

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Danijel Kolaric

**KVAZIKRISTALI KAO POTENCIJALNI
TERMOELEKTRIČNI MATERIJALI**

Diplomski rad

Zagreb, 11. Srpnja 2011.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: PROFESOR FIZIKE I INFORMATIKE

Danijel Kolarić

Diplomski rad

KVAZIKRISTALI KAO POTENCIJALNI TERMOELEKTRIČNI MATERIJALI

Voditelj diplomskog rada: Dr. sc. Ana Smontara

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____
2. _____
3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 11. srpnja 2011.

Posebno bi se zahvalio svojoj mentorici dr. sc. Ani Smontara, jer se bez njezinog truda vjerojatno nikada ne bi upustio u izradu istraživačkog rada. Zahvaljujem joj jer me uvela u ovo područje znanosti, te je bila podrška i velika pomoć kod samog istraživanja, a posebno kod pisanja rada.

Zahvalio bi se i svojem komentoru, profesoru dr. sc. Antunu Tonejc koji je svojim komentarima doprinio boljem izgledu ovog rada.

Zahvalio bi se i profesorici dr. sc. Gorjani Jerbić-Zorc koja mi je razgovorom i svojim savjetima pomogla u izradi metodičkog dijela diplomskog ispita, jer s bogatim iskustvom u radu s učenicima uvelike je doprinijela mojem shvaćanju učeničkih problema.

Zahvaljujem se svim članovima Laboratorija za proučavanje transportnih svojstava na Institutu za fiziku, posebno višem asistentu dr. sc. Petru Popčević, koji je odvojio veliki dio vremena da mi pomogne u izradi ovog rada. Hvala mu i na mnogobrojnim diskusijama pomoću kojih mi je objasnio postupak izrade ovog rada.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1. Električna vodljivost.....	1
1.2. Toplinska vodljivost	3
1.3. Termostruja (Seebeckov efekt).....	6
1.4. Peltierov efekt.....	9
1.5. Thomsonov efekt	10
2. Kvizikristali	12
2.1. Otkriće i povijesni razvoj kvizikristala	12
2.2. Što su ustvari kvizikristali?	14
2.3. Podjela kvizikristala.....	17
2.3.1. POLIGONALNI KVAZIKRISTALI	17
2.3.2. IKOZAEDARSKI KVAZIKRISTALI	17
2.4. Termička stabilnost kvizikristala	18
3. Termoelektrični materijali-primjer kvizikristali.....	19
4. Eksperimentalne metode	23
4.1. Metoda za istovremeno mjerenje električne otpornosti i termostruje	23
4.2 Metoda mjerenja toplinske vodljivosti	25
5. Rezultati mjerenja.....	27
5. 1. Električna otpornost	27
5.2. Termostruja	28
5.3. Toplinska vodljivost	29
5.4. Koeficijent izvrsnosti.....	30
5.5 Zaključak	31
6. Popis literature:	32
7. Dodatak - metodički dio.....	34

1. Uvod

Tijekom 18. i 19. stoljeća znanstvenici su otkrivali mnoge zanimljive stvari na području elektriciteta i električne struje. Prva osoba koja je uočila i pokušala objasniti pojave vezane uz termoelektricitet bio Thomas Johann Seebeck (1770.-1831.). On je 1821. godine načinio strujni krug od dva različita materijala (metala), pri čemu su krajevi kruga na različitim temperaturama, odnosno spojište dvaju metala je na različitim temperaturama. Kada je približio magnetsku iglu kompasa, primijetio je njen otklon. Tada Seebeck nije znao da se magnetska igla otklonila zbog električne struje u vodiču, pa je ovu pojavu nazvao termomagnetskom, smatrajući da je pomoću temperaturnog gradijenta proizveo magnetsko polje.

Zatim je 1834. francuz Jean Charles Athanase Peltier (1785.-1845.) uočio drugu termoelektričnu pojavu koja je po njemu nazvana Peltierov efekt. On je naime uočio da spojište dvaju metala prolaskom električne struje grije ili hladi, ovisno o smjeru struje. Naime, to je naoko slično Joulovoj toplini ali u tom pokusu bez obzira na smjer struje, metalni vodič se može samo zagrijati. Peltierov efekt je potvrdio 1838. Heinrich Lenz pomoću spoja bizmuta i antimona.

Povezanost između Seebeckovog i Peltierovog efekta uočio je William Thompson (kasnije Lord Kelvin), koji ih je objasnio na temelju termodinamičkih razmatranja. On je i pretpostavio postojanje trećeg termoelektričnog efekta, odnosno da homogeni vodič možemo grijati ili hladiti, ovisno o smjeru toka električne struje s obzirom na temperaturni gradijent. Kasnije je eksperimentom potvrdio svoja teoretska predviđanja.

Pomoću ovih termoelektričnih efekata koje se prvenstveno zasnivaju na Seebeckovom i Peltierovom efektu, upoznat ćemo na koji način neki (termoelektrični) materijali temperaturni gradijent između krajeva vodiča pretvore u razliku potencijala.

1.1. Električna vodljivost

Električna vodljivost je jedno od najvažnijih svojstva metala, a to nas i u ovome diplomskom radu najviše i interesira. Pokušavajući objasniti električnu i toplinsku vodljivost u metalima, moramo obratiti pozornost na Drudeov model.

On je 1900. godine, pomoću kinetičke teorije plinova, koju je primijenio na elektrone izveo Ohmov zakon. Pokazao je da je specifična električna vodljivost σ , konstanta proporcionalnosti između gustoće struje \vec{j} i električnog polja u metalu, \vec{E} :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (1.1)$$

koja je u aproksimaciji relacijskih vremena τ , dana izrazom:

$$\sigma = \frac{ZN \cdot \tau \cdot e^2}{m} \quad (1.2)$$

gdje je τ srednje vrijeme između dva sudara (relaksacijsko vrijeme), m je masa elektrona a ZN (m^{-3}) koncentracija elektrona, a e naboj elektrona.

Za Drudeov model bitno je spomenuti njegove pretpostavke kojima je došao do ovih saznanja, a to su: međudjelovanje između dva sudara elektrona s okolinom se zanemaruje, odnosno sudari elektrona su slučajni i samo trenutno mijenjaju brzinu elektrona, a termička ravnoteža se postiže upravo tim sudarima elektrona. Po modelu kinetičke teorije plinova, pretpostavka je da u metalu imamo vodljive elektrone i pozitivno nabijene ione koji miruju (zanemaruje se njihovo termičko titranje).

Možemo primijetiti da po Drudeovoj pretpostavci elektroni bi trebali imati brzinu jer mora postojati dinamička ravnoteža između pozitivnih iona i negativnih elektrona. Uzmemo li srednju brzinu iz klasičnog ekviparticijskog teorema $\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{3}{2}k_B T$, koja iznosi reda veličine 10^5 m/s (na sobnoj temperaturi), dobivamo srednji slobodni put $l \sim 1 - 10 \text{ \AA}$ što odgovara međuatomskim razmacima i Drudeovoj pretpostavci.

Kada promatramo gibanje elektrona u trenutku kada na njih ne djeluje vanjsko polje i pod pretpostavkom da su im kinetičke energije jednake, to bi značilo da se svi elektroni gibaju istom brzinom. Naravno, te su brzine nasumično orijentirane u svim smjerovima i znamo da je onda njihov vektorski zbroj nula. Ali to svojstvo simetrije ne možemo primijeniti kada imamo vanjsko polje \vec{E} koje djeluje na njih.

Kada imamo vanjsko polje \vec{E} , mijenja se brzina elektrona i njihova srednja brzina će iznositi:

$$\vec{v}_{srednja} = -\frac{e\vec{E}\tau}{m}. \quad (1.3)$$

Sada zbroj brzina podijeljen s brojem elektrona više nije jednak nuli, a tu srednju brzinu nazivamo brzinom pomaka ili *driftnom brzinom*, čiji je smjer određen smjerom djelovanja vanjskog električnog polja [1].

Ako bi na te elektrone djelovala samo vanjska električna sila, oni bi sve više ubrzavali, a sa samim time i njihova električna vodljivost bi neograničeno rasla. No to se u vodičima ne događa, jer se elektroni u vodičima raspršuju na nepravilnostima kristalne rešetke, te se pri tome gubi dio brzine dobiven djelovanjem tog polja.

