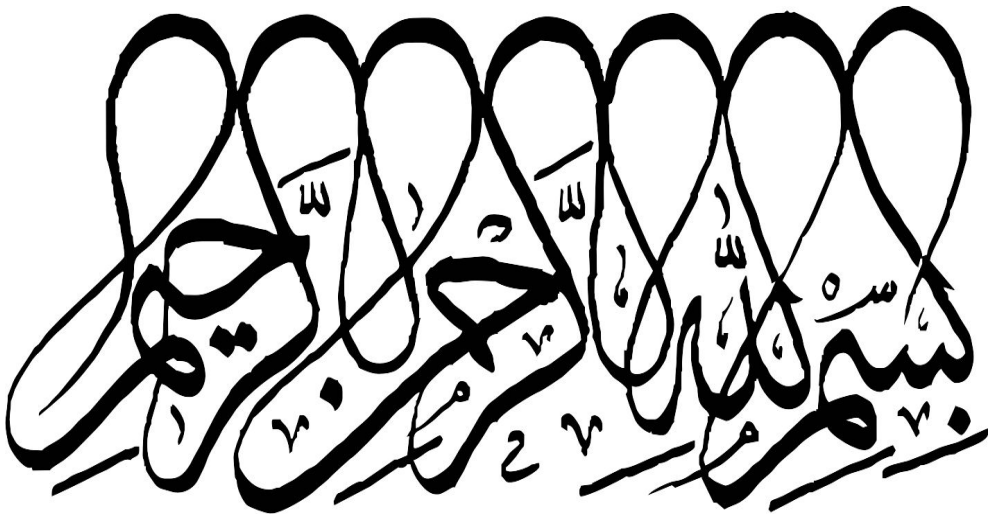

بسم الله الرحمن الرحيم

**دانشگاه صنعتی اصفهان**

دانشکده فیزیک

# محاسبه ابتدا به ساکن ضریب سیبک و رسانندگی الکتریکی ابرشبکه لایه نازک $(AgSbSe_2)_n(AgSbTe_2)_n$

پایان‌نامه کارشناسی ارشد فیزیک

**مرضیه سلیمی**

ستاد راهنما

**دکتر سید جواد هاشمی‌فر**

**۱۳۹۲**

**کلیه‌ی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و**

**نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه (رساله)**

**متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.**

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده فیزیک

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک خانم مرضیه سلیمی

تحت عنوان

# محاسبه ابتدا به ساکن ضریب سیبک و رسانندگی الکتریکی ابرشبکه لایه نازک $(AgSbSe_2)_n(AgSbTe_2)_n$

در تاریخ ۹۲/۶/۲۷ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

| | |
|---|---|
| ۱- استاد راهنمای پایان‌نامه | دکتر سید جواد هاشمی‌فر |
| ۲- استاد مشاور پایان‌نامه | دکتر هادی اکبرزاده |
| ۳- استاد داور | دکتر مجتبی اعلایی |
| ۴- استاد داور | دکتر فرهاد فضیله |
| سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده | دکتر مجتبی اعلایی |

**تشکر و قدردانی**

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و دورد بر محمّد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز...

از پدر و مادر عزیزم، این دو معلم بزرگوارم که همواره بر کوتاهی و درشتی من قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت‌هایم گذشته‌اند و در تمام عرصه‌های زندگی یار و یاوری بی چشم داشت برای من بوده‌اند،

از همسر عزیزم، به پاس قدردانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آرامش و آسایش برای من فراهم آورده است،

از استاد صبور و با تقوا، جناب آقای دکتر هاشمی‌فر که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننموده‌اند و زحمت راهنمایی این تحقیق را بر عهده گرفته‌اند،

و از همه کسانی که به نوعی مرا در به انجام رساندن این مهم یاری نموده اند، صمیمانه سپاسگذارم.

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می کنم به آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است:

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پرمهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادرم

که هرچه آموختم در مکتب عشقشان آموختم و هرچه بکوشم قطره ای از دریای بی کران مهربانیشان را سپاس نتوانم بگویم.

امروز هستی ام به امید آن هاست و فردا کلید باغ بهشتم رضایشان.

ره آوردی گران سنگ تر از این ارزان نداشتم تا به خاک پایشان نثار کنم، باشد که حاصل تلاشم، نسیم گونه، غبار خستگیشان را بزداید.

پروردگارا: نه می توانم موهایشان را که در راه عزت من سفید شد، سیاه کنم و نه برای دستهای پینه بسته شان که ثمره تلاش برای افتخار من است، مرهمی دارم. پس توفیقم ده که هر لحظه شکر گزارشان باشم

و ثانیه های عمرم را در عصای دست بودنشان بگذرانم.

به مهربان ترین سایه سار زندگیم، نگاه پرفروغ همسرم

او که اسوه صبر و تحمل، سایبان عشق و آرامش و تکیه گاه امن و آسایش من در دوران تحصیل بوده و مشکلات مسیر را برایم تسهیل نمود.

