



# دانشگاه تربیت معلم سبزوار

دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته فیزیک گرایش حالت جامد

## بررسی خواص الکترونیکی، اپتیکی و ترموالکتریکی $\text{CoSb}_3$ و ترکیبات وابسته به آن

استاد راهنما:

دکتر حسین اصغر رهنمای علی آباد

استاد مشاور:

دکتر جواد باعدی

واژه‌ها حقیرتر از آنند که ستایش چون تویی کنند.

ای نیاز همیشگی من،

قدم در مسیری نهادم که جز تویی، قادر به راهنمایی من نیست، مرا آنی به خود وامگذار.

\*\*\*

تشکر خالصانه‌ام نثار استاد راهنمای ارجمندم، **جناب آقای دکتر رهنما**، به پاس تمام درس‌هایی که سخاوتمندانه و دلسوزانه به من آموختند و برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند. امید آنکه بخشاینده‌ی همیشه مهربان یک یک لحظه‌های زندگی‌شان را سرشار از امید و آرامش نموده و برترین موهبت‌ها را همراه ایشان گرداند.

از استاد گرانقدر، **جناب آقای دکتر باعدی** که مشاوره پایان‌نامه اینجانب را بر عهده گرفتند و مرا از دانسته‌های علمی و تجربیات عملی خود بهره‌مند ساختند، کمال تشکر را دارم و سلامتی و توفیق روز افزون ایشان را از خدای مهربان طلب می‌کنم.

تشکر و قدردانی دارم از **جناب آقای دکتر آزادگان**، نماینده محترم تحصیلات تکمیلی، که در جلسه دفاع اینجانب شرکت کردند. از ایزد منان، سعادت ایشان را خواستارم.

از اساتید محترم، **جناب آقای دکتر قربانی** و **جناب آقای دکتر رحمانی** که زحمت مطالعه، تصحیح و داوری این پایان‌نامه را عهده دار بوده‌اند، نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

از بهترین‌های زندگی‌ام، پدر و مادرم، همسر عزیزم و خانواده محترم ایشان، که در تمامی لحظات زندگی حامی و پشتیبان من، و با راهنمایی‌هایشان چراغ راهم بودند و هستند، با تمام وجود تشکر می‌کنم. امید آن‌که روزی بتوانم ذره‌ای از زحماتشان را جبران کنم.

سپاس و تشکر فراوان از **جناب آقای دارینی** و **سرکار خانم رحمتی** که همواره مورد لطف و محبتشان بودم و در تمامی مراحل انجام پروژه و ارایه‌ی این پایان‌نامه همراه بودند. از درگاه خالق قادر، موفقیت روزافزونشان را خواهانم.

در نهایت از تمامی کسانی که صمیمانه در کنار من بودند، هر یک به نحوی در به ثمر رساندن این کار مرا یاری کردند و حضورشان مایه‌ی آرامش و دلگرمی من بود، بسیار ممنون و سپاس گزارم.

تقدیم به عزیزترین های زندگی ام:

همسر بزرگوارم،

غایت عشق و تجلی صبر

پدر و مادر مهربانم،

آسمانی ترین فرشته های عزم

و

استاد راهنمای ارجمندم، جناب آقای دکتر بهمن

به پاس یاری و محبتشان

## فهرست مطالب:

### فصل اول: مواد ترموالکتریک و خواص الکترونیکی و اپتیکی

۱-۱	مقدمه.....	۱
۲-۱	ترموالکتریک و اثرات آن.....	۲
۱-۲-۱	اثر سی-بک.....	۲
۲-۲-۱	اثر پلتیر.....	۴
۳-۲-۱	اثر تامسون.....	۵
۳-۱	کارایی مواد ترموالکتریک.....	۶
۴-۱	مواد ترموالکتریک.....	۸
۵-۱	استفاده از تکنولوژی نانو در مواد ترموالکتریک.....	۱۰
۶-۱	خواص الکترونیکی و اپتیکی اسکوترودیت‌ها.....	۱۲
۷-۱	سیستم‌های ترموالکتریک.....	۱۴
۴-۱	مزایای سیستم‌های ترموالکتریک.....	۱۵
۵-۱	کاربردهای ترموالکتریک.....	۱۶

### فصل دوم: روش‌های حل مسئله‌ی بس‌ذره‌ای

۱-۲	مقدمه.....	۱۸
۲-۲	سیستم‌های بس‌ذره‌ای.....	۱۸
۳-۲	تقریب بورن - اپن هایمر.....	۲۰
۴-۲	تقریب هارتری.....	۲۱
۵-۲	تقریب هارتری - فوک.....	۲۳
۶-۲	نظریه‌ی تابعی چگالی.....	۲۴
۱-۶-۲	نظریه‌ی توماس فرمی.....	۲۴
۲-۶-۲	نظریه‌ی کوهن - شم.....	۲۵
۷-۲	تقریب چگالی موضعی.....	۲۸

۲۸.....	۸-۲ تقریب شیب تعمیم یافته.....
۳۰.....	۹-۲ روش های حل معادلات کوهن - شم.....
۳۱.....	۱۰-۲ روش امواج تخت تقویت شده.....
۳۲.....	۱۱-۲ روش امواج تخت تقویت شده ی خطی.....