Pomoću relacije (1.1), dobijemo relaciju koja povezuje električni otpor i specifični otpor:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1.4)$$

dok je veza između specifičnog otpora i vodljivosti dana relacijom:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (1.5)$$

a veza između napona i električnog polja dana je relacijom:

$$U = \vec{E} \cdot l \quad (1.6)$$

te sile i električnog polja \vec{E} :

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} \quad (1.7)$$

Slijedi da iz zakona (1.1) u mikroskopskom obliku, dobije se makroskopski oblik zakona kojeg je i Ohm eksperimentalno potvrdio:

$$R = \frac{U}{I} \quad (1.8)$$

1.2. Toplinska vodljivost

Ukoliko se uspostavi razlika u temperaturi između dva krajeva nekog materijala, tada temperaturni gradijent $\vec{\nabla}T$, izaziva tok gustoće toplinske snage \vec{Q} . Za male temperaturne gradijente $\vec{\nabla}T$ uočena je proporcionalnost između toplinskog toka i gradijenta temperature

$$\vec{Q} = -\kappa \vec{\nabla}T \quad (1.9)$$

Ovaj izraz nazivamo Fourierovim zakonom. Ustvari, toplinska vodljivost jednaka je brzini prolaženja topline u smjeru gradijenta temperature, kroz jedinični presjek. Predznak minus ukazuje da je smjer toplinskog toka suprotan od smjera temperaturnog gradijenta. Koeficijent proporcionalnosti, κ naziva se toplinskom vodljivošću (J/msK) i dan je izrazom:

$$\kappa = \frac{1}{3} C v^2 \tau = \frac{1}{3} C v l \quad (1.10)$$

gdje je C specifični toplinski kapacitet promatranog nositelja topline, a v i l su njegova brzina, odnosno srednji slobodni put. Toplinu prenose elektroni i kristalna rešetka putem svojih titranja, tj. fonona. Pod pretpostavkom da se elektron-fonon međudjelovanje može zanemariti, ukupna toplinska vodljivost je dana zbrojem toplinskih vodljivosti elektrona κ_{el} i fonona κ_{fon} :

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{fon} \quad (1.11)$$

Relacija koja povezuje elektronsku toplinsku vodljivost s električnom dana je preko Wiedemann-Franzovog zakona:

$$\kappa_{el} = 3 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \sigma \quad (1.12)$$

gdje je k_B Boltzmanova konstanta, e naboj elektrona, T temperatura, a σ električna vodljivost. Wiedemann-Franzov zakon, odnosno proporcionalnost između električne i toplinske vodljivosti, je posljedica činjenice da tok elektrona istovremeno izaziva tok električnog naboja i tok energije (topline).

Naime, Lorentz je 1881. godine primijetio da je omjer $\frac{\kappa}{\sigma T}$ približno konstantan za većinu metala i taj broj nazivamo Lorentzovim brojem. Kasnije je Drude pokazao da je taj broj proporcionalan s kvadratom omjera Boltzmanove konstante i elektronskog naboja, te iz toga slijedi relacija (1.12).

Da bi dobili što bolju sliku kako toplinska vodljivost ovisi o temperaturi i u kakvoj je ovisnosti s električnom otpornošću, odnosno vodljivošću promotrit ćemo izvod Weidemann-Franzovog zakona. Toplinska vodljivost κ proporcionalna je umnošku srednjeg slobodnog puta Λ , brzine v i toplinskog kapaciteta elektrona C_v :

$$\kappa = \frac{\Lambda \cdot v \cdot C_v}{3}. \quad (1.13)$$

Električnu vodljivost ćemo izraziti pomoću srednjeg slobodnog puta:

$$\sigma = \frac{Z n \tau e \Lambda}{2 m v}. \quad (1.14)$$

Prema klasičnoj statističkoj fizici, prosječna kinetička energija elektrona određena je zakonom jednake raspodjele energije:

$$E = \frac{3k_B T}{2}. \quad (1.15)$$

Dok je izraz za toplinski kapacitet:

$$C_V = \frac{3Znk_B}{2}. \quad (1.16)$$

Pomoću relacija (1.13) i (1.14) možemo izračunati omjer električne i toplinske vodljivosti:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{4C_V E}{3Zne^2} \quad (1.17)$$

a ako u tu relaciju uvrstimo izraze (1.15) i (1.16) dobivamo Wiedemann-Franzov zakon:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = 3 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T. \quad (1.18)$$

Ovaj izvod Wiedemann-Franzovog zakona dobiven je pomoću klasične statističke fizike. Sommerfeld je primijenio kvantnu statističku fiziku i došao je do rezultata:

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2. \quad (1.19)$$

Primijetimo da smo dobili dva rezultata, jedan po klasičnoj a drugi po kvantnoj statističkoj fizici.

Promotrimo sada osnovne ovisnosti. Na visokim temperaturama možemo reći da je toplinska vodljivost konstantna ($\kappa = \text{konst.}$), a električna otpornost raste s povećanjem temperature, odnosno proporcionalna je s temperaturom ($\rho \propto T$). Vidimo da je to u redu s našim razmatranjima i da Weidemann-Franzov zakon vrijedi pri visokim temperaturama.

Na ekstremno niskim temperaturama možemo zanemariti raspršenje elektrona na fononima. Tada je električni otpor metala jednak konstantnom rezidualnom otporu ($\rho = \text{konst.}$), a toplinska vodljivost je proporcionalna s temperaturom ($\kappa \propto T$). Iz toga možemo zaključiti da Weidemann-Franzov zakon u blizini apsolutne nule je ispravan.

Bitna aproksimacija u ovim razmatranjima jest da smo mi uzeli samo elektronske doprinose u toplinskom vođenju, dok smo doprinose fonona zanemarili. To je u redu jer promatramo vođenje topline u metalima gdje većinu topline vode elektroni, a ne u poluvodičima i izolatorima gdje tu aproksimaciju ne bi mogli provesti. Kod poluvodiča i

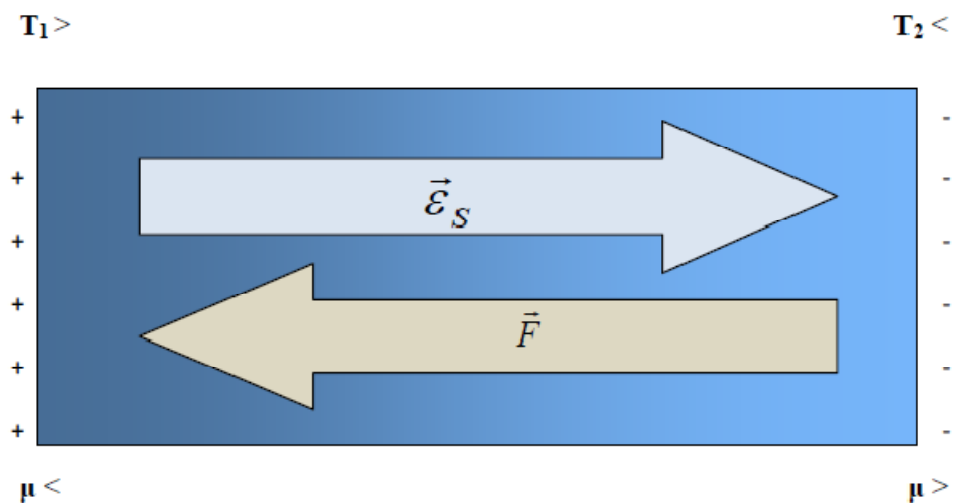
izolatora morali bi obavezno uzeti u obzir i doprinos fonona u toplinskom vođenju. To je obuhvaćeno relacijom (1.11).

1.3. Termostruja (Seebeckov efekt)

Kada zagrijavamo jedan kraj nekog električni vodljivog materijala, pod pretpostavkom da vrijedi Drudeova teorija električnog i termičkog vođenja u metalima, promatramo što će se događati s elektronima. Budući da elektroni imaju veću kinetičku energiju na toplijem kraju, postoji rezultantni tok elektrona prema hladnijem kraju. Elektroni se mogu gibati duž vodiča, s toplijeg kraja na hladniji, kako bi našli stanje niže energije. Zbog gibanja elektrona s toplijeg kraja uzorka na hladniji, javlja se razlika potencijala na krajevima uzorka. Na taj način dobiven je izvor elektromotorne sile. Za male razlike u temperaturama vrijedi izraz:

$$U_{12} = S\Delta T_{12}. \quad (2.1)$$

Ako znamo da vrijedi: $U_{12} \equiv \varphi_1 - \varphi_2 \equiv -\Delta\varphi_{12}$ i $\Delta T_{12} \equiv T_2 - T_1$, proizlazi da je S negativan za slobodan elektronski plin.



Slika 1.1 Shematski prikaz Seebeckovog efekta.

Konstantu proporcionalnosti S nazivamo Seebeckovim koeficijentom. Tu veličinu nazivaju i termostruja, ali bi primjereniji naziv bio *termoelektrična sila* ili bolje rečeno *termoelektrični napon*.

Elektroni su u odnosu na sredinu vodiča ekscitirani (na toplijem kraju) i kondenzirani (na hladnijem kraju) oko Fermijeve površine. Dakle, postoji kontinuirani porast srednje energije elektrona kako se približavamo toplijem kraju vodiča.

Ukoliko je gibanje elektrona dozvoljeno, oni će difundirati prema hladnijem kraju i tamo se akumulirati. Akumulirajući se na hladniji kraj vodiča elektroni stvaraju potencijalnu razliku koja se protivi daljnjem povećanju količine nagomilanog naboja. Naravno, elektroni s hladnijeg kraja također mogu naći prazna mjesta na toplijem kraju, pa u stacionarnim uvjetima postoji gibanje naboja u oba smjera. Razlika je jedino u tome da elektroni s toplijeg kraja kontinuirano prenose toplinu na hladniji kraj gdje ju predaju okolini, te je zbog toga efektivna struja kroz uzorak nula.

