌گیری شد. چگالی نمونه‌ها توسط روش ارشمیدس محاسبه شد و گرمای ویژه نیز از تقریب دلونگ-پتیت ($C_p = 0.497 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$) بدست آمد. هدایت حرارتی (λ) نمونه‌ها از حاصلضرب نفوذپذیری حرارتی (α)، چگالی (ρ) و ظرفیت گرمایی (C_p) بدست آمد ($\lambda = \alpha \times \rho \times C_p$).

۳-۲- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی ساختاری



شکل (۱): سه ساختار بلوری بورنیت [۱۱].

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- سنتر نانوذرات $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$

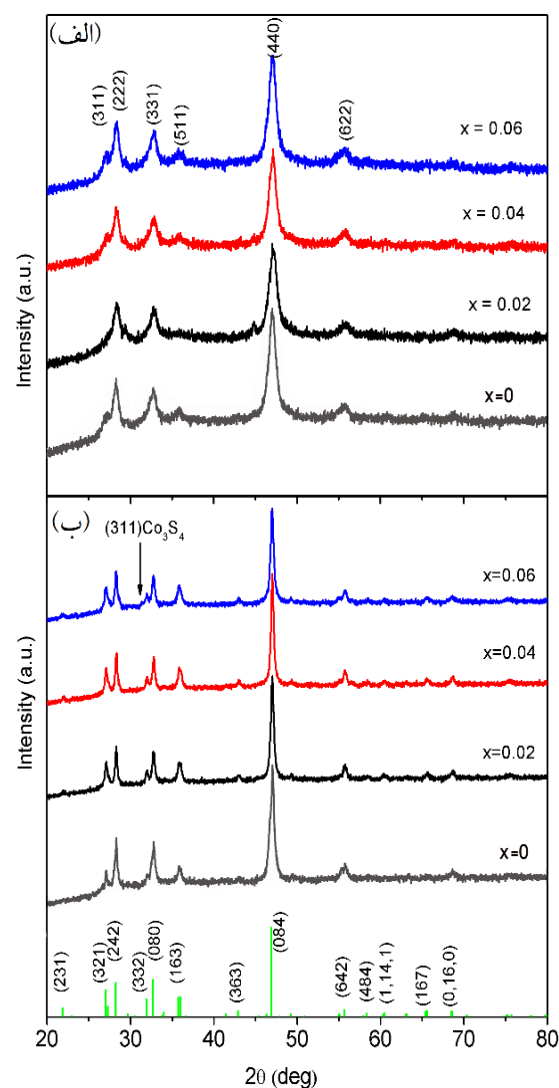
برای این منظور، از روش آلیاژسازی مکانیکی استفاده شد. بدین صورت که، پودرهای مس، روی، آهن، کبالت و گوگرد با خلوص بالاتر از 99.5% با نسبت استوکیومتری وزن شد و درون یک محفظه 70 میلی‌لیتری از جنس فولاد ابزار SPK قرار گرفت. فرآیند آلیاژسازی مکانیکی توسط یک آسیاب گلوله‌ای پرانرژی با سرعت چرخش 1000 rpm و نسبت گلوله به پودر 10 به 1 به مدت 3 ساعت انجام شد. اندازه گلوله‌ها بین 6 تا 10 میلی‌متر بود. بعد از هر 10 دقیقه آسیاب کاری، دستگاه به مدت 20 دقیقه متوقف شد تا از افزایش دما درون محفظه و آسیب دیدن آسیاب جلوگیری شود. حدود 2% وزنی اسید استناریک به عنوان عامل کنترل فرآیند استفاده شد تا از چسبیدن پودرها به گلوله و محفظه جلوگیری کند. پس از آسیاب کاری، به منظور حذف اسید استناریک و افزایش بلورینگی، پودرها در دمای 653 K به مدت 1 ساعت در اتمسفر آرگون آیل شد.

۲-۲- فرآیند پرس داغ

برای این منظور، یک دستگاه پرس مخصوص که درون یک گلاوباکس قرار داشت مورد استفاده قرار گرفت. تمام فرآیند

بین ساختارهای بورنیت در واقع میزان نظم بلند دامنه آنها است. فاز مکعبی دما بالا دارای کمترین نظم ساختاری است، در حالی که فاز اورتورومبیک دما پایین بیشترین نظم را دارد [۱۷]. در تمام ساختارهای بورنیت اتم‌های گوگرد مکان‌های اصلی شبکه را اشغال می‌کنند. در بورنیت بالا، پنج اتم مس و یک اتم آهن همراه با دو تهی جای به صورت تصادفی در هشت فضای بین نشینی تراهدرال پخش می‌شوند [۱۸]. بورنیت میانی از تناوب دو زیرشبکه M1 و M2 در سه جهت کریستالوگرافی تشکیل شده است که منجر به تشکیل یک ابرشبکه $2a \times 2a \times a$ پارامتر شبکه بورنیت بالاست) از بورنیت بالا می‌شود [۱۹]. زیرشبکه M1 در بردارنده تهی جای است و شامل توزیع نامنظم ۴ اتم مس و ۴ تهی جای در فضای بین نشینی تراهدرال است، در حالی که زیرشبکه M2 عاری از تهی جای است و تمام هشت فضای تراهدرال آن به صورت تصادفی بین اتم‌های مس و آهن پخش می‌شود [۲۰]. استحاله بورنیت میانی به بورنیت پایین (اورتورومبیک) از طریق آرایش ۴ تهی جای زیرشبکه‌های M1 درون یک مختصات تراهدرال شبیه به ساختار ZnS انجام می‌شود [۲۱]. جهت گیری این آرایش منظم تهی جای‌ها در طول محور b به صورت تناوبی تغییر می‌کند که منجر به یک ابرشبکه $2a \times 4a \times 2a$ در طول محور b می‌شود [۲۰]. بنابراین، به دلیل طبیعت آلیاژسازی مکانیکی و اعمال کرنش زیاد به نمونه‌ها، فاز بورنیت بالا که ساختار نامنظم و انرژی تشکیل کمتری دارد ایجاد می‌شود. از آنجایی که این فاز در دمای پایین پایدار نیست، بعد از آنیل و پرس، استحاله منظم-نامنظم در بورنیت رخ می‌دهد و ساختار اورتورومبیک دما پایین پایدار می‌شود. پیک‌های این دو ساختار با توجه به شباهت ساختاری، همان طور که در شکل (۲) نیز ملاحظه می‌شود بسیار به هم نزدیک است. قویترین پیک بورنیت بالا و پایین به ترتیب در $2\theta = 47.046^\circ$ و $2\theta = 46.93^\circ$ اتفاق می‌افتد. پودرهای دوپ شده نیز مشابه با نمونه‌های دوپ نشده در حالت آسیاب شده و پرس شده به ترتیب دارای ساختار بورنیت بالا و پایین است. هیچ اثری از ناخالصی‌هایی مانند کالکوپیریت (CuFeS_2)، پیریت (FeS_2) یا پیرهوتیت (Fe_{1-x}S) در ساختار نمونه‌های دوپ شده دیده