### فصل سوم: جزئیات انجام محاسبات خواص اپتیکی

۳۴.....	۱-۳ مقدمه.....
۳۴.....	۲-۳ توصیف انتشار امواج در بلور.....
۴۰.....	۳-۳ روش کلاسیکی اندرکنش نور و ماده.....
۴۱.....	۴-۳ محاسبه ی تابع دی الکتریک با استفاده از روش امواج تقویت شده ی خطی با پتانسیل کامل.....
۴۸.....	۵-۳ تبدیل های کرامرز-کرونیگ و ثابت های اپتیکی.....
۵۰.....	۶-۳ اتلاف انرژی ذرات سریع در جامد.....
۵۱.....	۷-۳ قاعده ی جمع قدرت نوسانگر.....
۵۲.....	۸-۳ بازتابش اپتیکی.....

### فصل چهارم: جزئیات انجام محاسبات ترموالکتریک

۵۴.....	۱-۴ مقدمه.....
۵۵.....	۲-۴ نظریه بولتزمن: معادلات نیمه کلاسیکی.....

### فصل پنجم: نتایج: خواص الکترونیکی $CoSb_3$ و ترکیبات وابسته به آن

۵۸.....	۱-۵ مقدمه.....
۵۹.....	۲-۵ روش انجام محاسبات.....
۵۹.....	۳-۵ بهینه سازی حجم.....
۶۱.....	۳-۵ چگالی های الکترونی.....
۶۴.....	۴-۵ ساختار نواری.....
۶۸.....	۵-۵ چگالی حالت ها.....

فصل ششم: نتایج: خواص اپتیکی  $\text{CoSb}_3$  و ترکیبات وابسته به آن

۷۶.....	۱-۶ مقدمه.....
۷۶.....	۲-۶ تابع دی الکتریک.....
۷۷.....	۳-۶ ضریب شکست.....
۸۰.....	۴-۶ ضریب جذب.....
۸۰.....	۵-۶ بازتابندگی.....
۸۲.....	۶-۶ طیف‌نمایی اتلاف انرژی الکترون (EELS).....
۸۳.....	۷-۶ قاعده جمع قدرت نوسانگر.....

فصل هفتم: نتایج: خواص ترموالکتریکی  $\text{CoSb}_3$  و ترکیبات وابسته به آن

۸۴.....	۱-۷ مقدمه.....
۸۴.....	۲-۷ چگالی حامل‌ها.....
۸۶.....	۳-۷ هدایت الکتریکی.....
۸۷.....	۴-۷ ضریب سی‌بک.....
۸۸.....	۵-۷ هدایت گرمایی.....
۹۱.....	نتیجه‌گیری.....
۹۲.....	مراجع.....

# فصل اول:

مواد تر مو الکتریک و خواص الکترونیکی و پستیکی

## ۱-۱ مقدمه

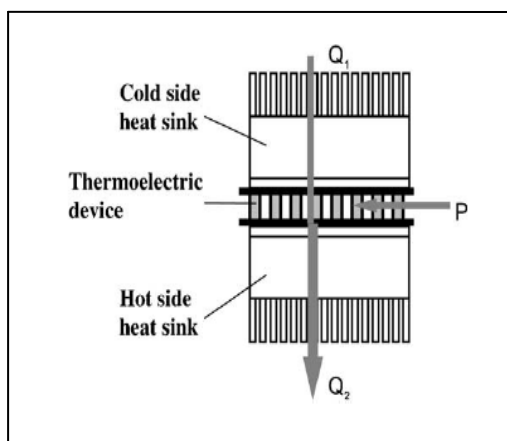
امروزه مواد ترموالکتریک مورد توجه زیادی قرار گرفته و رشد و توسعه‌ی آن‌ها در چند سال اخیر بسیار قابل ملاحظه بوده است. اکثر سیستم‌هایی که برق جهان را تولید می‌کنند، بازده حدود ۴۰٪ یا کمتر دارند. همچنین بیشترین اتلاف انرژی در کلیه‌ی سیستم‌های مصرف کننده و مبدل‌های انرژی به صورت اتلاف حرارتی است. گرمایش خانه و فرآیندهای صنعتی همگی گرمای اتلافی تولید می‌کنند. با توجه به افزایش قیمت حامل‌های انرژی در سطح جهان تبدیل هر مقدار از این اتلاف به انرژی مفید الکتریکی بسیار ارزشمند است. به عنوان مثال یکی از مشهورترین حرارت‌های ناخواسته حرارت اگزوز خودرو است که گروه زیادی از محققان در صنعت اتومبیل سعی در بهره‌برداری از این حرارت دارند. در یک خودرو حدود ۳۰٪ انرژی بنزین صرف چرخاندن چرخ‌ها شده و ۴۰٪ آن از اگزوز و ۳۰٪ برای خنک سازی موتور از بین می‌رود. این در حالی است که با افزایش کارایی مواد ترموالکتریک می‌توان این شرایط را تغییر و بازده ماشین را افزایش داد.