## چکیده

یکی از مهم‌ترین مسائل و چالش‌های جهان مدرن، یافتن منابع جدید انرژی می‌باشد. امروزه، مواد ترموالکتریک با تبدیل مستقیم گرما به الکتریسیته به عنوان یک منبع انرژی تلقی می‌شوند که می‌توانند در کاهش گرمای زمین نیز موثر واقع شوند. یکی از نویدبخش‌ترین کاربردهای ترموالکتریک در صنعت خودروسازی است. به طوریکه شرکت ژنرال موتور بیان داشته است که کاهش تنها ۱۰ درصدی در مصرف سوخت تنها در خودروهای ساخت این شرکت، باعث صرفه جویی معادل ۱۰۰ میلیون گالن سوخت در سال برای آمریکا خواهد شد.

مشکل مواد ترموالکتریک صنعتی اینجاست که دارای بازده پایین هستند به طوری که توان رقابت با وسایل گرمایشی و سرمایش مرسوم را ندارند. بنابراین دانشمندان با به کارگیری فناوری نانو به دنبال یافتن مواد ترموالکتریک جدیدی هستند که بازده خوبی داشته باشند. ابرشبکه‌ها ازجمله نانوسیستم‌های دوبعدی هستند که پتانسیل زیاد برای بهبود کارایی ترکیبات ترموالکتریک دارند . به همین دلیل در این تحقیق خواص ترموالکتریکی ابرشبکه $(AgSbSe_2)_n(AgSbTe_2)_n$ را به ازای ۲و۱=$n$ مورد بررسی قرار می‌دهیم. ترکیبات کالکوژن‌دار $AgSbQ_2(Q=S,Se,Te)$ دسته‌ای از مواد ترموالکتریک هستند که به طور ذاتی دارای ضریب سیبک و رسانندگی الکتریکی بالا و رسانندگی گرمایی پایین و در نتیجه کارایی ترموالکتریکی بالایی هستند. در این تحقیق با استفاده از محاسبات کوانتومی مبتنی بر نظریه تابعی چگالی و رهیافت شبه پتانسیل به بررسی خواص ساختاری، الکتریکی و ترابردی بلورهای $AgSbSe_2$ و $AgSbTe_2$ و ابرشبکه‌های متشکل از این دو آلیاژ پرداختیم. بر اساس محاسبات انجام شده در تقریب $GGA$، آلیاژهای $AgSbSe_2$ و $AgSbTe_2$ شبه فلز پیش‌بینی می‌شوند. در حالیکه در واقعیت این آلیاژها نیمرساناهای با گاف باریک هستند. برای رفع این مشکل، از تصحیح‌های $GGA+U$ و اسپین-مدار بهره گرفتیم. اعمال تقریب اسپین-مدار مشکل گاف را برطرف نکرد اما تقریب $GGA+U$ تا حدودی توانست گاف بلور$AgSbSe_2$ را به درستی پیش بینی کند. سپس به بررسی خواص ترابردی این آلیاژها پرداختیم.

در گام بعدی، پس از تشکیل ابرشبکه تک لایه و دولایه از دو آلیاژ معرفی شده، خواص ترابرد را در تقریب $GGA$، که گاف‌های مختلف انرژی به وسیله عملگر قیچی به سیستم اعمال گردیده است ، و تقریب $GGA+U$ محاسبه نمودیم. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که ابرشبکه تک لایه نسبت به ابرشبکه دولایه و همچنین بلورهای تشکیل دهنده، خواص ترموالکتریکی بهتری از خود نشان می‌دهد و پیش بینی می‌شود که این ابرشبکه ضریب بهره بالایی داشته باشد.



**کلمات کلیدی:**

محاسبه ابتدا به ساکن، $AgSbSe_2$، $AgSbTe_2$، ابرشبکه، ضریب سیبک، عامل توان، رسانندگی الکتریکی، ضریب بهره، $GGA+U$، اسپین-مدار