Razdvajanjem naboja unutar uzorka javit će se električno polje, odnosno Seebeckovo polje, koje će biti usmjereno prema hladnijem kraju vodiča:

$$\vec{\varepsilon}_s = S\vec{\nabla}T. \quad (2.2)$$

Električno polje djeluje kao da zaustavlja elektrone s toplijeg kraja, ali i vraća elektrone s hladnijeg kraja. Osim toga, i povećana koncentracija elektrona na hladnijem kraju uzrokuje vraćanje elektrona s hladnijeg kraja. U stacionarnom stanju oba toka naboja (s toplijeg i s hladnijeg kraja) bit će jednaka, no postojat će tok topline i to ne samo preko kristalne rešetke nego i preko elektrona od toplijeg prema hladnijem kraju.

Ako se prisjetimo da Maxwell-Boltzmanova statistika za elektrone predviđa doprinos toplinskom kapacitetu od $\frac{3}{2}k_B$ po elektronu, ali to eksperiment nije potvrdio. Nakon pojave kvantne teorije i Paulijevog principa, utvrđeno je da i za elektrone vrijedi Fermi-Diracova funkcija raspodjele, odnosno, ako u jednom elektronskom stanju može biti najviše jedan elektron tada su na temperaturi apsolutne nule popunjena sva elektronska stanja do Fermijevog nivoa, dok su ona iznad njega prazna. Fermijeva energija metala odgovara temperaturi od 10^5 K, te iz toga slijedi da toplinskom kapacitetu doprinose samo elektroni koji se nalaze udaljeni od Fermijevog nivoa za $k_B T$. Ti elektroni također doprinose i transportnim svojstvima metala pošto samo oni imaju mogućnost prelaska u viša energetska stanja termičkim ili elektromagnetskim pobuđivanjem. Ostali elektroni nemaju bliskih praznih stanja pa su kao zamrznuti na temperaturama bliskim sobnoj. Sada je jasno da je prosječna brzina elektrona reda veličine veća na sobnoj temperaturi nego što je Drude predvidio, te je praktički temperaturno neovisna. U ovom slučaju srednji slobodni put iznosi 10^3 Å i više, odnosno možemo zaključiti da se elektroni ne sudaraju s ionima. Ovo se naziva i Sommerfeldova teorija.

U okviru te teorije, promatrajući slobodni elektronski plin, možemo zaključiti da elektroni s toplijeg, ali i oni s hladnijeg kraja, mogu pronaći prazna stanja niže energije na suprotnom kraju. Ali prema statističkoj fizici i prirodi elektrona, očito je da je vjerojatnost prelaska elektrona s toplijeg kraja na hladniji znatno veća nego li u suprotnom slučaju. Prema tome dolazit će do gomilanja negativnog naboja na hladnijem kraju.

Kako imamo povećanje broja elektrona na hladnijem kraju dolazi i do povećanja kemijskog potencijala, μ , na hladnijem kraju. Iz statističke fizike znamo da se kemijski potencijal snižava s povećanjem temperature, što možemo vidjeti iz izraza:

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{12 E_F} \quad (2.3)$$

gdje je E_F Fermijeva energija, koja u slučaju slobodnog elektronskog plina možemo prikazati kao:

$$E_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m} \quad (2.4)$$

gdje je \hbar Planckova konstanta podijeljena s 2π , a n je broj elektrona po jedinici volumena[1].

Možemo zaključiti da na hladnijem kraju imamo veći μ , jer i električno polje povećava energiju svih elektrona na hladnijem kraju u odnosu na topliji kraj, te se stoga i cijela gustoća stanja podiže na hladnijem kraju. Dakle, u okviru Sommerfeldovog modela slobodnog elektronskog plina kao posljedica gradijenta temperature dolazi do pojave gradijenta kemijskog potencijala, odnosno elektrokemijskog potencijala μ^* .

Možemo primijetiti da je djelovanje tih gradijenata na elektrone suprotno. Naime, stacionarno stanje bit će postignuto kada se struja elektrona s toplijeg kraja (koja nastaje zbog temperaturnog gradijenta) izjednači sa strujom elektrona hladnijeg kraja (koja nastaje zbog gradijenta elektrokemijskog potencijala). Zaključujemo da je gradijent elektrokemijskog potencijala proporcionalan gradijentu temperature, odnosno, konstanta proporcionalnosti je ustvari Seebeckov koeficijent:

$$\frac{\nabla \mu^*}{-e} = S \nabla T \quad (2.5)$$

gdje je elektrokemijski potencijal

$$\mu^* = \mu + (-e)\varphi \quad (2.5a)$$

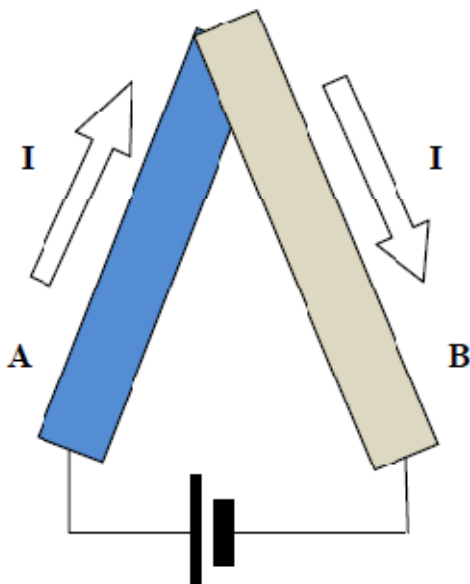
Iz te relacije vidimo da je gradijent elektrokemijskog potencijala uzrokovan preraspodjelom elektrona. Također iz relacije (2.5) možemo izvesti i još jedan izraz (definiciju) Seebeckovog koeficijenta:

$$S = \frac{1}{-e} \frac{d\mu^*}{dT} \quad (2.6)$$

1.4. Peltierov efekt

Uz Seebeckov efekt, termoelektricitet uključuje još dva efekta koji su međusobno povezani s termodinamičkim relacijama.

Ako imamo dva vodiča, tipa A i B, koji se nalaze na konstantnoj temperaturi T , te ako kroz njih propustimo struju I , tada ćemo pored stvaranja ireverzibilne Joulove topline primijetiti dvije pojave. Ako imamo spoj vodiča B-A-B tada na dva različita kraja spoja vodiča A s vodičima B, koji se nalaze na jednakoj temperaturi, doći će do apsorpcije (ili emisije) reverzibilne topline Q_π , koja se naziva i Peltierova toplina. Primijetimo da je ona proporcionalna struji I , dok je Jouleova toplina proporcionalna s kvadratom struje I^2 .



Slika 1.2 Shematski prikaz Peltierovog efekta

Možemo reći da je ustvari Peltierova toplina ona toplina koju moramo odvesti (ili dovesti) po jediničnom naboju koji prođe spojištem dvaju metala, da bi ono ostalo na istoj temperaturi. Znači, ako je za dani smjer struje na prvom spoju toplina emitirana, na drugom spoju će ista količina topline biti apsorbirana. A ako promijenimo smjer struje, apsorpcija i emisija zamijene mjesta.

Omjer između reverzibilne topline koji se izmijeni u jedinici vremena s okolinom, P_π (jedinice J/s) i struje I (A) je relativan Peltierov koeficijent:

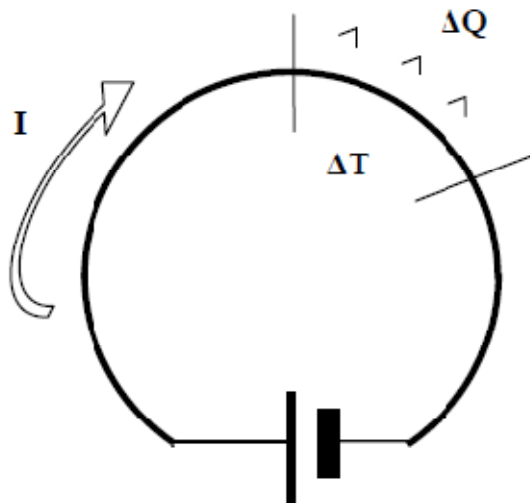
$$\Pi_{AB} = \frac{P_\pi}{I} \quad (2.7)$$

pri čemu je $\Pi_{AB} = \Pi_B - \Pi_A$.

1.5. Thomsonov efekt

Thomsonov efekt prvi je predvidio, a zatim i potvrdio Willam Thomson (Lord Kelvin) 1854. godine. Efekt opisuje emisiju ili apsorpciju topline duž nekog vodiča kojim teče struja zbog uspostavljenog temperaturnog gradijenta.

Iako je Thomsonov efek, mali i eksperimentalno se teško uočava, on je vrlo bitan da bi se razumjele termoelektrične pojave. Objasniti ćemo da Thomsonova toplina koja se javlja u ovom efektu, nije toplina koja je potrebna da bi se održao temperaturni gradijent, već je to toplina koju treba dovesti ili odvesti elektronu zbog promijene preraspodjele popunjenosti elektronskih stanja na različitim temperaturama duž istog vodiča.