بنابراین یک نیاز ضروری به سیستم‌های ترموالکتریک وجود دارد که بتوان با دریافت انرژی گرمایی اتلافی و تبدیل آن به انرژی الکتریکی، بازده انرژی را افزایش داد [۱].

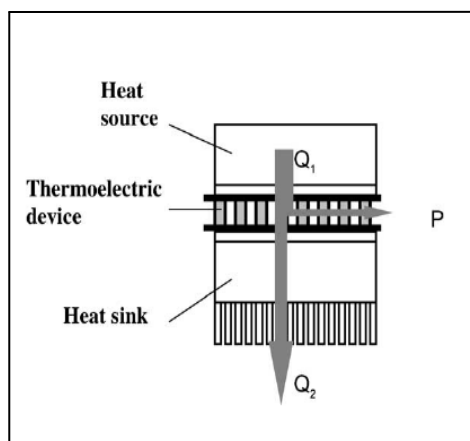


## ۲-۱ ترموالکتریک و اثرات آن

ترموالکتریک پدیده‌ای است که در آن اختلاف دما، جریان الکتریکی تولید می‌کند و یا برعکس. اثرات ترموالکتریک در تولید الکتریسته، اندازه‌گیری دما و سرد و گرم کردن اجسام کاربرد دارند (شکل ۱ و ۲). این پدیده شامل اثر سی‌بک<sup>۱</sup>، پلتیر<sup>۲</sup> و تامسون<sup>۳</sup> می‌باشد.



شکل (۲-۱): سردکننده‌ی ترموالکتریک.



شکل (۱-۱): ژنراتور ترموالکتریک.

### ۱-۲-۱ اثر سی‌بک

این اثر در سال ۱۸۲۱ توسط دانشمند آلمانی به نام توماس یوهان سی‌بک کشف شد. او دو میله از جنس مس و بیسموت را به هم متصل کرد و موازی با میله‌ها، عقربه‌ی مغناطیسی را قرار داد تا بتواند آزادانه حول محور قائمی بچرخد. هنگامی که یک محل اتصال را گرم کرد، در پی انحراف عقربه، او به وجود جریان الکتریکی در مدار پی برد. سی‌بک این آزمایش را با فلزات مختلف انجام داد و نتیجه گرفت که در یک مدار باز اختلاف دما باعث حرکت حامل‌های بار از جای گرم به جای سرد می‌شود.

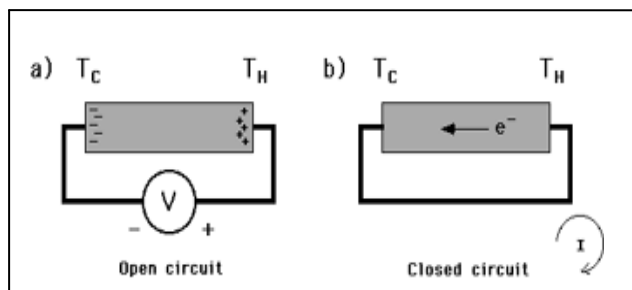
<sup>1</sup> Seebeck effect

<sup>2</sup> Peltier effect

<sup>3</sup> Thomson effect

به‌طور مشابه در یک مدار بسته متشکل از دو فلز غیرهمنام که محل اتصال آن‌ها در دو دمای متفاوت باشد، جریان الکتریکی به وجود می‌آید که ناشی از حرکت حامل‌های بار از قسمت گرم به طرف سرد ماده است (شکل ۱-۳) [۲].