# فهرست


چکیده ..... ۱

**فصل اول : مقدمه**

۱-۱ اهمیت ترموالکتریک ..... ۲

۱-۲ تاریخچه ترموالکتریک ..... ۵

۱-۳ اثرات ترموالکتریک ..... ۶

۱-۳-۱ اثر سیبک ..... ۶

۱-۳-۲ اثر پلتیه ..... ۷

۱-۳-۳ اثر تامسون ..... ۸

۱-۴ کارایی مولدهای ترموالکتریک ..... ۹

۱-۵ ضریب بهره ..... ۱۰

۱-۵-۱ راهکارهای افزایش ضریب بهره ..... ۱۱

**فصل ۲ : روش انجام محاسبات**

۲-۱ رهیافت کوهن-شم ..... ۱۵

۲-۱-۱ تقریب LDA ..... ۱۶

۲-۱-۲ تقریب LDA+U ..... ۱۷

۲-۲ معادله ترابرد بولتزمن ..... ۱۹

**فصل ۳ : شبه پتانسیل‌ها**

۳-۱ مقدمه‌ای بر مبحث شبه پتانسیل‌ها ..... ۲۴

۳-۲ تصحیحات نسبیتی ..... ۲۸

۳-۲-۱ اثر اسپین-مدار ..... ۲۸

۳-۲-۱-۱ معادله دیراک ..... ۲۸

۳-۲-۲ تصحیحات نسبیتی شبه پتانسیل‌ها ..... ۳۱

۳-۳ تولید شبه پتانسیل تمام نسبیتی ..... ۳۲

۳-۴ بررسی صحت عملکرد شبه پتانسیل‌های تولیدی ..... ۳۷

**فصل ۴ : خواص ساختاری و الکترونی بلورهای $AgSbSe_2$ و $AgSbTe_2$**

۴-۱ بررسی ساختارهای بلورهای $AgSbSe_2$ و $AgSbTe_2$ ..... ۴۱

۴-۲ بررسی خواص ساختاری و الکترونی بلور $AgSbSe_2$ ..... ۴۶

۴-۲-۱ بهینه سازی پارامترهای مهم محاسباتی ..... ۴۷

۴-۲-۱-۱ بهینه سازی نقاط شبکه ..... ۴۷

۴-۲-۱-۲ بهینه سازی انرژی قطع ..... ۴۸

۴-۲-۲ چگالی حالات اتمی بلور $AgSbSe_2$ و اعمال تصحیحات بالاتر ..... ۵۶

۴-۳ بررسی خواص ترابردی بلور $AgSbSe_2$ ..... ۵۸

۴-۴ بررسی خواص ساختاری و الکترونی بلور $AgSbTe_2$ ..... ۶۲

۴-۴-۱ سنجش شبه پتانسیل Te ..... ۶۳
۴-۴-۲ بهینه سازی پارامترهای مهم محاسباتی ..... ۶۷
۴-۴-۳ چگالی حالات اتمی بلور $AgSbTe_2$ و اعمال تصحیحات بالاتر ..... ۶۷
۴-۵ خواص ترابردی بلور $AgSbTe_2$ ..... ۶۹
**فصل ۵: خواص ساختاری، الکترونی و ترابردی ابرشبکه $(AgSbSe_2)_n(AgSbTe_2)_n$**
۵-۱ مقدمه ..... ۷۱
۵-۲ ساخت ابرشبکه $(AgSbSe_2)_1(AgSbTe_2)_1$ ..... ۷۳
۵-۳ ساخت ابرشبکه $(AgSbSe_2)_2(AgSbTe_2)_2$ ..... ۷۷
۵-۴ خواص ترابردی ابرشبکه‌ها ..... ۸۰
۵-۴-۱ خواص ترابردی ابرشبکه تک لایه ..... ۸۰
۵-۴-۲ مقایسه خواص ترابردی ابرشبکه تک لایه با خواص ترابردی هریک از بلورها ..... ۸۳
۵-۴-۳ خواص ترابردی ابرشبکه دو لایه ..... ۸۴
۵-۴-۴ مقایسه خواص ترابردی ابرشبکه دو لایه با خواص ترابردی هریک از بلورها ..... ۸۵
۵-۵ مقایسه خواص ترابردی ابرشبکه تک لایه و دولایه ..... ۸۶
نتیجه گیری ..... ۸۷
پیوست ..... ۸۹
مراجع ..... ۹۱

# فصل ۱

## مقدمه

این پایان نامه را با بیان انگیزه‌هایی که باعث شد، این تحقیق را انجام دهیم شروع می‌کنیم. در این فصل به اهمیت پدیده ترموالکتریک می‌پردازیم و در ادامه مراحل تحقیق مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

### ۱-۱ اهمیت ترموالکتریک

ترموالکتریسیته همانگونه که از نامش پیداست، پدیده تبدیل مستقیم گرما به انرژی الکتریکی یا به طور معکوس تبدیل انرژی الکتریکی به گرماست که البته امروزه تبدیل گرما به انرژی الکتریکی مورد توجه بیشتری قرار گرفته است[۱] . دلیل این توجه بیشتر از دو جنبه قابل بررسی است :

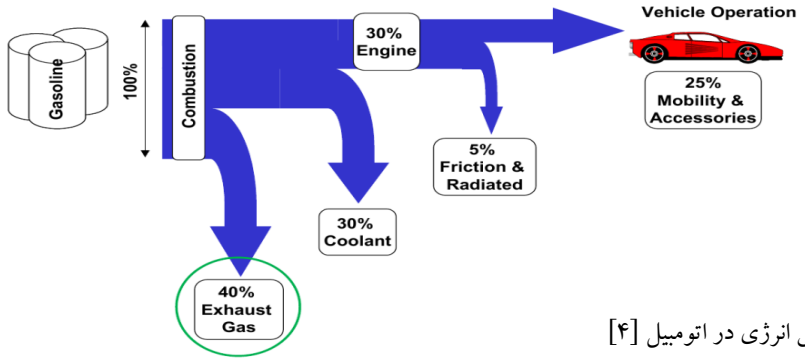
۱) استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر : باتوجه به اینکه سوخت‌های فسیلی رو به کاهش و جمعیت جهان رو به افزایش است، یافتن یک منبع انرژی تجدیدپذیر که بتواند جایگزینی برای سوخت‌های فسیلی باشد بسیار حائز اهمیت است.

۲) افزایش دمای جهان : با گرم شدن روز افزون کره زمین، استفاده از راه کارهایی که بتواند علاوه بر تولید انرژی از دمای زمین بکاهد، نقش مهمی دارد. امید می‌رود که ترموالکتریک بتواند با تبدیل مستقیم گرما به الکتریسیته نقش مهمی در کاهش گرمای اتلافی در صنایع مختلف ایفا کند.گرمای مورد استفاده در پدیده ترموالکتریک می‌تواند گرمای اتلافی از وسایل مختلف یا منابع گرمایی طبیعی باشد.