Slika 1.3 Shematski prikaz Thomsonov efekta na homogenom dugačkom vodiču

Treći efekt koji ćemo spomenuti u ovom teorijskom dijelu, zasniva se na dugom homogenom vodiču kojim teče električna struja uzrokovana temperaturnim gradijentom. Ako odstranimo Jouleovu toplinu i disipaciju topline zbog raspršenja elektrona koji sudjeluju u toplinskoj vodljivosti, tada imamo reverzibilnu apsorpciju ili emisiju topline duž tog vodiča.

Apsorpcija (emisija) količine topline Q_T u jedinici vremena, P_T , proporcionalna je s promjenom temperature ΔT i strujom I :

$$P_T = \xi_T \cdot I \cdot \Delta T \quad (2.8)$$

pri čemu se koeficijent proporcionalnosti, ξ_T , naziva Thomsonovim koeficijentom.

Do objašnjenja Thomsonovog efekta možemo doći pomoću Peltierovog efekta. Znači, ako zamislimo da taj dugi homogeni vodič podijelimo na niz malih dijelova, tada možemo promatrati prijelaz elektrona iz jednog dijela na drugi, te se tamo javlja izmjena topline između vodiča i okoline. Naravno, da bi se taj proces mogao odvijati mora postojati razlika između Seebeckovih koeficijenata na tim dijelovima vodiča. Vidimo da je to analogno Peltierovom efektu na spoju dvaju materijala, ali na istoj temperaturi. Naravno, da bi to sve bilo zadovoljeno, Seebeckov koeficijent jednog materijala ovisi o temperaturi i mora postojati temperaturni gradijent duž tog vodiča. Tako da izraz:

$$\xi_T = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (2.9)$$

Na taj način dolazimo do činjenice kako Seebeckov koeficijent mora ovisiti o temperaturi kako bi se pojavio Thomsonov efekt.

Možemo uočiti kako iz ove relacije možemo dobiti još jednu definiciju termostruje, a to je da termostruja mjeri količinu prenesene topline po jediničnom naboju i po jedinici temperature.

2. Kvazikristali

Strukturni oblici kvazikristala su pravilni, ali ne i periodični. Oni stvaraju uzorke koji ispune čitav prostor iako im nedostaje translacijske simetrije. Za razliku od klasičnih kristala, koji prema klasičnom teoremu kristalografskog ograničenja, mogu posjedovati samo rotacijske simetrije 2, 3, 4 i 6 reda, uzorak Braggove difrakcije pokazuje da kvazikristali, oštrih vrhova s dugim simetrijama unutar strukture, imaju primjerice simetriju petog reda koja je kod kristala zabranjena.

Neperiodično popločavanje otkrili su matematičari u ranim 1960-ih, ali tek nekih dvadeset godina kasnije su pronađeni kvazikristali, i ta matematika počela se primjenjivati na proučavanju kvazikristala. Otkriće tih neperiodičnih oblika u prirodi, proizveo je paradigme u području kristalografije. Kvazikristale su istraživali i promatrali ranije, ali do 80-ih godina bili su poprilično zanemareni, jer je do tada prevladavalo drugačije mišljenje o atomskoj strukturi tvari.

2.1. Otkriće i povijesni razvoj kvazikristala

Iako su u 20. stoljeću fizičari bili iznenađeni otkrićem kvazikristala, njihov matematičke opis bio je već dobro poznat. Na primjer, pločice u srednjovjekovnoj islamskoj džamiji u Isfahan (Iran), raspoređene su u kvazikristalni uzorak, sugerirajući da su njihovi dizajneri postigli matematičko otkriće 500 godina ranije nego li zapadni znanstvenici [2]. Godine 1961, Hao Wang je postavio pitanje da li je moguće neperiodičko popločavanje ravnine konačnim skupom pločica [3]. On pretpostavlja da je taj problem rješiv, oslanjajući se na pretpostavku da s bilo kojim skupom pločica, koje mogu popločiti neku ploču, možemo to učiniti na periodičan način. Njegov učenik, Robert Berger, dvije godine kasnije našao je prvo neperiodičko popločenje s oko 20.000 kvadratičnih pločica (koje se sada zovu Wangove pločice) koje mogu popuniti neku ploču, ali ne periodički. Kako je broj poznatih aperiodičnih kompleta pločica rastao, činilo se da svaki skup sadrži manje pločica od prethodnog. Roger Penrose predlaže, 1976. godine, da od samo dviju pločica, ovisno o rotacijama, popuni se čitava ploča (to nazivamo Penroseovim popločavanjem). Dobilo se neperiodično popločavanje ravnine od svega dviju različitih pločica. Ovo popločavanje pokazuje petostruku simetriju, koja je zabranjena kod kristala. Gledajući unatrag u povijest, slično popločavanje uočeno je kod nekih ukrasnih popločavanja koje su osmislili neki od srednjovjekovnih islamskih arhitekata [2]. Alan Mackay pokazao je 1982. godine eksperimentom, da difrakcijska slika iz Penroseovog popločenja ima dvodimenzionalnu Fourierovu

transformaciju koja se sastoji od oštih 'delta' vrhova koji su raspoređeni u peterostruko simetričan uzorak. U isto vrijeme, Robert Ammann je stvorio aperiodičan skup pločica koje su činile osmerostruko simetriju, koja je također zabranjena kod kristala. Ova dva primjera matematičkih kvazikristala pokazala su da ih se može izvesti pomoću opće metode koja ih tretira kao projekcije više-dimenzionalne rešetke. Različite dvo i trodimenzionalne aperiodične rešetke mogu se dobiti iz četvero ili više dimenzionalnih hiperrešetki, isto kao što se jednodimenzionalni Fibonaccijev niz može izvesti iz jednostavne kvadratne dvodimenzionalne rešetke. Ikozaedarski kvazikristali u 3 dimenzije, koje je otkrio Dan Shechtman, projicirane su sa 6-ero dimenzionalnim hiperkubičnim rešetkama od strane Peter Kramera i Roberto Neria 1984. godine. Popločavanje se formira pomoću dviju pločica romboedarskog oblika.

Povijest kvazikristala počinje 1984. godine s člankom D. Shechtmana i njegovih suradnika gdje su pokazali jasnu difrakciju na uzorku s peterostrukom simetrijom. Difrakcija je zabilježen na leguri Al-Mn, koja je stvorena naglim hlađenjem poslije taljenja. [4] Sljedeće godine, Ishimasa, izvijestio je da je pronašao dvanaestostruko simetriju kod Ni-Cr čestica. [5] Ubrzo nakon toga, pronađena je difrakcijska slika s osmim redom simetrije kod V-Ni-Cr i Si-Ni-Si legura. [6] Tijekom narednih godina otkrivene su stotine kvazikristala, s različitim sastavima i različitim simetrijama. Prvi kvazikristalni materijali bili su termodinamički nestabilni, odnosno kad se zagriju, formirali su redovite kristale. 1987. godine otkriven je prvi od mnogih stabilnih kvazikristala, tako da je to omogućilo proizvodnju velikih količina uzoraka za proučavanje i otvaranje vrata na potencijalne aplikacije gdje će se ti kvazikristali primjeniti. 2009. godine pronađen je prvi mineraloški nalaz koji je ponudio prve dokaze da kvazikristali mogu postojati u prirodi. Naravno, pod uvjetom da su nastali u prikladnim geološkim uvjetima. [7] To je potvrdio uzorak pronađen u Rusiji, gdje je utvrđeno da se nakupljena zrna do veličine 0,1 milimetara nalaze u različitim fazama, uglavnom sadrže cink ili željezo, ali još i neke neidentificirane Al-Cu-Fe minerale, te imaju $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$ kvazikristalnu fazu. Kvazikristalna zrna su visokih kristalnih kvaliteta, jednaka onima koja spadaju jednima od najboljih uzoraka proizvedenih u laboratorijima. [8]

Godine 1972, de Wolf i van Aalst [9] objavili su da difrakcijska slika dobivena od natrijevog kristala, ne može biti označena s tri indeksa, već je potreban još jedan, koji će podrazumijevati da je osnovna struktura imala četiri dimenzije u uzajamnom prostoru. Treba spomenuti da je bilo i ostalih sličnih slučajeva, ali sve dok koncept kvazikristala nije bio objašnjen, ti radovi su bili uglavnom odbijani. Krajem osamdesetih godina prošlog stoljeća, ideja je postala prihvatljiva i 1991. godine, Međunarodna unija za kristalografiju mijenja

definiciju kristala, svodeći je da postoji mogućnost za proizvodnju uzorka koji će imati jasnu difrakciju i priznavanje mogućnosti da položaji atoma budu periodični ili neperiodični. Od tada su definirane simetrije u skladu s prijevodom kao "kristalografske", gdje ostavljaju dovoljno prostora za druge "nekrystalografske" simetrije. Tako aperiodične ili kvaziperiodične strukture mogu se podijeliti u dvije glavne skupine: one koje imaju kristalografsko točkastu grupu simetrija, kojima pripadaju neproporcionalne modulirane strukture i kompozitne strukture, a one s nekrystalografskom točkastom grupom simetrija, kojoj primjerice pripadaju kvazikristalne strukture.