ضریب سی‌بک یک ماده بزرگی ولتاژ ترموالکتریکی القایی آن در پاسخ به اختلاف دما در دو طرف ماده می‌باشد که به دمای ماده و ساختار کریستال بستگی دارد. ضریب سی‌بک را با  $\alpha$  و یا  $S$  نشان می‌دهند. اگر اختلاف دمای  $\Delta T$  در دو طرف ماده کوچک باشد، ضریب سی‌بک آن به صورت  $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$  است که  $\Delta V$  اختلاف ولتاژ ترموالکتریکی در دو انتهای ماده است [۳]. ضریب سی‌بک می‌تواند مثبت و یا منفی باشد. یعنی وقتی جهت جریان الکتریکی و گرمایی یکسان باشد، ضریب سی‌بک مثبت است و برعکس. همچنین علامت ضریب سی‌بک نشان‌دهنده‌ی نوع حاملان بار است بطوری که در نیمرسانای نوع  $n$  که حاملان بار الکترون‌ها هستند، ضریب سی‌بک منفی و در نیمرسانای نوع  $p$  که حفره‌ها حاملان بار می‌باشند، ضریب سی‌بک مثبت است.



شکل (۱-۳): تصویری از اثر سی‌بک.

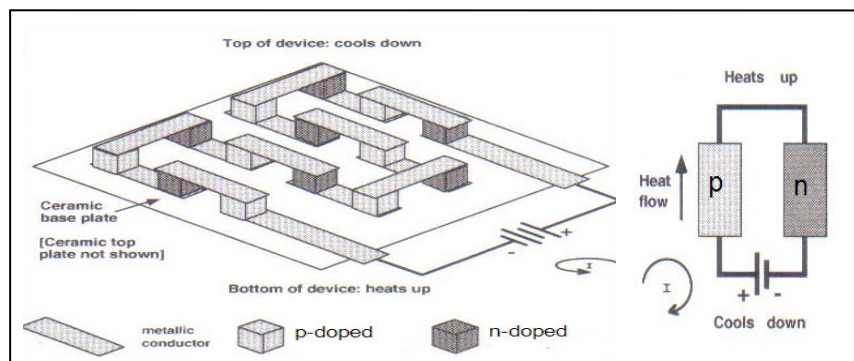
ضریب سی‌بک در ابرساناها صفر و در بیشتر فلزات کوچک است. اما در نیمرساناها ضریب سی‌بک بزرگ است، بطوری که ضریب سی‌بک یک نیمرسانای ترموالکتریک خوب کپه‌ای صدها  $\pm \frac{mV}{K}$  می‌باشد. برای اندازه‌گیری ضریب سی‌بک یک ماده آن را به ولت‌متری وصل می‌کنیم که جنس سیم‌های آن متفاوت با ماده‌ی مورد نظر باشد. بنابراین چیزی که ولت‌متر اندازه‌گیری می‌کند، اختلاف ضرایب سی‌بک ماده و سیم است و اگر سیم‌های ولت‌متر ابرسانا باشند، می‌توان ضریب سی‌بک مطلق ماده‌ی مورد نظر را اندازه گرفت. اثر سی‌بک برای اندازه‌گیری مستقیم اختلاف دما در ترموکوپل و ترموپیل نیز کاربرد دارد [۴].

### ۲-۲-۱ اثر پلتیر

در سال ۱۸۳۴ جین پلتیر دریافت که یک جریان الکتریکی، اختلاف دمایی در دو سر اتصال غیرهمنام فلزی ایجاد می‌کند. اثر پلتیر عکس اثر سی‌بک است. ضریب پلتیر را با  $\Pi$  نشان می‌دهند که بیان می‌کند چقدر گرما توسط واحد بار در ماده حمل می‌شود [۴].

شکل (۱-۴) نشان می‌دهد که چگونه گرما از یک سمت جذب و به طرف دیگر منتقل می‌شود.

وقتی که الکترون‌ها از نیمرسانای p به n می‌روند انرژی گرمایی جذب می‌کنند تا به تراز انرژی بالاتر



شکل (۱-۶): مدل سرماساز ترموالکتریک.

بروند، در نتیجه فلز سرد می شود و وقتی الکترون ها از n به p بروند انرژی از دست می دهند و اتصال گرم می شود. اتصال یک در میان نیم رسانای نوع p و n اختلاف دما را افزایش می دهد. این طرح کاربرد اثر پلتیر است و مدل سرماساز ترموالکتریک نامیده می شود [۲].

اگر میدان الکتریکی به یک نیم رسانا اعمال شود چگالی جریان  $J_q$  تولید می شود که:

$$j_{q=e} = n (-e) (-v_e) \quad (1-1)$$

n چگالی الکترون ها، e بار الکترون و  $v_e$  سرعت الکترون می باشد.