از نقطه نظر آثار زیست محیطی، تراشه‌های ترموالکتریک اثر خیلی محدودی برروی طبیعت دارند و کاملا تمیز بوده و بدون منبع انرژی اضافی کار می‌کنند. در حال حاضر بیش از ۳۰۰ آزمایشگاه تحقیقاتی درحال کار بر روی مواد

ترموالکتریک هستند که در این میان حدود ۱۰۰ آزمایشگاه در اروپا- ۳۵ آزمایشگاه در آلمان و ۱۵ آزمایشگاه در فرانسه-، ۱۶۰ آزمایشگاه در آسیا- که بیشتر آنها در چین و ژاپن قرار دارند- و حدود ۷۵ آزمایشگاه تحقیقاتی نیز در آمریکا قرار دارد. این آزمایشگاهها به کمک تعدادی از شرکت‌های اروپایی همچون لیرد[۱]، میکروپلت[۲] و بیکن تکنولوژی[۳] در حال تولید تراشه‌های ترموالکتریک هستند[۲].

نوید بخش‌ترین کاربرد مدرن ترموالکتریک در صنعت خودروسازی است. همانطور که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است، خودروها بین ۷۰-۶۰ درصد انرژی سوخت را به صورت گرما هدر می‌دهند. امروزه با افزایش قیمت حامل-های انرژی در سطح جهان، دانشمندان در پی آن هستند که با بهره‌گیری از مواد ترموالکتریک، بتوانند بخشی از گرمای هدر رفته را با تبدیل به انرژی الکتریکی به سیستم باز گردانند[۳].




شکل ۱-۱ : نمودار شارش انرژی در اتومبیل [۴]

اخیرا وزارت انرژی آمریکا از خودروسازان خواسته است که با تلاش در جهت بازیافت گرمای اتلافی در اگزوز خودروها، مصرف سوخت را تا ده درصد کاهش دهند و محققان در تلاشند به این هدف تعیین شده برسند. شرکت ژنرال موتور[۴] در حال رسیدن به این هدف است. یانگ[۵] یکی از محققان این شرکت، اظهار داشته است که با قرار دادن صفحات فلزی خاص در اطراف اگزوز خودروی شورلت (شکل ۱-۲) توانسته‌اند ۵ درصد از مصرف سوخت این خودرو بکاهند که این به معنی افزایش مسافت یک مایل به ازای هر گالن سوخت است[۴].

---

[۱] *Laird*

[۲] *Micropelt*

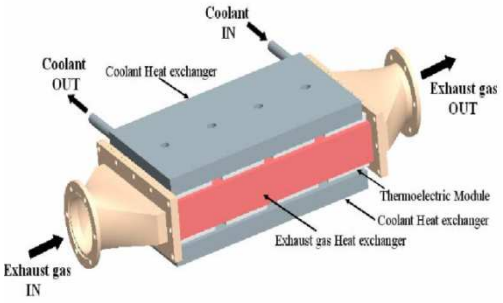
[۳] *Beakon Technologies*

[۴] *General Motors*

[۵] *JIHUI YANG*

یک خودروی شورلت طی یک سیکل ترافیک شهری حدود ۱۵ کیلووات توان حرارتی را از اگزوز خارج می‌کند که با این توان قادر خواهیم بود ۴-۳ کولر گازی را به طور همزمان به کار گیریم. البته از آن جایی که نمی‌توان همه حرارت خروجی از اگزوز خودرو را تحت کنترل در آورد، بنابراین طبق اطلاعات موجود هنگامی که سرعت این خودرو حدود ۶۰-۵۰ مایل در ساعت است، این مولد می‌تواند ۸۰۰ وات توان تولید کند که با این میزان الکتریسیته می‌توان تجهیزاتی از قبیل دستگاه جی پی اس، دستگاه دی وی دی، رادیو واحتمالا پمپ آب خودرو را به کار انداخت [۴].

شرکت ژنرال موتور اعلام کرده است رسیدن به کاهش ۱۰ درصدی در مصرف سوخت تنها در خودروهای ساخت این شرکت، باعث صرفه جویی معادل ۱۰۰ میلیون گالن سوخت در سال برای آمریکا خواهد شد. باید اذعان داشت که علاوه بر این شرکت، شرکت‌های خودرو سازی بزرگی چون ب ام و[۱]، دایملر[۲]، اپل[۳]، فولکس واگن[۴]، والیو[۵] و رنو[۶] نیز توجه خود را روی این موضوع معطوف کرده اند.




شکل ۱-۲ : با قرار دادن صفحات فلزی ترموالکتریکی اطراف اگزوز خودرو مصرف سوخت تا ۵ درصد کاهش می یابد[۴]

همچنین ناسا نیز در کاوش‌های فضایی از علم ترموالکتریک بهره می‌گیرد.از آنجایی که در سیارات دیگر نور خورشید برای روشن کردن سفینه فضایی و یا برای تولید الکتریسیته بسیار ضعیف است، روشنایی مورد نیاز از طریق فناوری ترموالکتریک تامین می‌شود. دلیل غیر قابل استفاده بودن فناوری موتور گرمایی این است که حجم سوخت مورد

---

[۱] *BMW*

[۲] *Daimler*

[۳] *Opel*

[۴] *VW*

[۵] *Valeo*

[۶] *Renault*

نیاز این فناوری برای یک سفر فضایی طولانی مدت بسیار زیاد است و حمل آن عملا ممکن نیست. در حالیکه گرمای مورد نیاز مولدهای ترموالکتریک با مقدار قابل حمل سوخت هسته‌ای برای مدت طولانی قابل تامین است.