Pojam 'kvazikristal' prvi put je korišten ubrzo nakon objave Shechtmanovog otkrića, u radu Steinhardta i Levine. [10] Međutim, pridjev 'kvazikristalan' je primijenjen na bilo koji uzorak s neobičnom simetrijom, odnosno na simetriju koja je kod kristala zabranjena.

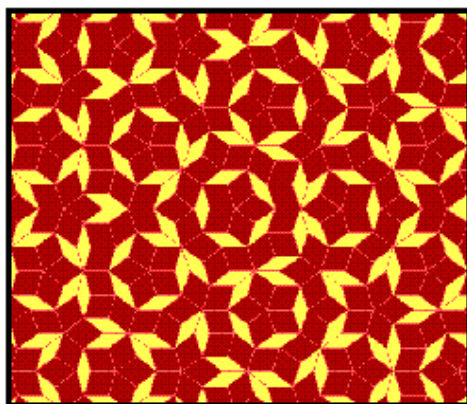
2.2. Što su ustvari kvazikristali?

U klasičnoj kristalografiji, kristali su definirani kao trodimenzionalni periodični rasporedi atoma s periodičnom translacijom duž triju glavnih osi. Tako je moguće postići beskonačno produžene kristalne strukture na način da poslagivanjem jediničnih ćelija, se ne popuni čitav prostor. Normalne kristalne strukture možemo opisati pomoću jedne od 230 prostornih grupa, koje opisuju rotacijske i translacijske simetrije elemenata prisutnih u strukturi. Difrakcija uzoraka normalnih kristala pokazuje nam kristalografske točke simetrije (koje pripadaju u jednu od 11 Laueovih skupina). Međutim, 1984 godine, Shechtman, Blech, Gratias i Cahn objavili su članak koji je obilježio otkriće kvazikristala [4]. Oni su pokazali elektronsku difrakciju na uzorku legure aluminija i mangana s oštrom refleksijom i simetrijom 5. reda. Čitav niz podataka difrakcije uzoraka odgovarala je ikozaedarskoj simetriji recipročnog prostora. Od tada su pronađeni mnogi kvazikristali, bilo u stabilnom ili metastabilnom stanju. To su razne legure s aluminijem kao jednim od sastojaka. Prema strukturi kvazikristala imamo dvije skupine, a to su ikozaedarski kvazikristali i poligonalni kvazikristali. Možemo reći da su kvazikristali materijali sa savršeno dugim uređenjem, ali bez mogućnosti da prevedu tu periodičnost u trodimenzionalni prostor.

Budući da kvazikristali nemaju periodičnost barem u jednoj dimenziji, nije ih moguće opisati u 3D-prostoru jednako lako kao i normalne kristalne strukture. Zbog toga postaje sve teže pronaći matematički formalizama za interpretaciju i analizu podataka difrakcije. Običnim kristalima možemo dodijeliti tri cjelobrojne vrijednosti (odnosno Millerove indekse) na područjima promatrane refleksije [11]. To je rezultat da možemo translirati periodičnost

kristala na trodimenzionalni prostor. Kako bi se dodijelili cjelobrojni indeksi za intenzitet difrakcije kvazikristala, potrebno je najmanje 5 linearno nezavisnih vektora. Dakle, trebamo 5 cjelobrojnih indeksa za poligonalne kvazikristale i 6 cjelobrojnih indeksa za ikozaedarske kvazikristale. Možemo ih nazvati generaliziranim Millerovim indeksima, odnosno potrebnih n vektora za linearnu kombinaciju N dimenzionalnog recipročnog prostora. Zbog toga tu je i N -dimenzionalan izravan prostor u kojem se struktura može izgraditi. Tu se misli na onu strukturu koja je i dovela do difrakcije promatranog uzorka kvazikristala. Pojednostavljeno možemo reći da u višedimenzionalnom prostoru možemo opisati kvaziperiodične strukture kao periodične. Stvarna kvaziperiodična struktura u stvarnom 3D fizičkom prostoru može se dobiti pomoću odgovarajuće projekcije. Zbog toga, dovoljno je definirati jedan dio ćelije u N -dimenzionalnoj strukturi. Omogućeno je da se opiše cijela struktura kvazikristala s konačnim skupom parametara. Ako ga opisujemo u 3D prostoru potrebno nam je tisuće atoma da bi dobili reprezentativan opis segmenata cijele strukture, kao i sve parametre koji idu uz to (npr. tisuće pozicija).

Prije negoli su kvazikristali otkriveni 1984. godine, britanski matematičar Roger Penrose smislio je način kako da prekrije ploču na neperiodički način pomoću dvije različite vrste pločica. Primjer se može vidjeti na slici 2.1.



Slika 2.1 Prikaz Penroseovog popločavanja

Pločice (rombovi) su raspoređeni na način da se poštuju određena pravila podudaranja. Ekvivalent popločavanje može se promatrati za 3D položaj u prostoru. To se zove 3D Penroseovo popločavanje, koje se sastoji od *romboida* umjesto rombova. Takva 2D i 3D popločavanja imaju nekoliko važnih svojstava, kao što su podudarnost, što znači da bilo koji dio pločica se javlja opet u nekom predvidivom području (ili volumenu). Nakon otkrića kvazikristali u 1984. uočena je sličnost između ikozaedarskih kvazikristala i 3D Penroseovog

uzorka. Stavljanjem atoma na vrhove 3D Penroseovog uzorka, mogu se dobiti Fourierove transformacije, što vrlo dobro objašnjava difrakciju pronađenu na uzorku kvazikristala Al-Mn. Na sličan način možemo koristiti i 2D Penroseovo popločavanje da bi na sličan način objasnili dekadagonalni kvazikristal, koji se u najjednostavnijem slučaju sastoji od dva sloja petog stupnja simetrije, koji su zakrenuti za 18 stupnjeva, tako da projekcija uzduž osi rotacije daje deseti stupanj simetrije. Kao što je navedeno iznad, također je moguće izvesti popločavanje na vrhovima pomoću N-dimenzionalnog prostora (gdje $n > 3$). U tom slučaju možemo dobiti pločice po projekciji za N-dimenzionalne periodične rešetke (npr. hiperkubična mreža).

Ukratko, možemo se koristiti kvaziperiodičnim popločavanjem kao metodom, koja nam daje kvazikristalnu strukturu. Naravno, to je moguće samo ako ju popunimo s atomima na odgovarajući način.

Kvazikristali nastaju kod legura aluminija s prijelaznim metalima, kao što su željezo ili bakar. Oni se razlikuju po svojoj posebnoj simetriji, kao što su rotacijska simetrija ikozaedara, koji su zabranjeni u kristalnim strukturama. Iako nedostaje translacijska periodičnost, kvazikristali prikazuju translacijsku kvaziperiodičnost, što je dovelo do gustih točaka (Braggove točke) prikazanih na elektronskom difraktogramu Al-Cu-Fe kvazikristala (slika 2.2.). [12]



Slika 2.2 Elektronski difraktogram Al-Cu-Fe uzorka kvazikristala

Rasprostranjena komercijalizacija kvazikristala čeka otkrića, gdje će se koristiti za neke nove materijale, čije će karakteristike biti neobična tvrdoća i krtoš, nizak koeficijent trenja, te visoka toplinska i električna otpornost. Neki predloženi programi, gdje bi se ti materijali mogli koristiti su: otpornost na površinsku uništavanje drugih materijala, obrada drugih metala u kuglične ležajeve, te materijali za tave.

2.3. Podjela kvazikristala

Nakon otkrića Shechtmana, otkrivene su na stotine kvazikristala koje su naravno i potvrđene. Od tada, pa do danas, kvazikristali više nisu jedinstveni oblik čvrstog stanja, oni postoje i u mnogim metalnim legurama, a javljaju se i kod nekih polimera. Kvazikristali se nalaze najčešće u legurama aluminijuma (Al-Li-Cu, Al-Mn-Si, Al-Ni-Co, Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Cu-V, itd.), ali poznate su i brojne druge legure (Cd-Yb, Ti-Zr-Ni, Zn-Mg-Ho, Zn-Mg-SC, In-Ag-Yb, Pd-U-Si, itd.). [13]

U teoriji, postoje dvije vrste kvazikristala, a to su poligonalni kvazikristali i ikozaedarski kvazikristali.

2.3.1. POLIGONALNI KVAZIKRISTALI

Najbitnije je istaknuti da kod tih kvazikristala imamo karakteristično postojanje kvaziperiodičnih ravnina koje mogu imati osi 8, 10 i 12 reda simetrije. Zbog toga imaju i nazive oktagonadni, dekadagonalni i dodekadagonalni kvazikristali. Njihove ravnine se periodički slažu u smjeru okomitom na njih, te su oni kvaziperiodični u dvije dimenzije, dok su u trećoj periodični.

2.3.2. IKOZAEDARSKI KVAZIKRISTALI

Ikozaedarski kvazikristali, za razliku od poligonalnih, su neperiodični u svim dimenzijama. Njihovi atomi poslagani su u grozdove ikozaedarske simetrije, što znači da imaju 12 osi rotacija petog reda, 20 osi rotacija trećeg reda i 15 osi rotacija drugog reda. Jedni od najčešćih grozdova su Bergmanov i Mackayev, a sastoje se od nekoliko slojeva. Čitavi grozdovi koji tvore kristal, mogu se međusobno preklapati i na taj način tvore složenu strukturu.