شکل (۲) الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ را در حالت آسیاب کاری شده و بعد از پرس داغ نشان می‌دهد.



شکل (۲): نتایج طیف سنجی پراش ایکس نمونه $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ در حالت: (الف): آسیاب کاری شده و (ب): پرس شده

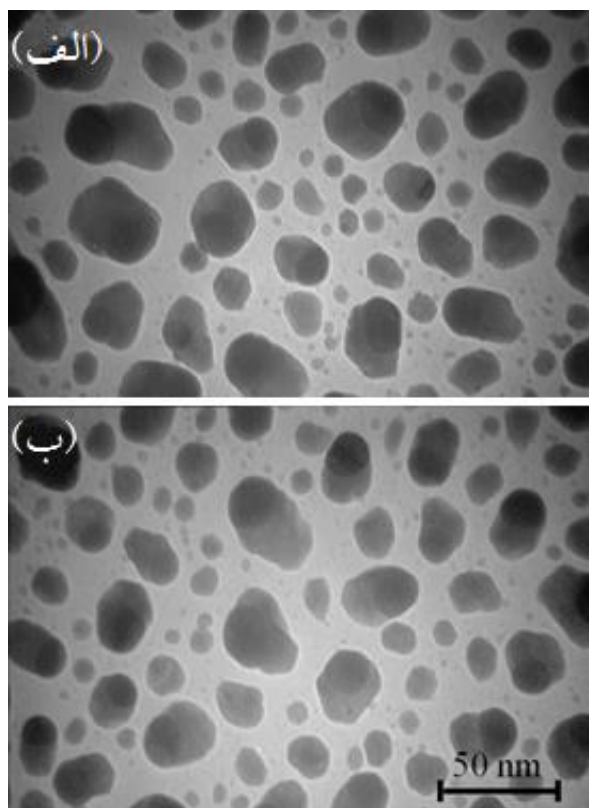
الگوی پراش بورنیت پایین نیز به صورت خطوط عمودی شکل نشان داده شده است. پس از آسیاب کاری پودرها دارای ساختار بورنیت مکعبی دما بالا هستند (شماره کارت ۱۳۰۴-۰۰۲)، و پس از آنیل و پرس، طیف حاصل از نمونه‌های دیسکی شکل منطبق با بورنیت اورتورومبیک (کارت شماره ۰۴۲-۰۵۸۶) است. تفاوت

مشاهده می‌شود که ذرات تقریباً کروی شکل با اندازه‌ای در حدود ۵ تا ۴۰ نانومتر بعد از ۳ ساعت آسیاب کاری بدست آمده است. علاوه بر این، مشاهده می‌شود که دوپ کردن تاثیر چندانی بر روی ریزساختار نمونه‌ها ندارد. لذا، تصاویر TEM دیگر نمونه‌ها در اینجا نشان داده نشده است. شکل (۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست نمونه‌های پرس شده را نشان می‌دهد. نانوذرات به هم چسبیده با فصل مشترک واضح مشخصه مورفولوژیکی تمام نمونه‌های دوپ شده و دوپ نشده است. اندازه این نانوذرات برای تمام نمونه‌ها در محدوده ۳۰ تا ۵۰ نانومتر است که اندکی بزرگتر از اندازه ذرات نانوپودرها (شکل ۳) است. به نظر می‌رسد آئیل و پرس داغ منجر به رشد اندک نانوذرات شده است. با این وجود، با توجه به اندازه دانه‌ی نمونه‌های پرس شده، می‌توان نتیجه گرفت که تنها رشد اندکی در حین آئیل و پرس داغ رخ داده است و طبیعت نانوساختار نمونه‌ها به خوبی حفظ شده است. حفظ ساختار نانو در حین آئیل و پرس داغ یک مشخصه کلیدی برای کاهش هدایت حرارتی و لذا بهبود خواص ترموالکتریک نمونه‌ها است. گزارش شده است که مشخصات ریزساختاری با اندازه‌ای کمتر از ۱ میکرون می‌تواند انتشار فنون‌های فرکانس بالا را مختل و لذا هدایت حرارتی شبکه را کاهش دهد [۲۲]. بنابراین، می‌توان انتظار داشت که نانوساختارهای بدست آمده باعث کاهش بیشتر هدایت حرارتی بورنیت و لذا بهبود ZT شود. آنالیز عنصری بر روی نمونه‌های پرس شده انجام و نتایج در جدول (۱) نشان داده شده است. ترکیب شیمیایی نمونه‌ها از نتایج EDX تعیین شد و ملاحظه می‌شود که تطابق خوبی با ترکیب شیمیایی اسمی دارد. وجود کبالت و روی نیز در تمام نمونه‌های دوپ شده اثبات شد. در ترکیب شیمیایی تمام نمونه‌ها انحراف از ترکیب استوکیومتری به صورت غنی بودن گوگرد و آهن و کمبود مس مشاهده می‌شود. ترکیب شیمیایی کلی نمونه‌ها نشان می‌دهد که تلفات عناصر در حین سنتر و پرس نمونه‌ها حداقل بوده است.