### ۱-۲ تاریخچه ترموالکتریک

پدیده ترموالکتریک اولین بار در سال ۱۸۲۱ توسط جان سیبک معرفی شد[۵]. تاریخچه کاربرد مواد ترموالکتریک شدیدا با بازده آن‌ها ارتباط دارد.کاربرد اولیه اثر ترموالکتریک در ترموکوپل‌های فلزی است که برای اندازه گیری دما طی سالیان زیادی استفاده می‌شدند.

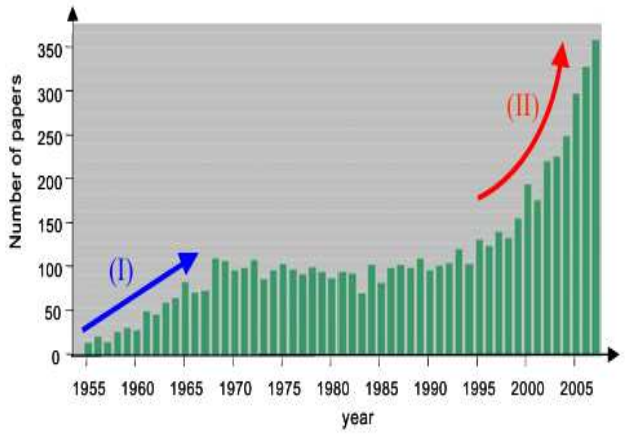
در اواخر دهه ۱۹۵۰ تحقیقات روی ترموکوپل‌های نیمرسانا آغاز شد و وسایل ترموالکتریکی نیمرسانا در سرمایش و تولید برق در فضا مورد استفاده قرار گرفت. در دهه ۱۹۹۰ تعداد بسیار زیادی از یخچال‌هایی که بر اساس ترموالکتریک کار می‌کنند در فروشگاه‌ها دیده شدند و از سال ۲۰۰۰ فناوری ترموالکتریک در اتومبیل‌ها برای کاربردهایی از قبیل صندلی‌های گرم کننده و سرد کننده استفاده شد[۵].

علاقه رو به گسترش در زمینه مواد ترموالکتریک به طور واضح با شمارش تعداد مقالاتی که در این زمینه چاپ شده‌اند، دیده می شود(شکل ۱-۳).

دو دوره قابل توجه افزایش در چاپ مقالات وجود دارد :

۱. از سال ۱۹۵۵ تا ۱۹۶۵ که تعداد مقالات چاپ شده به صورت خطی افزایش یافته است. در این دوره سرمایه-گذاری گسترده‌ای برای تولید مولدهای برق مبتنی بر فناوری ترموالکتریک انجام شد. اما در نهایت بازده مولدهای ترموالکتریک از حد مشخصی بالاتر نرفت و توان رقابت با موتورهای گرمایی را پیدا نکرد.

۲. از سال ۱۹۹۵ تا ۲۰۰۷ که تعداد مقالات چاپ شده به صورت نمایی افزایش یافته است. در این دوره، امید زیادی ایجاد شده است که بتوان با استفاده از فناوری نانو، بازده قطعات ترموالکتریکی را به مقدار مطلوب افزایش داد.




شکل (۱-۳) : تعداد مقالات چاپ شده در زمینه ترموالکتریک در سال‌های مختلف [۵]

### ۱-۳ اثرات ترموالکتریک

پدیده ترموالکتریک از سه اثر سیبک، پلتیه و تامسون تشکیل شده است که در ادامه به بررسی هریک از این اثرات می‌پردازیم.

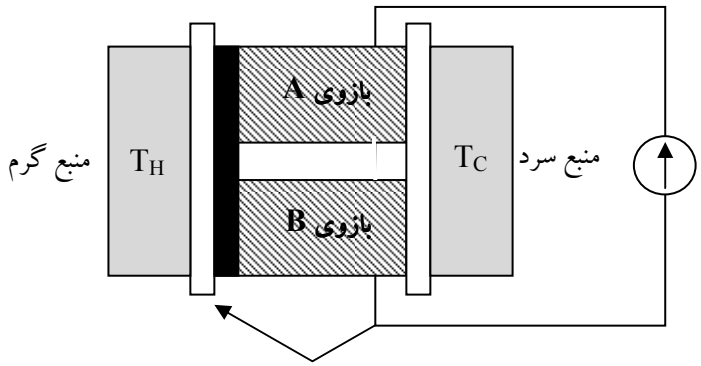
#### ۱-۳-۱ اثر سیبک :

توماس جان سیبک[۱] در سال ۱۸۲۱ متوجه شد که اگر دو رسانای مختلف را به هم متصل کند و بین محل‌های اتصال گرادیان دمایی به وجود آورد، عقربه قطب نمایی که بین دو فلز قرار دارد، منحرف خواهد شد. او در ابتدا پنداشت که گرادیان دمایی مانند جریان الکتریکی باعث ایجاد میدان مغناطیسی می‌شود، اما به زودی متوجه شد که گرادیان دمایی باعث ایجاد جریان الکتریکی می شود که جریان الکتریکی طبق قانون آمپر، میدان مغناطیسی تولید می‌کند[۶و۷].