میزان انرژی منتقل شده توسط این چگالی جریان  $J_u$  است که:

$$j_u = n (\varepsilon - \varepsilon_f) (-v_e) \quad (2-1)$$

$$= - (\varepsilon - \varepsilon_f) / e \int_{-v_e}^{v_e} v \Pi_{q=e} = \quad (3-1)$$

ضرایب سی بک و پلتیر با رابطه کلونین به هم مربوط می شوند [۵].

$$\Pi = ST \quad (4-1)$$

### ۳-۲-۱ اثر تامسون

این اثر توسط ویلیام تامسون در سال ۱۸۵۴ کشف شد. وقتی در یک رسانایی که دو طرف آن در یک اختلاف دمایی می باشد، جریان الکتریکی جاری باشد گرمایی متناسب با جریان و گرادیان دمایی ایجاد می شود.

$$\frac{dQ}{dx} = \tau I \frac{dT}{dx} \quad (5-1)$$

ضریب تامسون است و ارتباط آن با ضریب سی بک طبق رابطه کلونین به صورت زیر است:

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (6-1)$$

### ۳-۱ کارایی مواد ترموالکتریک<sup>۱</sup>

کارایی مواد ترموالکتریک با استفاده از رابطه‌ی زیر تعیین می‌گردد.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (7-1)$$

که  $S$  ضریب سی‌بک،  $\sigma$  هدایت الکتریکی (واحد آن  $\text{A V}^{-1} \text{m}^{-1} = \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ )،  $T$  دما و  $\kappa$  هدایت گرمایی (واحد آن  $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$ ) است. برای داشتن یک ماده ترموالکتریک با کارایی بالا باید هدایت الکتریکی و ضریب سی‌بک ماده بزرگ و هدایت گرمایی آن کوچک باشد. ضریب سی‌بک طبق رابطه‌ی زیر با چگالی حامل‌ها و جرم موثر ارتباط دارد [۶]:

$$S = 8\pi^2 k_B^2 \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (8-1)$$

$$\sigma = ne\mu \quad (9-1)$$

در این روابط  $n$  چگالی حامل‌ها و  $m^*$  جرم موثر و  $\mu$  تحرک پذیری حامل‌ها می‌باشد.

با کاهش چگالی حامل‌ها ضریب سی‌بک افزایش می‌یابد. اما بر طبق رابطه‌ی (۹-۱) کاهش چگالی حامل‌ها رسانندگی الکتریکی را کاهش می‌دهد. که شکل (۷-۱) بیانگر همین موضوع است. بیشینه  $ZT$  در چگالی حامل‌های  $10^{19}$ – $10^{20}$  بار در هر سانتی‌متر مکعب اتفاق می‌افتد که این مقدار چگالی بار در نیمرساناهای تزریق شده قابل دستیابی است. با افزایش جرم موثر، تحرک پذیری حامل‌ها و هدایت الکتریکی کاهش و ضریب سی‌بک افزایش می‌یابد. اما حد مطلوب برای جرم موثر کاملاً واضح

<sup>۱</sup> figure of merit

هدایت گرمایی ناشی از هدایت گرما به وسیله‌ی حامل‌های بار و حرکت فونون‌ها در شبکه است:

$$k = k_e + k_l \quad (10-1)$$

که  $k_e$  به طور مستقیم طبق رابطه‌ی زیر به هدایت الکتریکی مرتبط است:

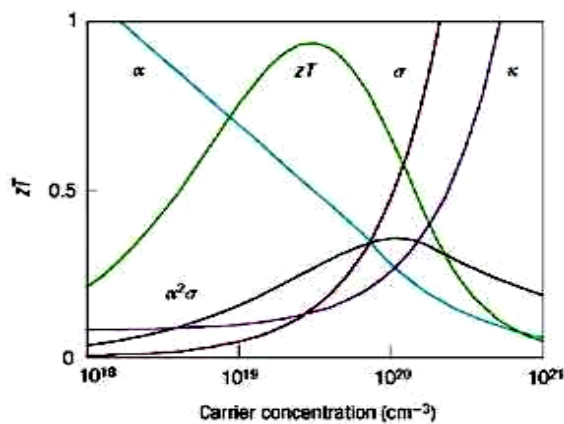
$$k_e = L\sigma T = ne\mu LT \quad (11-1)$$

که  $L$  ضریب لورنتز است و مقدار آن برای الکترون‌های آزاد  $2/3 \times 10^{-8} \text{ J}^2\text{K}^{-2}\text{C}^{-2}$  است.

با کنترل حرکت فونون‌ها در شبکه نیز می‌توان هدایت گرمایی مربوط به شبکه را کاهش داد.

از سال ۱۹۵۰ تلاش‌های زیادی برای کشف موادی با  $ZT$  بالا انجام شده، اما مقدار  $ZT$  برای بیشتر مواد کوچک و حدود یک بوده است، که این عملکرد ضعیف مانع کاربرد وسیع آن‌ها شده است. به عنوان مثال برای بازیافت گرمای اتلافی ماشین  $ZT = 2$  مورد نیاز است. همچنین در یخچال‌های معمولی که از اصل تراکم بخار استفاده می‌شود  $ZT = 3$  است. اگرچه ساخت یخچال‌های ترموالکتریک با کارایی حدود یک امکان‌پذیر است اما از نظر تجاری و هزینه‌ای مقرون به صرفه

نمی‌باشد [۷].