نمی‌شود. نمونه‌های برای $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ ، تا حد دوپ کمتر از $x = 0.06$ ، اثری از فاز ثانویه دیده نشد. برای حد دوپ کردن $x = 0.06$ پیک مربوط به Co_3S_4 (شماره کارت ۰۴۲-۱۴۴۸) قابل شناسایی است. این پیک با یک پیکان در شکل (۲) نشان داده شده است. در پژوهش قبل ما، حد حلالیتی برابر با $x = 0.08$ برای کبالت در $\text{Cu}_{5-x}\text{Co}_x\text{FeS}_4$ به دست آمد [۱۶]. در اینجا، نتایج نشان می‌دهد که کبالت می‌تواند تا حد $x = 0.04$ در $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ (همراه با روی) حل شود.

۳-۲- بررسی ریزساختاری نمونه‌ها

با توجه به طبیعت فرآیند آسیاب کاری، یک مورفولوژی تقریباً کروی نامنظم برای تمام پودرها بدست آمد. تصویر TEM نانو پودرهای $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ برای $x = 0.02$ و $x = 0.06$ در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل (۳): تصویر TEM نانو پودرهای $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ بعد از ۳ ساعت آسیاب کاری برای: (الف) $x = 0.06$ و (ب) $x = 0.02$

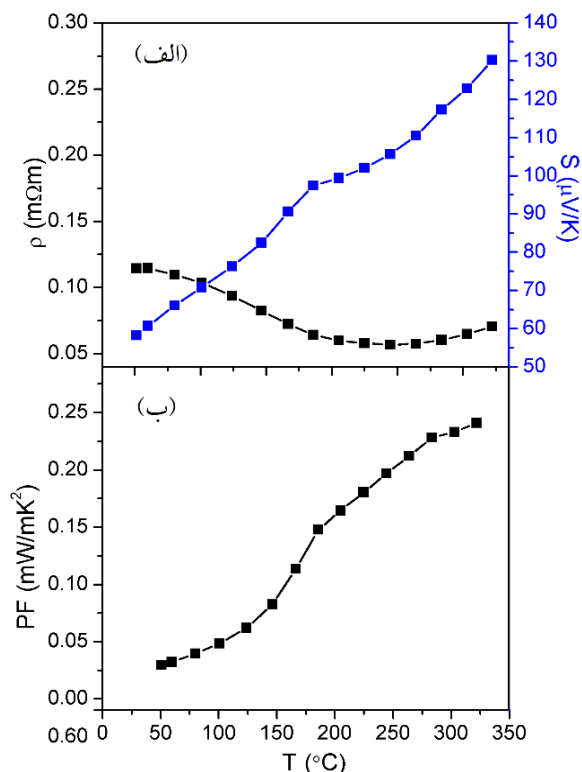
جدول (۱): ترکیب شیمیایی بدست آمده از نتایج EDX

Cu _{5-2x} Zn _x Co _x FeS ₄	
x	EDS composition
0	Cu _{4.90} Fe _{1.02} S _{4.08}
0.02	Cu _{4.87} Zn _{0.02} Co _{0.018} Fe _{1.04} S _{4.05}
0.04	Cu _{4.8} Zn _{0.037} Co _{0.041} Fe _{1.03} S _{4.05}
0.06	Cu _{4.80} Zn _{0.058} Co _{0.061} Fe _{1.04} S _{4.04}