همانطور که به صورت طرح‌وار در شکل (۱-۴) نشان داده شده است، هرگاه دو رسانای غیر مشابه یا دو نیمرسانا را ازلحاظ گرمایی به صورت موازی و از لحاظ الکتریکی به صورت سری به هم متصل کرده و یکی از پیوندگاه‌ها را گرم کنیم به طوری که دو پیوندگاه در دو دمای متفاوت قرار بگیرند، بین دو پیوندگاه اختلاف پتانسیلی به وجود می آید که ناشی از جریانی است که در مدار بر قرار شده است[۱].

---

[۱] *Thomas Johann Seebeck*



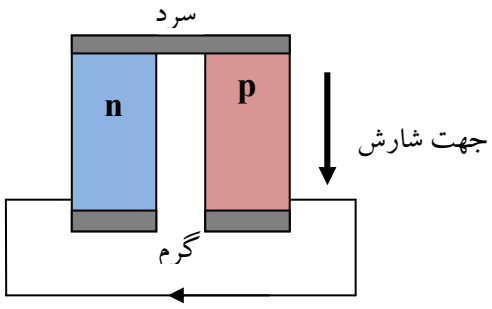

شکل (۱-۴): نمایش طرح‌وار اثر سیبک

بنابراین طبق آنچه توضیح داده شد، اثر سیبک تبدیل مستقیم گرادیان دمایی به اختلاف پتانسیل الکتریکی را بیان می‌کند و ولتاژ به وجود آمده در مدار، ولتاژ سیبک نام گذاری می‌شود. نسبت ولتاژ سیبک به گرادیان دمایی را ضریب سیبک می‌گویند که طبق رابطه زیر به دست می آید :

$$\alpha = \frac{V}{\Delta T} \qquad (۱-۱)$$

که در این رابطه $\alpha$ ضریب سیبک، $V$ ولتاژ سیبک و $\Delta T$ گرادیان دمایی می باشد.

**۱-۳-۲ اثر پلتیه :**




شکل (۱-۵): اثر پلتیه

این اثر در سال ۱۸۳۴ توسط چارلز پلتیه[۱] با معرفی یخچال‌های ترموالکتریکی شناخته شد. این اثر معکوس اثر سیبک است، بدین ترتیب که با عبور جریان الکتریکی از محل اتصال دو فلز، گرادیان دمایی ایجاد می‌شود[۱].

ضریب پلتیه عبارت است از نسبت جریان عبوری به گرمایی که در مدار شارش می‌یابد و طبق رابطه زیر بدست می‌آید:

[۱] *Jean Charles Athanase Peltier*

$$\pi = \frac{I}{q} \qquad (۲-۱)$$

که در این رابطه $\pi$ ضریب پلتیه، $I$ شدت جریان عبوری و $q$ نرخ شارش گرما می‌باشد.

قطعات ترموالکتریکی که به این روش کار می‌کنند بـه عنـوان پمـپ گرمـایی در سـاخت یخچـال‌هـای ترموالکتریـک استفاده می‌شوند. از جمله مزیت‌های این یخچال‌ها نسبت به یخچال‌های معمولی، نداشتن اثرات مخرب روی محیط زیست و قابلیت بالای کاهش اندازه تا قطعات کوچک می‌باشد.

**۱-۳-۳ اثر تامسون :**

درسال ۱۸۵۴، تامسون[۱] با ترکیب دو اثر سیبک و پلتیه سومین اثر ترموالکتریکی را معرفی نمود[۱]. این اثر در نتیجه عبـور جریان الکتریکی و به طور هم زمان ایجاد گرادیان دمایی کوچک در یک تک رسـانای همگـن اتفـاق مـی افتـد. بنـابراین رابطه ای که در این حالت برقرار است مطابق معادله زیر بدست می آید :

$$q = \beta . I . \Delta T \qquad (۳-۱)$$

که در این رابطه $\beta$ ضریب تامسون، $q$ نرخ شارش گرما، $I$ شدت جریان عبوری و $\Delta T$ گرادیان دمایی است.

این رابطه زمانی که گرادیان دمایی کوچک باشد برقرار است. تامسون همه ضرایب ترمـوالکتریکی را بـه وسـیله معـادلات کلوین[۲] به هم مرتبط نمود. این معادلات به شرح زیر می‌باشند :

$$\alpha = \frac{\pi}{T} \qquad (۴-۱)$$

$$\beta = T\frac{d\alpha}{dT} \qquad (۵-۱)$$

معادله (۱-۴) ضریب سیبک ($\alpha$) را به ضریب پلتیه ($\pi$) و معادله (۱-۵) ضـریب سـیبک را بـه ضـریب تامسـون ($\beta$) مـرتبط می‌کند.