شکل (۷-۱): نمودار تغییرات  $\alpha$ ،  $\sigma$ ،  $\alpha^2\sigma$  و  $ZT$  نیم‌رسانای  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [۶].

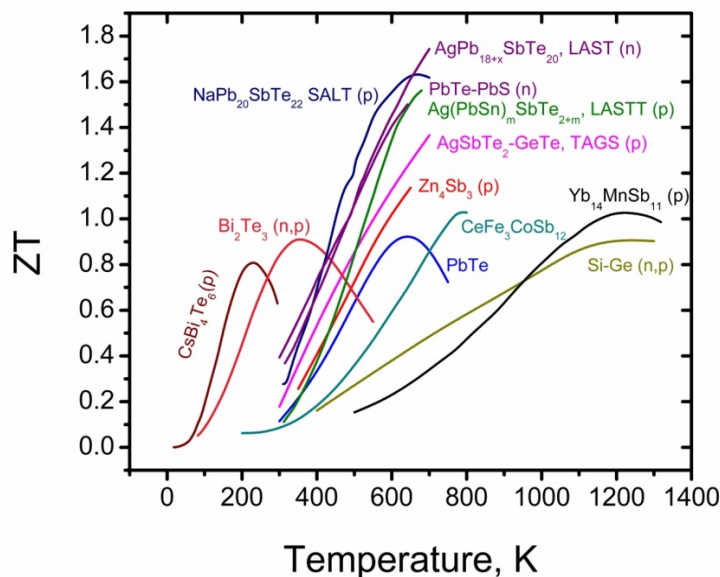
## ۱-۴ مواد ترموالکتریک

در ابتدا فلزات و آلیاژهای فلزی به عنوان اولین مواد ترموالکتریک مورد توجه قرار گرفتند، اما در فلزات ضریب سی بک کوچک است و چون جریان الکتریکی و گرمایی توسط الکترون‌های رسانش انجام می‌شود، نسبت هدایت الکتریکی به گرمایی تقریباً برابر یک است. بنابراین مقدار  $ZT$  در فلزات کوچک می‌شود [۸]. در اواسط قرن بیستم (۱۹۵۴) نیمرساناها توسط آقای لوف مورد توجه قرار گرفتند [۹]. نیمرساناها با توجه به مقاومت الکتریکی در دمای اتاق طبقه‌بندی می‌شوند [۱۰]. با افزایش دما الکترون‌های حرارتی از نوار ظرفیت به نوار هدایت برانگیخته می‌شوند. الکترون‌ها در باند هدایت و حفره‌ها در باند ظرفیت، هر دو در هدایت الکتریکی شرکت می‌کنند. نیمرساناها به دلیل داشتن ضریب سی بک بالا،  $ZT$  بزرگتری نسبت به فلزات دارند اما رسانایی الکتریکی خیلی کمی دارند که این مشکل با استفاده از نیمرساناهای تزریق شده حل شد.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  و آلیاژهای آن در دماهای کمتر از دمای اتاق مواد ترموالکتریک خوبی هستند. در دماهای بالاتر از دمای اتاق ضریب سی بک آن‌ها کاهش می‌یابد.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  می‌تواند با  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  یا  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  آلیاژ شود و هدایت گرمایی آن به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یابد. سیستم شبه سه تایی  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$   $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ساخته شده است که هدایت گرمایی کوچکی دارد [۸]. اما چون تلریم کمیاب، سمی و در دماهای بالا فرار می‌باشد استفاده از آن محدود می‌شود [۱۱].

$\text{PbTe}$  دارای خواص ترموالکتریک خوبی در گستره‌ی دمایی  $300\text{K}-700\text{K}$  می‌باشد.  $\text{PbTe}$  میانگین وزن اتمی بالا و ساختار نواری چند دره‌ای دارد. گاف آن در  $300\text{K}$ ،  $0.32\text{ eV}$  است و ضریب سی بک بزرگتری نسبت به  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  دارد. همچنین مقدار  $ZT$  آن در دماهای بالا بیشتر از  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  است [۸]. آلیاژ نوع  $\text{PbTe-SnTe}$  از سال ۱۹۶۱ مورد بررسی قرار گرفته است که به خاطر داشتن

با افزایش پراکندگی فونونی هدایت گرمایی کاهش می‌یابد. بنابراین پایین‌ترین هدایت گرمایی در حالت‌های آمورف ظاهر می‌شود. در مواد PGEC<sup>1</sup>، که خواص فونونی شیشه‌ها و الکترونی بلورها را دارند، می‌توان به پایین‌ترین هدایت گرمایی رسید. ساختار این مواد یچیده است، بس بلورند یعنی نظم دوربردی ندارند و اتم‌ها و مولکول‌ها به صورت جایگاه‌های پراکندگی فونونی عمل می‌کنند در نتیجه هدایت گرمایی کاهش می‌یابد. این مواد شامل بوریدها، مانند YB<sub>86</sub> و ترکیبات نقره-تالیم می‌باشند.