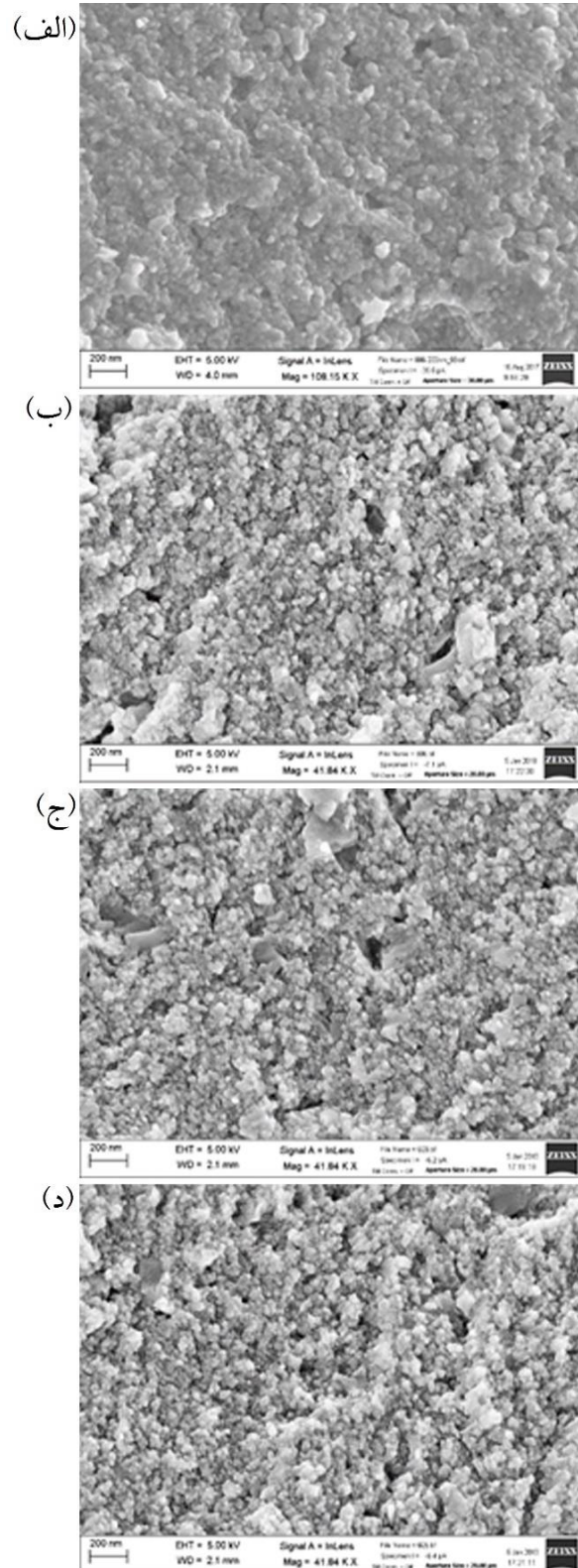
۳-۳- خواص ترموالکتریکی

۳-۳-۱- خواص انتقالی

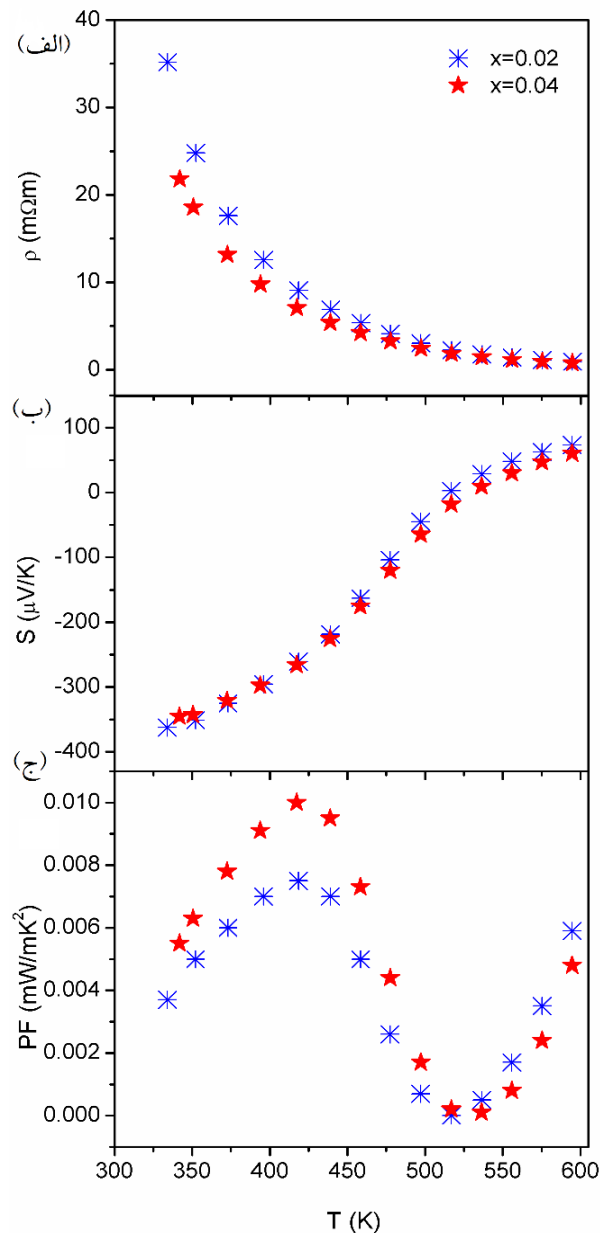
خواص انتقالی نمونه Cu₅FeS₄ به عنوان تابعی از دما در شکل ۵ نشان داده شده است. شکل (۵-الف) وابستگی مقاومت الکتریکی به دما را نشان می‌دهد. مقاومت الکتریکی Cu₅FeS₄ در دمای محیط ۰/۱۱۴۴ mΩm است و به طور پیوسته تا دمای ۵۹۰ درجه کلوین به ۰/۰۷۴۵ mΩm کاهش می‌یابد. این مقادیر نزدیک به مقاومت حرارتی گزارش شده برای این ماده توسط گوبلمتو [۱۵] و زانگ [۲۳] است.



شکل (۵): (الف): مقاومت الکتریکی و ضریب سبیک و (ب): ضریب توان (PF)، برای بورنیت Cu₅FeS₄



شکل (۴): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست نمونه‌های Cu_{5-2x}Zn_xCo_xFeS₄ برای: (الف): $x = 0$; (ب): $x = 0.02$; (ج): $x = 0.04$ و (د): $x = 0.06$



شکل (۶): (الف): مقاومت الکتریکی، (ب): ضرایب سیبک و (ج): ضریب توان، برای نمونه‌های $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ در محدوده $0.02 \leq x \leq 0.04$

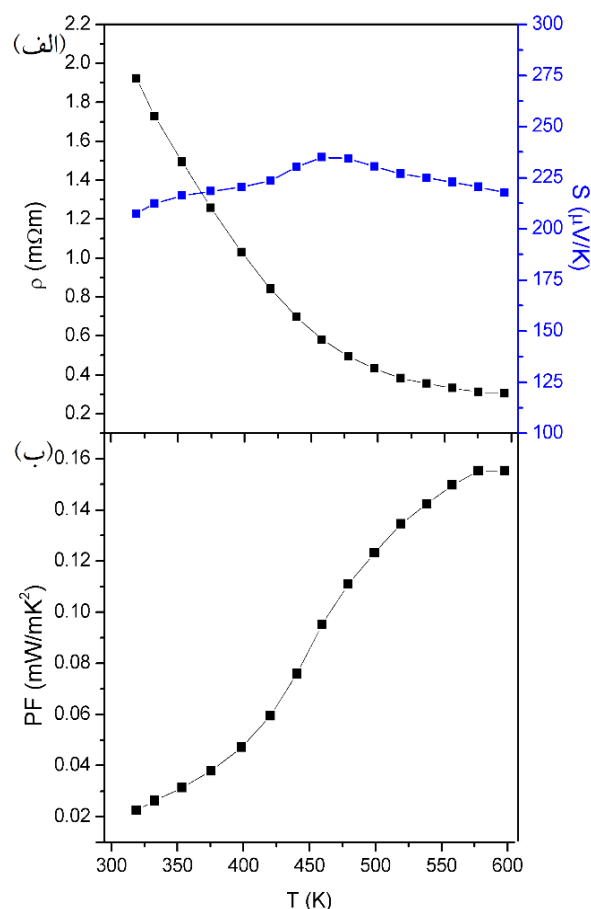
همان طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود برای مقادیر بالاتر جایگزینی ($x = 0.06$)، ضرایب سیبک دوباره رفتار هدایت نوع-p از خود نشان می‌دهد (شکل ۷-الف). هیچ توضیح روشنی برای مشا این انتقال هدایت از نوع-n به نوع-p وجود ندارد. با این وجود، در سطح جایگزینی $x = 0.06$ پیک‌های مربوط به فاز لینییت