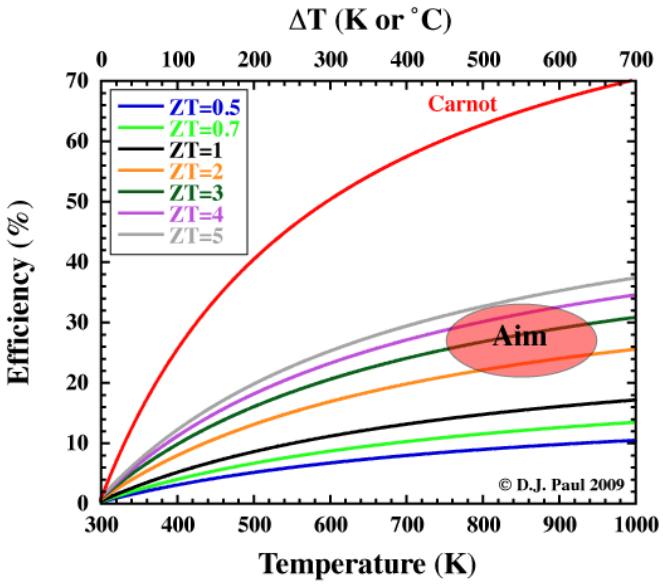
[۱] William Thomson (Lord Kelvin)

[۲] Kelvin relations

### ۱-۴ کارایی مولدهای ترموالکتریک

سوال بسیار مهمی که در رابطه با پدیده ترموالکتریک وجود دارد این است کـه باتوجـه بـه اینکـه پدیـده ترموالکتریـک از دیرباز (۱۸۲۱) شناخته شده است[۵]، چرا تا کنون از مولدهای ترموالکتریکی به صورت انبوه استفاده نشده است؟

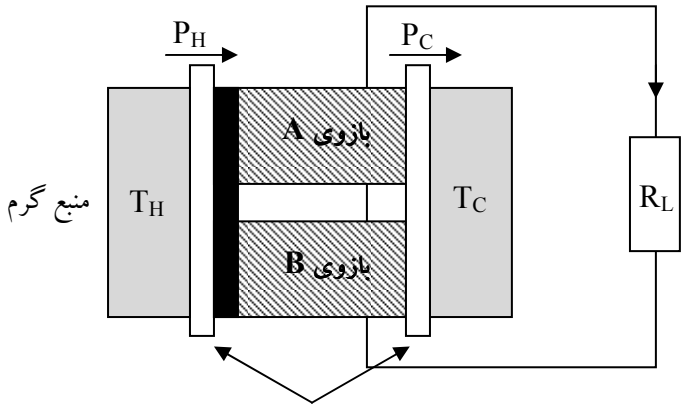
همانگونه که در شکل (۱-۶) نشان داده شده، مشکل مولدهای ترموالکتریک کنونی اینجاست کـه دارای بـازده پـایینی هستند.این بازده- همانطور که در ادامه گفته خواهد شد- توسط عدد بدون بعد $ZT$ بیان می‌شود. باید گفت کـه علـی رغـم چندین دهه پژوهش هنوز بهترین مواد ترموالکتریک دارای عدد $ZT$ نزدیک به یک هسـتند و فقـط زمـانی کـه بتـوان ایـن عدد را به ۴-۳ برابر مقدار فعلی رساند، می‌توان این روش را با دیگر روش‌های تولید برق مقایسه کرد[۱].




شکل ۱-۶ : مقایسه بازده مواد ترموالکتریک و بازده کارنو در دماهای مختلف[۸]، کمیت power factor معیاری از کارایی یک قطعه ترموالکتریک است که در فصل ۲ معرفی خواهد شد.

### ۱-۵ ضریب بهره[۱]

یک مولد برق سیبک مطابق شکل (۱-۷) در نظر می‌گیریم. دوبازوی $A$ و $B$ دو فلز غیر مشابه یا دو نیمرسانا می‌باشند که از لحاظ الکتریکی به صورت متناوب و از لحاظ گرمایی به صورت موازی در مدار قرار داده شده‌اند. یک مقاومت خارجی $R_L$ در مدار قرار می‌دهیم و گرادیان دمایی بین محل‌های اتصال بازوها به وجود می‌آوریم[۱].




شکل ۱-۷: مولد برق سیبک

بنابراین توان ورودی، توان خروجی و شدت جریان به ترتیب مطابق معادلات (۱-۶) و (۱-۷) و (۱-۸) خواهند بود:

$$P_H = k.\left(T_H - T_C\right) + \alpha.\, T_H.\, I - \frac{1}{2}R.\, I^2 \qquad (۱-۶)$$

$$P_C = \frac{\alpha^2.\ (T_H - T_C)^2}{(R+R_L)^2} R_L \qquad (۱-۷)$$

$$I = \frac{\alpha.\ (T_H - T_C)}{R+R_L} \qquad (۱-۸)$$

بیشتر کمیت‌ها در شکل (۱-۷) تعریف شده‌اند. $P_H$ و $P_C$ همانطور که در شکل دیده می‌شود، آهنگ شارش گرما به ترتیب در اتصال دمای بالا و دمای پایین قطعه هستند. همچنین $\alpha$ ضریب سیبک، $k$ نرخ شارش گرما و $R$ مقاومت بازوها می باشد.