2.4. Termička stabilnost kvazikristala

Što se tiče toplinske stabilnosti, razlikujemo tri vrste kvazikristala:

- stabilni kvazikristali koji su nastali sporim hlađenjem ili lijevanjem gdje se naknadno grije, žari [14].
- metastabilni kvazikristali koji su načinjeni taljenjem i rotacijom, te
- metastabilni kvazikristali koji su nastali kristalizacijom amorfne faze [15].

Osim za sustave Al-Li-Cu, svi stabilni kvazikristali su gotovo bez defekata i nereda, o čemu svjedoče x-zrake i elektronska difrakcija, koje nam otkrivaju oštre vrhove širina kao i oni kod savršenih kristala, primjerice kao što je slučaj kod silicija. Difrakcije na uzorcima pokazuju peterostruke, trostruke i dvostruke simetrije, a refleksije su kvaziperiodično raspoređene u tri dimenzije.

Početak mehanizama stabilizacije drugačiji je za stabilne i metastabilne kvazikristale. Ipak, postoji zajednička značajka u većini promatranih kvazikristala koji stvaraju tekućine ili njihove legure pothlađene tekućine a to je lokalni ikozeadarski red. Ikozeadarski red je u ravnoteži u tekućem stanju kod stabilnih kvazikristala, dok ikozeadarski red prevladava u pothlađenom tekućem stanju kod metastabilnih kvazikristala.

3. Termoelektrični materijali-primjer kvazikristali

Sami smo svjedoci kako u mnogim postrojenjima, vozilima, strojevima, električnim instalacijama i drugdje imamo višak otpadne topline koja se jednostavno emitira u okolinu i od nje nema nikakve koristi. Stoga postoje mnogi termoelektrični materijali, koji mogu generirati električnu energiju iz te otpadne topline ili se ti materijali koriste kao poluvodički Peltierovi hladnjaci. Stoga bi razvoj termoelektričnih materijala mogao igrati važnu ulogu u rješenu održive energije na planeti. Takav razvoj uvjetovan je na pronalaženju materijala s visokom termoelektričnom učinkovitosti, za razliku od one koja je trenutno dostupna. To je ujedno i izazov zbog proturječne kombinacije osobine materijala koje su potrebne da bi on imao kvalitetna i iskoristiva svojstva. Zbog napretka u modernoj sintezi materijala i posebnim tehnikama, pogotovo kod nano materijala, smatramo da se približava novo vrijeme za složene termoelektrične materijale. Spomenut ćemo u radu koji su nedavni napredci u tom području, naglašavajući koje se to strategije koriste za poboljšanje termostruje.

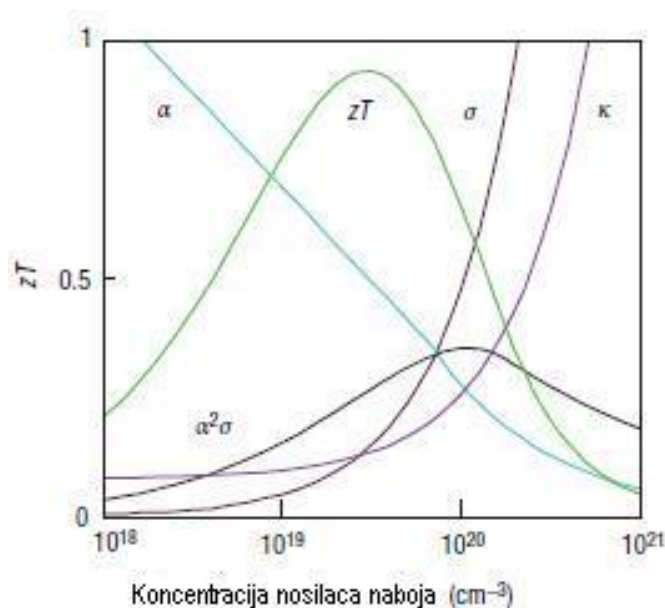
Kao što znamo u svijetu se zbog potražnje za energijom događaju mnoge eskalacije i u skladu s time dolazi do socijalnih i političkih nemira, pa čak i ratova. Naravno, druga strana priče u svemu tome jest i utjecaj izgaranja fosilnih goriva na okoliš a samim time i na globalne klimatske promijene. Zbog toga opet dolazi do sve češćih ekstremnih razlika u vremenskim uvjetima, te sve jačim i češćim prirodnim katastrofama. Ne možemo tvrditi da je to samo naša krivica, ali svakako moramo priznati da smo svojim (ne)ponašanjem pospjeli takav slijed događaja.

Jedan od načina kako bismo mogli poboljšati našu sve veću potražnju za električnom energijom jeste iskorištenje otpadne topline pomoću termoelektričnih generatora. U svakodnevnom životu možemo primijetiti kako se gotovo svi uređaji oko nas griju i kao takva toplina odlazi u okolinu bez da je kvalitetno iskoristimo. Pogotovo kada promatramo automobile, industrijske strojeve u procesima, svi oni proizvode ogromne količine neiskorištene otpadne topline, koja bi se mogla pretvoriti u električnu energiju pomoću termoelektričnih uređaja. Kao takvi, termoelektrični generatori su poluvodički uređaji bez pokretnih dijelova, te su zbog toga tihi i pouzdani, što ih čini idealnim za male generatore proizvodnje energije. Da to nije samo u teoriji, potvrđuju nam i nastojanja da je već u tijeku zamjena alternatora u automobilima s termoelektričnim generatorom koji je montiran na ispušni sustav, čime se smanjuje njihova potrošnja za 5 %, odnosno povećava se njihova iskoristivost. Napredak termoelektričnih materijala također bi mogao omogućiti zamjenu kompresijskih rashladnih hladnjaka sa čvrstim Peltierovim hladnjacima. [16]

Termoelektrični uređaji su u većini slučajeva bili previše neučinkoviti u većini aplikacija, s obzirom ako smo gledali kolika je cijena njihove izrada, odnosno omjer dobiveno/uloženo. Međutim, od sredine devedesetih godina, ponovo je počelo oživljavanje interesa u području termoelektričnih uređaja kada su neka teorijska predviđanja predložila da se kod termoelektričnih uređaja može uvelike poboljšati njihova učinkovitost kroz nanostrukturni inženjering, što je i dovelo do eksperimentalnih nastojanja da se pokaže visoka učinkovitost tih termoelektričnih materijala.

Osnovni temelj kod istraživanja svojstava termoelektričnih materijala jeste da se zadovolje svojstva koja su u međusobnoj suprotnosti. Da bi što više povećali koeficijent izvrsnosti (eng. *Figure of merit ZT*), odnosno, da bi dobili što veću termostruju (koja je kako smo već ranije rekli apsolutna vrijednost Seebeckovog koeficijenta), moramo imati visoku električnu vodljivost, a nisku toplinsku vodljivost.

Kako bi dobili što veću termostruju, potreban nam je samo jedan tip nosilaca naboja. Dakle promatrat ćemo samo vodiče ili p-tipa ili n-tipa. Jer ako imamo oba tipa vodiča, miješani p i n-tip, desit će se vodljivost oba nosilaca naboja koja će poništiti inducirani Seebeckov napon.



Slika 3.1. Prikaz transportnih koeficijenata prema koncentraciji nosilaca naboja

Slika 3.1. prikazuje kompromis između visokih termostruja te visoke električne vodljivosti u termoelektričnim materijalima. Taj kompromis mora biti pogođen kako bi se povećao koeficijent izvrsnosti, odnosno ZT ($S^2 \sigma T / \kappa$), gdje je κ je toplinska vodljivost. Sam

vrh, odnosno područje najvišeg koeficijenta izvrsnosti, obično se dešava kada je koncentracija nosilaca naboja između 10^{19} i 10^{20} nosioca po kubnom centimetru. Naravno, to ovisi o sastavu materijala, tj. takve koncentracije nosilaca naboja možemo pronaći kod jako dopiranih poluvodiča, te u metalima. Napomenimo samo koje su još vrijednosti i mjerne jedinice za pojedine vrijednosti. Na osi y , toplinska vodljivost, κ , ide od 0 do najveće vrijednosti od $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Seebeckov koeficijent, S , ide od 0 do $500 \mu\text{VK}^{-1}$, dok je električna vodljivost, σ , u području od 0 do $5000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Istraživanja su pokazala, kako su dobri termoelektrični uređaji obično jako dopirani poluvodiči. Kod njih je termoelektrični faktor snage, $S^2\sigma$, maksimalan kada je koncentracija nosilaca naboja veća nego li u slučaju za koeficijent izvrsnosti. Razlika između vrhova krivulja, za koeficijent izvrsnost i termoelektrični faktor snage je još veća kod novijih termoelektričnih materijala, kod kojih je toplinska vodljivost manja. U ovom slučaju krivulja je prikazana za Bi_2Te_3 .