شکل (۸-۱): مقادیر تجربی ZT چند ماده‌ی ترموالکتریک [۱۱].

<sup>1</sup> Phonon Glass and Electron Crystals



اسکوترودیت‌های دوتایی<sup>۱</sup> و اسکوترودیت‌های پر شده<sup>۲</sup> نیز مواد ترموالکتریک خوبی هستند. که مقدار ZT حالت کپه‌ای برای آن‌ها تقریباً یک می‌باشد.

مواد اکسیدی به دست آمده در ژاپن از قبیل  $\text{Na}_2\text{CoO}_4$ ،  $\text{CaMnO}_3$ ،  $(\text{ZnO})(\text{In}_2\text{O}_3)$ ،  $\text{ZnO}$  و  $\text{CuAlO}_2$ ، مواد ترموالکتریک خوبی هستند [۱۲]. این اکسیدها غیرسمی و از نظر شیمیایی پایدار هستند. همچنین در دماهای بالا مقاومت اکسید شدن بالایی دارند [۱۳].

ضریب سی‌بک به بزرگی  $\frac{mV}{K}$  ۱۰۰ در دمای اتاق برای  $\text{Na}_2\text{CoO}_4$  گزارش شده است [۱۰]. بیشتر مواد ترموالکتریک اکسیدی به خاطر تحرک‌پذیری الکترونی کوچکی‌شان کنار گذاشته می‌شوند. گاز الکترونی دو بعدی در  $\text{SrTiO}_3$  (2DEG) ضریب سی‌بک بزرگی دارد و مقدار ZT آن به  $\frac{2}{4}$  می‌رسد، که تقریباً دو برابر مواد ترموالکتریک معمولی می‌باشد [۱۴]. مشکل کلی و اساسی مواد اکسیدی، استحکام مکانیکی ضعیف و شکننده بودن آن‌ها می‌باشد.

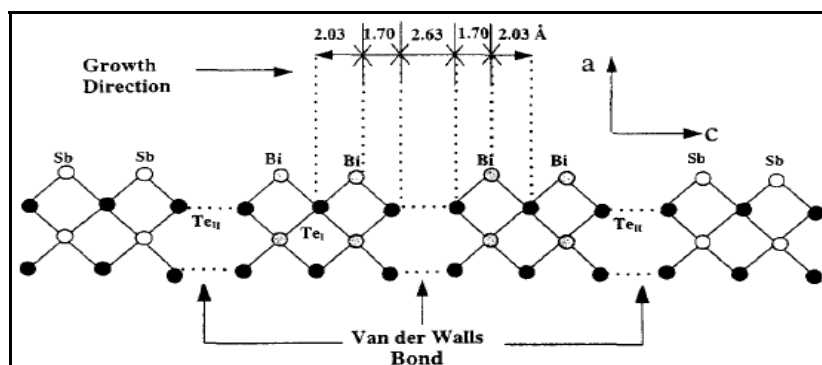
## ۵-۱ استفاده از تکنولوژی نانو در مواد ترموالکتریک

کارایی (ZT) مواد ترموالکتریک کپه‌ای پایین و در بیشتر موارد حدود یک است. چون با افزایش هدایت الکتریکی و ضریب سی‌بک، هدایت گرمایی نیز افزایش می‌یابد. با کنترل حرکت فونون‌ها و الکترون‌ها می‌توان کارایی مواد ترموالکتریک را افزایش داد. در سال ۱۹۹۰ پیش‌بینی شد که با استفاده از نانو ساختارها، می‌توان حرکت فونون‌ها را کنترل کرد. به عنوان مثال آلیاژ نوع n  $\text{Pb-Sn-Sb-Ag}$