ضریب سیبک بورنیت نیز یک رفتار نوع-p از خود نشان می‌دهد. یک تغییر غیر معمول در رفتار سیبک در دمای نزدیک ۴۳۰ K مشاهده می‌شود که متناظر با تغییر استحاله بورنیت اورتورومبیک پایین به بورنیت مکعبی میانی است [۲۴]. بیشترین ضریب سیبک در دمای ۵۹۰ K برابر با $136 \mu\text{V/K}$ بدست آمد. بیشترین مقدار ضریب توان نیز برابر با $0.25 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ بدست آمد.

شکل (۶) خواص انتقالی نمونه‌های $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ برای $x = 0.02$ و $x = 0.04$ را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود مقاومت الکتریکی نمونه‌های دوپ شده با کبالت و روی تا حد بسیار زیادی افزایش می‌یابد (شکل ۶-الف). علاوه بر این، نمونه‌های دوپ شده بر خلاف نمونه دوپ نشده هدایت نوع-n نشان می‌دهد. این رفتار نیمه‌هادی نوع-n از دمای محیط تا دمای ۵۲۵ K پایدار است. در بالاتر از این دما، رفتار ماده دوباره به نوع-p تغییر می‌کند. بنابراین، جایگزین کردن یون Cu^+ در شبکه بلوری بورنیت با دو یون ظرفیت بالاتر Zn^{2+} و Co^{2+} مکانیزم رسانایی حاکم را از نوع ذاتی به نوع خارجی ضعیف نوع-n با هدایت الکتریکی متوسط تغییر می‌دهد. در واقع، جایگزین کردن هم زمان دو یون Zn^{2+} و Co^{2+} باعث افزودن الکترون به نوار ظرفیت بورنیت و بالا بردن سطح انرژی فرمی و تغییر رفتار ماده نیمه‌هادی به نوع-n می‌شود. با این وجود، در دماهای بالاتر از ۵۲۵ K، تعداد حامل‌هایی که توسط حرارت در طول نوار شکاف فعال می‌شوند، بر تعداد حامل‌هایی که توسط ناخالصی‌ها (Co^{2+} و Zn^{2+}) فعال می‌شوند غلبه کرده و هدایت ذاتی نوع-p دوباره غالب می‌شود. این پدیده می‌تواند به دلیل موبیلیته بیشتر حفره‌ها نسبت به الکترون در این ماده باشد. تغییر در نوع هدایت در اثر دوپ کردن برای مواد دیگری از جمله Cu_2O دوپ شده با ایندیوم [۲۵] و InN دوپ شده با منیزیم [۲۶] نیز گزارش شده است. مقادیر ضریب سیبک برای نمونه $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ در دمای محیط بسیار بزرگ بود، اما مقاومت الکتریکی نمونه‌ها نیز بسیار بالا بود (حدود $20 \text{ m}\Omega\text{m}$ در دمای ۳۵۰ K) که منجر به مقادیر ضریب توان کم شد (بیشترین PF برابر با $0.1 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ در دمای ۴۲۵ K بود).

می‌کند و در پراکنده کردن فنون‌ها سهیم است [۲۷]. از طرف دیگر، ویژگی‌های ریزساختاری در مقیاس نانو می‌تواند جهت کاهش هدایت حرارتی در اثر تفرق فنون‌ها در مرزخانه‌ها، فازهای ثانویه و غیره مورد استفاده قرار گیرد. پارامترهای دیگری مانند درجه بی‌نظمی و پیچیدگی ساختار کریستالی نیز نقش اساسی در کاهش هدایت حرارتی دارد [۹]. در مورد بورنیت، توزیع کاملاً نامنظم کاتیون‌های Cu / Fe و تهی‌جای‌ها در فاز مکعبی بالا، یا سلول واحد پیچیده و بزرگ بورنیت پایین که شامل ۱۶ اتم آهن، ۸۰ اتم مس، ۳۲ تهی‌جای و ۶۴ اتم گوگرد است، عامل غالب در تخریب انتقال فنون‌ها و کاهش هدایت حرارتی شبکه است. از طرفی، افزایش مقاومت الکتریکی نیز منجر به کاهش هدایت حرارتی الکترونی می‌شود. هدایت حرارتی الکترونی، هدایت حرارتی شبکه و هدایت حرارتی کل نمونه‌ها به عنوان تابعی از دما در شکل (۸) نشان داده شده است. تمام نمونه‌ها هدایت حرارتی بسیار پایینی دارند. به علاوه، هدایت حرارتی نمونه‌های دوپ شده با کبالت و روی در تمام رنج دمایی کمتر از بورنیت دوپ نشده است. هدایت حرارتی نمونه‌ها در دمای محیط از 0.46 W/mK برای بورنیت دوپ نشده تا حدود 0.28 W/mK برای نمونه‌های دوپ شده کاهش یافت. این کاهش هدایت الکتریکی می‌تواند به دلیل نوسانات کرنشی و جرمی ناشی از دوپ کردن هم زمان دو عنصر کبالت و روی باشد. ملاحظه می‌شود هدایت حرارتی الکترونی نمونه‌های دوپ شده بسیار کمتر از نمونه بورنیت خالص است. این به دلیل افزایش مقاومت الکتریکی نمونه‌های دوپ شده است (همان طور که در شکل‌های (۷ و ۸) مشاهده می‌شود). هدایت حرارتی شبکه نمونه‌های دوپ شده اندکی کاهش می‌یابد. می‌توان نتیجه گرفت که کاهش هدایت حرارتی بورنیت در اثر دوپ کردن، بیشتر ناشی از کاهش هدایت حرارتی الکترونی است تا کاهش هدایت حرارتی شبکه. قبلاً گزارش شده بود که طبیعت نامنظم و سلول واحد پیچیده بورنیت عامل اصلی کم بودن هدایت حرارتی این ماده است، در اینجا نیز دیدیم که دوپ کردن می‌تواند هدایت حرارتی را تا حد بیشتری کاهش دهد.