Efektivna masa nosilaca naboja predstavlja još jedno neslaganje, jer velika efektivna masa proizvodi veliku termostruju, ali joj je električna vodljivost slaba. Relacija koja točno pokazuje ovisnost između efektivne mase i pokretljivosti nosilaca naboja je složena i mi ju nećemo razmatrati. Možemo samo reći da ona ovisi i o elektronskoj strukturi, mehanizmima raspršenja i o anizotropiji. Ustvari, izrazi za efektivnu masu mogu se separirati u anizotropnu kristalnu strukturu.

Ponovni interes za termoelektrične materijale, potaknuo je znanstvenike da na novim područjima i pomoću novih tehnologija pronađu takve materijale da im koeficijent izvrsnosti, ZT , bude što veći. Sredinom devedesetih godina prošlog stoljeća, teoretska predviđanja sugerirala su da se termoelektrična učinkovitost može uvelike poboljšati kvantnim zatvaranjem elektronskih nosilaca naboja. Energija elektrona skupljena u kvantno-ograničenim strukturama postupno je uža kako se ograničenja povećava a dimenzionalnost se smanjuje. Te uske trake, trebale bi stvarati veliku efektivnu masu, stoga bi i Seebeckov koeficijent trebao biti veći. Osim toga, dizajnirane heterostrukture sličnih dimenzija, mogle bi odvojiti Seebeckov koeficijent i električnu otpornost što bi u konačnici rezultiralo većim koeficijentom izvrsnosti. Termoelektrični materijali, koji su bazirani na takvim predviđanjima, još su uvijek u fazama razvijanja i njihove karakteristike tek trebaju biti testirane. Ali kako bilo, ta predviđanja, potaknula su nova razmišljanja i interes u području kompleksnih termoelektričnih materijala.

Možemo spomenuti da na tom području, kod nedavno otkrivenih kompleksnih termoelektričnih materijala s koeficijentom izvrsnost većim od 1 ($ZT > 1$), najvažnija novina jest da većina kristalnih rešetki ima nižu toplinsku vodljivost od sadašnjih komercijalnih

materijala. Taj rezultat je postignut na način da smo se približili „fononskom staklu“ (eng. *phonon glass*), gdje je pritom zadržana struktura „elektronskog kristala“ (eng. *electron crystal*). Taj rezultat direktno utječe na koeficijent izvrsnosti, koji zbog tog svojstva raste.

Postoje tri glavne strategije koje omogućuju kako smanjiti toplinska vodljivost. Prvi način je da se rasprše fononi unutar jedinične ćelije na način da se stvore nestabilne strukture ili točkasta oštećenja. Drugi način jest upotrebljavanje kompleksne kristalne strukture da se odvoji „elektronski kristal“ od „fononskog stakla“. Ovdje je cilj da se postigne „fononsko staklo“ a da se pri tome ne poremeti kristaličnost na transportnim područjima samih elektrona. Treći način je da se rasprše fononi na sučeljima, što dovodi do višefaznih kompozita koji su proizvedeni na nano skali. Ti nanostrukturalni materijali mogu se nanositi kao ultra tanki slojevi, što im omogućuje širu primjenu.

4. Eksperimentalne metode

Kako bi realizirao eksperimentalni dio ovog rada, mjerenja su napravljena u *Laboratoriju za proučavanje transportnih svojstava* pod ko-mentorstvom dr. sc. Petra Popčevića, višeg asistenta Instituta za fiziku.

Mjerenja električne vodljivosti, termostruje i toplinske vodljivosti na temperaturama višim od temperature tekućeg helija obavljena su u laboratoriju pomoću postojeće opreme i računalnih programa, detaljan opis metoda nalazi se u literaturnim navodima [17, 18].

4.1. Metoda za istovremeno mjerenje električne otpornosti i termostruje

Električni otpor mjeren je metodom četiri kontakta. Dvije zlatne žice (promjera 50 μm) zalijepi se na krajeve uzorka srebrnom pastom (Dupont 4929) i služe kao strujni kontakti (slika 4.1). Na uzorak se istom pastom zalijepi i dva termočlanka (kromel i zlato s 0.07 at.% željeza) čije zlatne žice služe kao naponski kontakti. Kroz uzorak se putem strujnih kontakata pusti istosmjerna struja jakosti I te iz generiranog napona, U , izmjerenog na naponskim kontaktima, prema Ohmovom zakonu izračuna otpor uzorka:

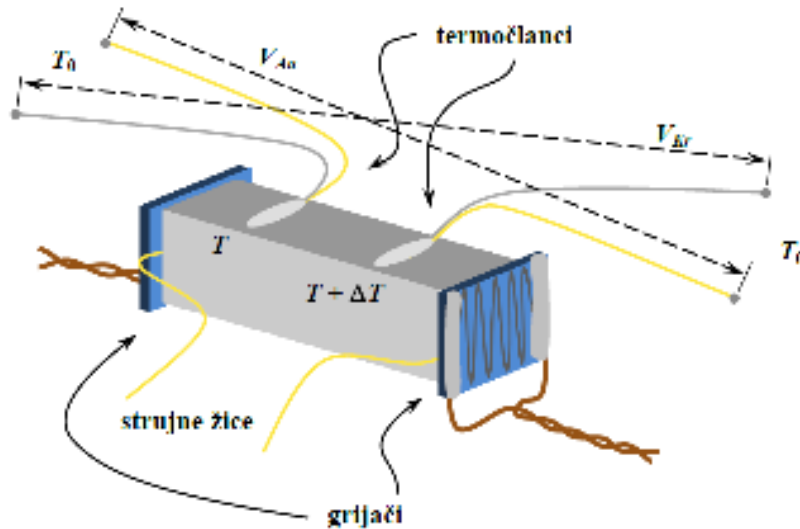
$$R = \frac{U}{I}. \quad (4.1)$$

Poznavanjem poprečnog presjeka uzorka, A , te razmaka između naponskih kontakata, l , dobiva se električna otpornost uzorka prema relaciji:

$$\rho = R \frac{A}{l}. \quad (4.2)$$

Ukoliko duž uzorka postoji temperaturni gradijent, ΔT , kao posljedica njega javit će se i pad napona duž uzorka, ΔV . Koeficijent proporcionalnosti između generiranog termoelektričnog napona i temperaturnog gradijenta naziva se Seebeckov koeficijent ili termostruja, S :

$$\Delta V = S\Delta T \quad (4.3)$$



Slika 4.1: Shematski prikaz metode za istovremeno mjerenje električnog otpora (R) i termostruje (S).

Za mjerenje termostruje potrebni su nam termočlanci od dva materijala različitih termostruja. Ovdje su korištena dva termočlanaka sastavljena od žica kromela (legura kroma i aluminijsa) i zlata s 0.07 at.% željeza debljine 50 μm . Spojišta termočlanaka su srebrnom pastom (Dupont 4929) zalijepljena na uzorak kako je prikazano na slici 4. **Error! Reference source not found.** tako da imaju električni kontakt s uzorkom. Slobodni krajevi žica termočlanaka zalemljeni su za sidra na nosaču. Na jedan kraj uzorka je GE (General Electric) lakom zalijepljen RuO_2 otpornik od $1\text{k}\Omega$ koji služi kao grijač. Puštanjem struje kroz otpornik duž uzorka se uspostavi temperaturni gradijent ΔT tako da se spojišta termočlanaka nalaze na različitim temperaturama T i $T + \Delta T$. Ukoliko su krajevi žica termočlanaka (koji su zalemljeni na sidra na nosaču) na istoj temperaturi T_0 za pad napona duž kromelne grane termočlanaka vrijedi:

$$V_{Kr} = S_{Kr}(T + \Delta T - T_0) + S_u [T - (T + \Delta T)] + S_{Kr}(T_0 - T) = (S_{Kr} - S_u)\Delta T \quad (4.4)$$

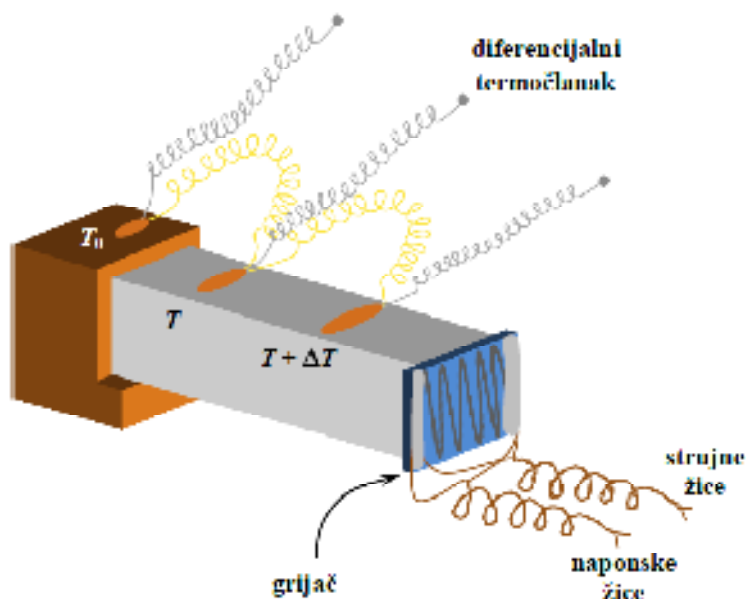
gdje je S_{Kr} termostruja kromela, a S_u termostruja uzorka. Slična relacija vrijedi i za napon na zlatnoj grani termočlanaka, V_{Au} , tako da termostruju uzorka dobivamo pomoću relacije:

$$S_u = S_{Kr} + \frac{V_{Kr}}{V_{Au} - V_{Kr}}(S_{Kr} - S_{Au}). \quad (4.5)$$

Za što pouzdanija mjerenja termostruje nužno je prema relaciji (4.5) za žice termočlanaka birati materijale sa što većom razlikom njihovih apsolutnih termostruja.