بازده مولد طبق رابطه زیر به دست می آید :

[۱] figure of merit

$$\eta = \frac{P_L}{P_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \cdot \left[ \frac{(R+R_L)^2}{R_L} \frac{k}{\alpha^2} \frac{1}{T_H} + \frac{R}{2R_L} + 1 + \frac{R}{2R_L} \frac{T_C}{T_H} \right]^{-1} = \eta_{carnot} . \eta^* \qquad (۹-۱)$$

ضریب بهره را به صورت زیر تعریف می کنیم :

$$Z = \frac{\alpha^2}{kR} \qquad (۱۰-۱)$$

اگر نرخ شارش گرما($k$) و مقاومت بازوها($R$) را به ترتیب بر حسب رسانندگی گرمایی($\kappa$) و رسانندگی الکتریکی($\sigma$) جایگذاری کنیم، ضریب بهره مطابق رابطه زیر بدست می آید :

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \qquad (۱۱-۱)$$

$\alpha^2 \sigma$ را معمولا عامل توان ترموالکتریکی می نامند.

با فرض اینکه مقاومت خارجی ضریبی از مقاومت بازوها باشد ($R = mR_L$)، خواهیم داشت :

$$\eta^* = \left[ 1 + \frac{1}{2m} \left( 1 + \frac{T_C}{T_H} \right) + \frac{(m+1)^2}{m} \frac{1}{T_H Z} \right]^{-1} \qquad (۱۲-۱)$$

همانطور که از رابطه فوق واضح است، برای داشتن بازده بیشتر در مواد ترموالکتریک ، باید ضریب بهره بزرگتری داشت. یکای ضریب بهره عکس یکای دما می‌باشد بنابراین ضریب بهره بدون بعد مطابق رابطه زیر تعریف می‌شود :

$$ZT = \alpha^2 \frac{\sigma}{\kappa} T \qquad (۱۳-۱)$$

#### ۱-۵-۱ راهکارهای افزایش $ZT$

گفته شد که مانع اصلی فراگیر شدن فناوری ترموالکتریک، کارایی پایین قطعات مربوطه است که ناشی از ضریب بهره پایین مواد ترموالکتریک موجود است (شکل ۱-۶). ضریب بهره مورد نیاز برای رقابت با فناوری‌های مرسوم موتورهای گرمایی و یخچال‌ها عددی حدود ۴-۳ است، در حالی که ضرایب بهره موجود حدود ۱ یا کمتر از آن است. مطابق رابطه (۱-۱۳)، برای داشتن ضریب بهره بزرگتر باید ضریب سیبک و رسانندگی الکتریکی را افزایش دهیم و رسانندگی گرمایی را کاهش دهیم.برای افزایش ضریب بهره دانشمندان راه کارهایی را پیگیری می کنند:

۱. جستجوی آلیاژهای جدید :

همانگونه که گفته شد، مشکل مواد ترموالکتریک کنونی اینجاست که دارای ضریب بهره پایینی هستند. به همین دلیل دانشمندان همواره در پی یافتن آلیاژهای جدیدی هستندکه بتوانند ضریب بهره بالاتری داشته باشند. در این میان دو دسته از مواد مورد توجه ویژه ای قرار گرفته اند[۹]:

دسته اول بلورهای شیشه-فونونی هستند که با نام اختصاری $PGEC$ [۱] شناخته می‌شوند و اولین بار توسط اسلک[۲] مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این مواد هدایت الکتریکی خوب اما هدایت گرمایی پایینی دارند و به همین خاطر به آن‌ها شیشه فونونی گفته می‌شود. از جمله این مواد می‌توان از اسکاتروديت[۳]ها و کلتریت[۴]ها نام برد. اسکاتروديت‌ها مانند $CoSb_3$ و کلتریت‌ها مانند $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ و $Sr_4Eu_4Ga_{16}Ge_{30}$ دارای ساختار قفس مانند هستند. وقتی تعدادی اتم سنگین در فضاهای خالی بین شبکه‌ای قرار می‌گیرند، رسانندگی گرمایی شبکه در مقایسه با ساختارهایی که پر نشده‌اند، به طرز چشمگیری کاهش می‌یابد. از طرفی، این مواد دارای رسانندگی الکتریکی خیلی خوبی هستند که باعث می‌شود خواص ترموالکتریکی خوبی از خود بروز دهند[۵].

دسته دیگر، مواد $LAST\text{-}m$ [۵] هستند که شامل آلیاژهای $AgPb_mSbTe_{m+2}$ می‌باشند. $AgSbTe_2$ آخرین عضو از گروه مواد $LAST\text{-}m$ می باشد که دارای ضریب سیبک $\mu v/K$ ۲۰۰ در دمای ۷۷۰ کلوین و رسانندگی گرمایی پایین $0,6 W/mK$ است. به همین دلیل گزینه بسیار مناسبی برای مواد ترموالکتریک است[۱۰] و لذا یکی از آلیاژهای مورد بررسی در پروژه حاضر می‌باشد.

۲. استفاده ار فناوری نانو به منظور کاهش رسانندگی شبکه[۹] :

رسانندگی گرمایی از دو سهم تشکیل شده است [۱]: رسانندگی گرمایی مربوط به الکترون ها که با $\kappa_e$ نشان داده می شود و رسانندگی گرمایی مربوط به ارتعاشات شبکه که با $\kappa_l$ نشان داده می شود. بنابراین می توان نوشت :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \qquad (۱-۱۴)$$

---

[۱] phonon-glass electron crystal

[۲] slack

[۳] Skutterudite

[۴] Clathrate

[۵] lead antimony silver tellurium