(Co_3S_4) در نتایج XRD (شکل ۲-ب) مشاهده شد. در حالی که هیچ نتایجی در رابطه با خواص انتقالی فاز Co_3S_4 وجود ندارد، لذا این تغییر هدایت از نوع-n به نوع-p به رسوب‌گذاری این فاز ارتباط داده می‌شود. بیشترین مقدار ضریب سیبک نوع-p برای این نمونه بدست آمد. بنابراین، یک محدوده کاری $0.02 \leq x \leq 0.04$ می‌توان تعریف کرد که در آن فاز خالص بورنیت $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ با تعویض برگشت پذیر رسانایی بین نوع-n و p قابل دستیابی است.

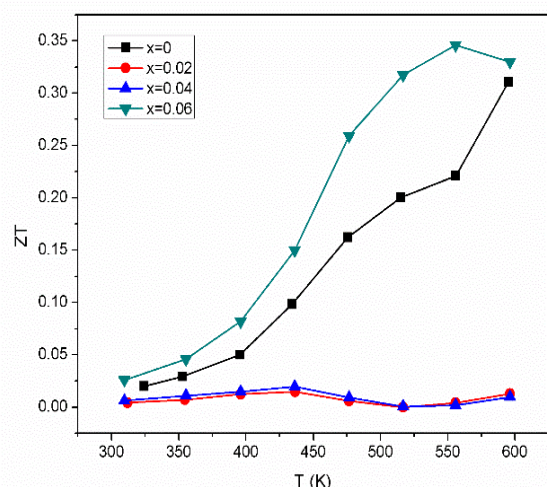


شکل (۷): (الف): مقاومت الکتریکی و ضریب سیبک و (ب): ضریب توان برای نمونه $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ ($x = 0.06$)

۲-۳-۳- هدایت حرارتی

دوپ کردن نه تنها خواص انتقالی مواد ترموالکتریک را تحت تاثیر قرار می‌دهد، بلکه به عنوان منبعی از عیوب نقطه‌ای عمل

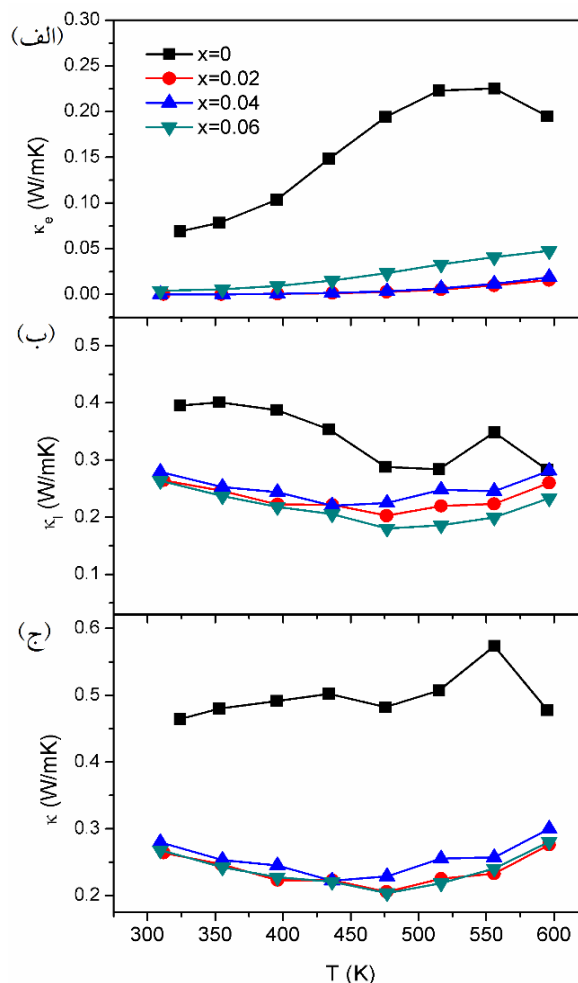
در یک رنج دمایی مقدار ZT تا حد بسیار زیادی کاهش می‌یابد
 $[ZT=(PF/\lambda T)T]$ برای نمونه دوپ شده با $x=0.06$ مقدار ZT تا
 ۰/۳۵ افزایش یافته است.



شکل (۹): بازده ترموالکتریک ZT نمونه‌های $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ به عنوان تابعی از دما

۴- نتیجه گیری

با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی، نانوذرات بورنیت دوپ شده با کبالت و روی ($\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ و $0.02 \leq x \leq 0.06$) سنتز شد و سپس توسط پرس داغ به نمونه‌های دیسکی شکل نانو ساختار تبدیل شد. نتایج XRD نشان داد روی و کبالت می‌توانند به طور هم زمان تا حد $x = 0.04$ در ساختار نمونه‌های $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ حل شوند. اندازه‌گیری خواص انتقالی نمونه‌ها دو رفتار متفاوت نشان داد. در محدوده دوپ کردن $0.02 \leq x \leq 0.04$ ماده رسانایی نوع-n نشان داد و برای $x = 0.06$ دوباره رسانایی نوع-p حاکم شد. هدایت حرارتی نمونه‌های دوپ شده نسبت به نمونه دوپ نشده تا حد بسیار زیادی کاهش یافت که ناشی از نوسانات جرمی و کرنشی حاصل از جایگزینی دو عنصر کبالت و روی برای مس بود. بیشترین مقدار ZT برابر با ۰/۳۵ برای نمونه دوپ شده با $x = 0.06$ بدست آمد.