<sup>1</sup> skutterudites Binary

<sup>2</sup> filled skutterudites

در ابعاد نانو مقدار  $ZT$  حدود  $1/7$  دارد. ابر شبکه‌ها<sup>۱</sup>، متشکل از چندین لایه‌ی نانو سایز از مواد ترموالکتریک خوب می‌باشد، که ضخامت هر لایه کمتر از  $5\text{ nm}$  است. این لایه‌ها از ارتعاشات اتمی که تولید جریان گرمایی می‌کنند جلوگیری کرده ولی مانع حرکت الکترون‌ها نمی‌شوند. در نتیجه با کاهش هدایت گرمایی مقدار  $ZT$  افزایش می‌یابد [۱۵]. به عنوان مثال ابرشبکه‌ی ترکیب  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  در دمای  $27$  درجه سانتی‌گراد مقدار کارایی ( $ZT$ )،  $2/4$  دارد که بیش از دو برابر کارایی ترموالکتریک مواد کپه‌ای است [۱۶]. روش‌های ساخت شامل لیتوگرافی<sup>۲</sup> و آبکاری الکترونیکی<sup>۳</sup> می‌باشد که در صنعت نیم‌رسانا بسیار استفاده می‌شود. با استفاده از نانو وایرها نیز می‌توان از حرکت آزاد فونون‌ها جلوگیری کرد. با تغییر ضخامت نانو سیم‌ها و میزان ناخالصی وارده می‌توان مقدار کارایی را تا بیش از صد برابر نسبت به حالت کپه‌ای افزایش داد. به عنوان مثال سلیسیم کپه‌ای ماده‌ی ترموالکتریک ضعیفی است. اما در نانو سیم‌های سلیسیم با کاهش زیاد هدایت گرمایی بدون تاثیر زیاد بر روی ضریب سی‌بک و هدایت الکترونیکی، کارایی ترموالکتریک بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. این مقایسه در جدول (۱-۱)، نشان داده شده است [۱۷].



شکل (۱-۹): ساختار لایه‌های بلور  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [۱۶].

- 1 Superlattices
- 2 Lithography
- 3 Electroplating

جدول (۱-۱): مقایسه‌ی کارایی سلیسیم کپه‌ای و نانو وایر.

Si	ZT	T
کپه‌ای	۰/۰۱	۳۰۰ K
نانو سیم ۵۰ nm	۰/۶	۳۰۰ K
نانو سیم ۱۰-۲۰ nm	ZT>1	۲۰۰ K

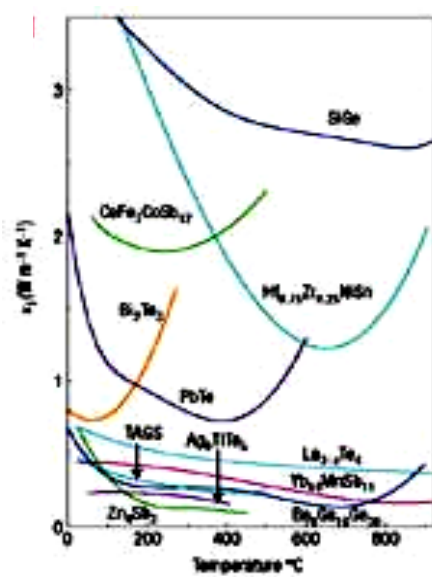
با ساخت مواد با ساختار نقاط کوانتومی، علاوه بر محدود کردن فونون‌ها می‌توان خواص الکترونی نانو ساختارها را هم کنترل کرد و کارایی ترموالکتریک را بهبود بخشید. برای این مواد ZT به بزرگی ۲۵ پیش‌بینی شده است. هارمان<sup>۱</sup> و همکاران وی لایه نازک ابرشبکه‌ی ماده‌ی PbSeTe را به روش رشد هم‌بافته پرتو مولکولی<sup>۲</sup> رشد داده، نقاط کوانتومی با قطر خیلی کوچک بدست آورده‌اند و مقدار کارایی (ZT) را برای این ساختار در ۳۰۰ K، ۱/۶ و در ۵۵۰ K، ۳ گزارش کرده‌اند [۱۸].

### ۶-۱ خواص الکترونیکی و اپتیکی اسکوترودیت‌ها:

اسکوترودیت‌های دوتایی با فرمول شیمیایی  $TmM_3$  (M= P, As, Sb و Tm= Co, Rh, Ir) نیم‌رساناهایی با گاف انرژی باریک هستند که حلالیت بالایی دارند. ساختار بلوری آن‌ها طوری است که شامل دو تهیجای شبکه‌ای در یاخته بسیط می‌باشند. این ترکیبات هدایت الکتریکی، گرمایی و

<sup>1</sup> Harman

<sup>2</sup> Molecular beam epitaxy



شکل (۱-۱۰): کاهش هدایت گرمایی در اسکاتریت‌های پر شده [۶].

از میان این ترکیب‌ها  $\text{CoSb}_3$  در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است. زیرا این ماده خواص الکترونی خوبی داشته و عناصر آن غیر فرار، کم هزینه و فراوان می‌باشد. آنتیموان کبالت ساختار مکعبی مرکز حجمی دارد، متعلق به گروه فضایی (204)  $\text{Im}\bar{3}$  بوده و در سلول اولیه آن ۳۲ اتم

<sup>1</sup> PGEC