شکل (۸): (الف): هدایت حرارتی الکترونی، (ب): هدایت حرارتی شبکه و (ج): هدایت حرارتی کل، نمونه‌های $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ به عنوان تابعی از دما

۳-۳-۳- بازده ترموالکتریک (ZT)

بازده ترموالکتریک ZT به عنوان تابعی از دما در شکل ۹ نشان داده شده است. یک ZT حدود ۰/۳ برای نمونه دوپ نشده بدست آمد. به دلیل رفتار الکترونیکی متفاوت نمونه و مقادیر مختلف، نمونه‌های دوپ شده رفتار متفاوتی از خود نشان دادند. دوپ کردن در محدوده $0.02 \leq x \leq 0.04$ باعث کاهش شدید ZT شده است. این کاهش در ZT به دلیل تغییر نوع رسانایی نمونه‌ها از نوع-n به نوع-p در حین اندازه‌گیری و مقادیر بسیار کوچک PF بوده است. چون این انتقال با کاهش مقدار ضریب سیبک از مقادیر منفی به مثبت همراه است (و لذا صفر شدن ضریب سیبک

thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites”, *Advanced Energy Materials*, Vol. 3, pp. 342–348, 2013.

[10] X. Lu, “Thermoelectric properties of natural mineral based tetrahedrite compounds”, In *Department of Physics & Astronomy, Michigan State University: ProQuest LLC*. pp. 158, 2014.

[11] P. Qiu, “Sulfide bornite thermoelectric material: a natural mineral with ultralow thermal conductivity”, *Energy & Environmental Science*, Vol. 7, pp. 4000-4006, 2014.

[12] Y. He, T. Day & T. Zhang, “High Thermoelectric Performance in Non-Toxic Earth-Abundant Copper Sulfide”, *Advanced Materials*, Vol. 26, pp. 3974-3978, 2014.

[13] B. A. Grguric & A. Putnis, “Compositional controls on phase-transition temperatures in bornite; a differential scanning calorimetry study”, *The Canadian Mineralogist*, Vol. 36, pp. 215-227, 1998.

[14] G. Guélou, A. V. Powell & P. Vaquero, “Ball milling as an effective route for the preparation of doped bornite: synthesis, stability and thermoelectric properties”, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 3, pp. 10624-10629, 2015.

[15] V. Pavan Kumar, T. Barbier, P. Lemoine, B. Raveau, V. Nassif & E. Guilmeau, “Crucial role of selenium for sulphur substitution in the structural transitions and thermoelectric properties of Cu_5FeS_4 bornite”, *Dalton Transactions*, Vol. 46, pp. 2174-2183, 2017.

[16] A. Ostovari Moghaddama, A. Shokuhfar & A. Cabot, “Thermoelectric properties of nanostructured bornite $\text{Cu}_{5-x}\text{Co}_x\text{FeS}_4$ synthesized by high energy ball milling”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 750, pp. 1–7, 2018.

[17] N. Morimoto & G. Kullerud, “Polymorphism in bornite”, *American Mineralogist*, Vol. 46, pp. 1270-1282, 1961.

[18] B. A. Grguric, A. Putnis & R. J. Harrison, “An investigation of the phase transitions in bornite (Cu_5FeS_4) using neutron diffraction and differential scanning calorimetry”, *American Mineralogist*, Vol. 83, pp. 1231–1239, 1998.

۵-مراجع

[1] R. Ahmed, N. S Masuri, B. U. Haq, A. Shaari, S. A. Faifi, F. K. Butt, M. N. Muhamad, M. Ahmed & S. A. Tahir, “Investigations of electronic and thermoelectric properties of half-Heusler alloys XMgN ($X = \text{Li, Na, K}$) by first-principles calculations”, *Materials and Design*, Vol. 136, pp. 196-203, 2017.

[2] A. Zolriasatein, X. Yan, E. Bauer, P. Rogl, A. Shokuhfar & S. Paschen, “Influence of PCA on thermoelectric properties and hardness of nanostructured Ba–Cu–Si clathrates”, *Materials and Design*, Vol. 87, pp. 883-890, 2015.

[3] S. Ortega, M. Ibáñez, Y. Liu, Y. Zhang, M. V. Kovalenko, D. Cadavid & A. Cabot, “Bottom-up engineering of thermoelectric nanomaterials and devices from solution-processed nanoparticle building blocks”, *Chemical Society Reviews*, Vol. 46, pp. 3510-3528, 2017.

[4] H. Wang, J. F. Li, M. Zou & T. Sui, “Synthesis and transport property of AgSbTe_2 as a promising thermoelectric compound”, *Applied Physics Letters*, Vol. 93, pp. 202106, 2008.

[5] R. Chetty, A. Bali & R. C. Mallik, “Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview”, *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 3 pp. 12364-12378, 2015.

[6] G. J. Snyder & E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials”, *Nature Materials*, Vol. 7, pp. 105-114, 2008.

[7] D. James, X. Lu, A. C. Nguyen, D. Morelli & S. L. Brock, “design of lead telluride based thermoelectric materials through incorporation of lead sulfide inclusions or ligand stripping of nanosized building blocks”, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 119, pp. 4635–4644, 2015.

[8] Y. Zhang, X. Jia, H. Sun, B. Sun, B. Liu, H. Liu, L. Kong & H. Ma, “Suppressing adverse intrinsic conduction of Bi_2Te_3 thermoelectric bulks by Sb and Cu co-substitutions via HPHT synthesis”, *RSC Advances*, Vol. 6, pp. 7378-7383, 2016.

[9] X. Lu, D.T. Morelli, Y. Xia, F. Zhou, V. Ozolins, H. Chi, X. Zhou & C. Uher, “High performance

MgAgSb", *Acta Materialia*, Vol. 128, pp. 227-234, 2017.

[۲۸] ص. عباسی، س. م. زبرجد، ح. نوعی باغبان و ع. یوسفی، "تاثیر میزان نانوذرات بر روی پایداری و هدایت حرارتی نانوسیال حاوی نانولوله‌های کربنی آرایش یافته با نانوذرات TiO_2 "، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۸، شماره ۲، صفحه ۸-۱، ۱۳۹۳.

[۲۹] ص. عباسی و ف. نوری وطن، "سنتز و مشخصه یابی نانومیله های نقره و مس و بررسی هدایت حرارتی نانوسیال حاوی نانومیله‌های سنتز شده"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۱۰، شماره ۴، صفحه ۱۰۱-۱۰۸، ۱۳۹۵.

۶- پی نوشت

- [1] figure of merit
- [2] Seebeck coefficient
- [3] Power factor
- [4] Pisarenko

[19] Y. Ding, D. R. Veblen & C. T. Prewitt, "High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) study of the 4a and 6a superstructure of bornite Cu_5FeS_4 ", *American Mineralogist*, Vol. 90, pp. 1256-1264, 2005.

[20] Y. Kanazawa, K. Koto & N. Morimoto, "Bornite (Cu_5FeS_4): stability and crystal structure of the intermediate form", *The Canadian Mineralogist*, Vol. 16, pp. 397-404, 1978.

[21] K. Koto & N. Morimoto, "Superstructure investigation of bornite, Cu_5FeS_4 , by the modified partial patterson function", *Acta Crystallographica*, Vol. 31, pp. 2268-2273, 1975.

[22] R. Chetty, A. Bali, M. H. Naik, G. Rogl, P. Rogl, M. Jain, S. Suwas & R. C. Mallik, "Thermoelectric properties of Co substituted synthetic tetrahedrite", *Acta Materialia*, Vol. 100, pp. 266-274, 2015.

[23] A. Zhang, X. Shen, Z. Zhang, X. Lu, W. Yao, J. Dai, D. Xie, L. Guo, G. Wang & X. Zhou, "Large-scale colloidal synthesis of Cu_5FeS_4 compounds and their application in thermoelectrics", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 5, pp. 301-308, 2017.

[24] A. Ostovari Moghaddama, A. Shokuhfar, A. Cabot & A. Zolriasatein, "Synthesis of bornite Cu_5FeS_4 nanoparticles via high energy ball milling: Photocatalytic and thermoelectric properties", *Powder Technology*, Vol. 333, pp. 160-166, 2018.

[25] X. Cai, X. Q. Su, F. Ye, H. Wang, X. Q. Tian, D. P. Zhang, P. Fan, J. T. Luo, Z. H. Zheng, G. X. Liang & V. A. L. Roy, "The n-type conduction of indium-doped Cu_2O thin films fabricated by direct current magnetron co-sputtering", Citation: *Applied Physics Letters*, Vol. 107, pp. 083901, 2015.

[26] L. Guo, X. Q. Wang, X. T. Zheng, X. L. Yang, F. J. Xu, N. Tang, L. W. Lu, W. K. Ge, B. Shen, L. H. Dmowski & T. Suski, "Revealing of the transition from n- to p-type conduction of InN:Mg by photoconductivity effect measurement", *Scientific Reports*, Vol. 4, pp. 4371, 2014.

[27] Z. Liu, Y. Zhang, J. Mao, W. Gao, Y. Wang, J. Shuai, W. Cai, J. Sui & Z. Ren, "The microscopic origin of low thermal conductivity for enhanced thermoelectric performance of Yb doped

Synthesis of nanostructured bornite by mechanical alloying and investigate the effect of co-doping Zn and Co on its thermoelectric properties

Ahmad Ostovari Moghaddam^{1,*}, Ali Shokuhfar²

1- PhD Student, Faculty of Materials Science and Engineering, Khaje Nasir University of Technology, Tehran, Iran

2- Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Khaje Nasir University of Technology, Tehran, Iran

*Corresponding Author: aostovari@mail.kntu.ac.ir

Abstract

To improve current solid state thermoelectric devices, high performance materials based on safe and abundant elements is required. Here, the thermoelectric properties of $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ ($0 \leq x \leq 0.06$) nanostructured samples were investigated. First, $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$ nanoparticles were synthesized by high energy ball milling and then consolidated into pellets by hot pressing. X-ray diffraction (XRD) analysis was employed for structural study, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were used for microstructural analysis, and the thermoelectric properties were evaluated by electrical conductivity and thermal conductivity measurements. XRD data revealed that the crystal structure of the materials to be consistent with a pure bornite phase up to $x = 0.04$ for $\text{Cu}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Co}_x\text{FeS}_4$. The power factor of un-substituted sample was $0.25 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ which decrease after Co and Zn substitution. Concurrent substituting of Co and Zn for Cu in the range of $0.02 \leq x \leq 0.04$ changed the p-type conduction of bornite to n-type at room temperature and up to 527 K. Extremely low thermal conductivities of $k < 0.30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ were obtained for all double substituted samples as a results of the significant mass and strain field fluctuations and the nanostructured nature of the samples. The highest ZT value of 0.35 was attained for $x = 0.06$.

Keywords: Bornite, Nanostructure, Doping, Mechanical Alloying, Thermoelectric Properties.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Ahmad Ostovari Moghaddam, Ali Shokuhfar, Synthesis of nanostructured bornite by mechanical alloying and investigate the effect of co-doping Zn and Co on its thermoelectric properties, *New Process in Material Engineering*, 2019, 13(4), 83-94.