4.2 Metoda mjerenja toplinske vodljivosti

Shematski prikaz korištene metode mjerenja toplinske vodljivosti prikazan je na slici 4.2. Na jedan kraj uzorka GE lakom zalijepljen je otporna žica koja služi kao grijač. Drugi kraj je nalijepljen na bakreni nosač koji služi kao toplinski spremnik. Grijač dovodi uzorku toplinu Q , te se kroz uzorak uspostavlja tok topline Φ_0 i gradijent temperature ΔT .



Slika 2: Shematski prikaz metode mjerenja toplinske vodljivosti.

Koeficijent toplinske vodljivosti (u daljnjem tekstu toplinska vodljivost), κ , prema Fourierovom zakonu vođenja topline $\Phi_0 = Q/A$ definiran je relacijom:

$$\kappa = -\frac{l}{A} \frac{Q}{\Delta T} \quad (4.6)$$

gdje je A površina poprečnog presjeka uzorka, a l udaljenost toplinskih kontakata termočlanaka (točaka između kojih mjerimo temperaturnu razliku ΔT). Temperaturna razlika se mjeri pomoću diferencijalnog termočlanaka koji se sastoji od 25 μm debelih žica kromela i zlata s 0.07 at.% željeza.

Kako bi mjerenje bilo što pouzdanije, treba osigurati da gubici topline budu minimalni, te da se ona u potpunosti prenosi uzorkom do nosača. Radi minimizacije gubitaka topline, žice termočlanaka kao i strujne i naponske žice grijača su dovoljno dugačke kako bi im se povećao termički otpor, tj. smanjilo odvođenje topline s uzorka kroz žice. Iznad sobne temperature gubici topline zračenjem su značajni, tako da je opisana metoda pogodna za

mjenja na temperaturama nižima od sobne. Pored toga, da bi se smanjili gubici topline konvekcijom, tlak u prostoru oko uzorka mora biti niži od 1×10^{-6} mbar.

5. Rezultati mjerenja

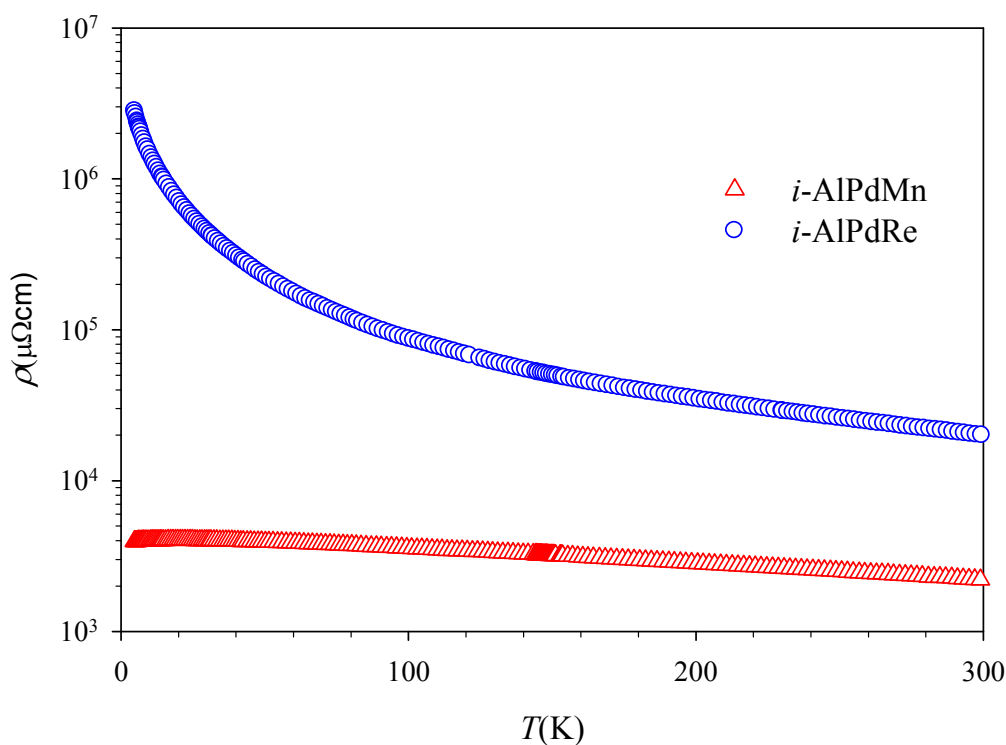
Osnovica diplomskog rada je proučavanje transportnih koeficijenata (električne otpornosti, termostruje i toplinske vodljivosti) kvazikristala kao potencijalnih termoelektričnih materijala, tj. materijala čiji koeficijent izvrsnosti

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T \quad (5.1)$$

daje što veću vrijednost. Gornja vrijednost koeficijenta izvrsnosti za praktičnu upotrebu je $ZT=1$, a očekuje se kod određenih kvazikristaličnih spojeva.

5. 1. Električna otpornost

Mjerenja električnog otpora i -AlPdRe napravljena su standardnom dc tehnikom, metodom četiri kontakta (vidi poglavlje 4.1) . Električna otpornost je izračunata je na temelju izmjenjenog električnog otpora uzorka R i dimenzija uzorka: površine poprečnog presjeka A i

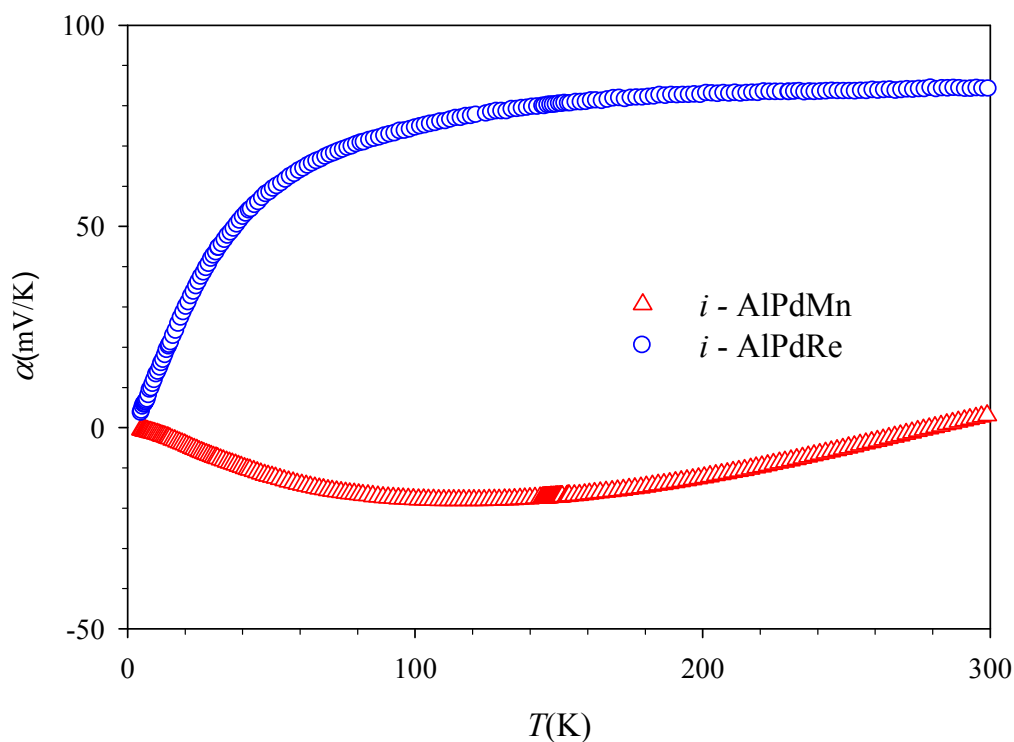


Slika 5.1 Temperaturna ovisnost električne otpornosti, $\rho(T)$, polikristaliničnog uzorka i -AlPdRe (kružići) i za usporedbu prikazana je električna otpornost ikozaedarskog kvazikristala i -AlPdMn (trokutići) [19].

udaljenosti između naponskih kontakata l prema jednadžbi (1.4). Mjerenja su rađena u intervalu temperature 4.2 do 300 K. Temperaturna ovisnost električne otpornosti i -AlPdRe ikozaedarskog kvazikristala prikazana je na slici 5.1. Vrijednost električne otpornosti na sobnoj temperaturi prikazana je u tablici 5.1. Vidimo da električna otpornost opada s porastom temperature od vrijednosti $3 \text{ } \Omega\text{cm}$ na 4.2 K do vrijednosti $20 \text{ } 006$ na sobnoj temperaturi.

5.2. Termostruja

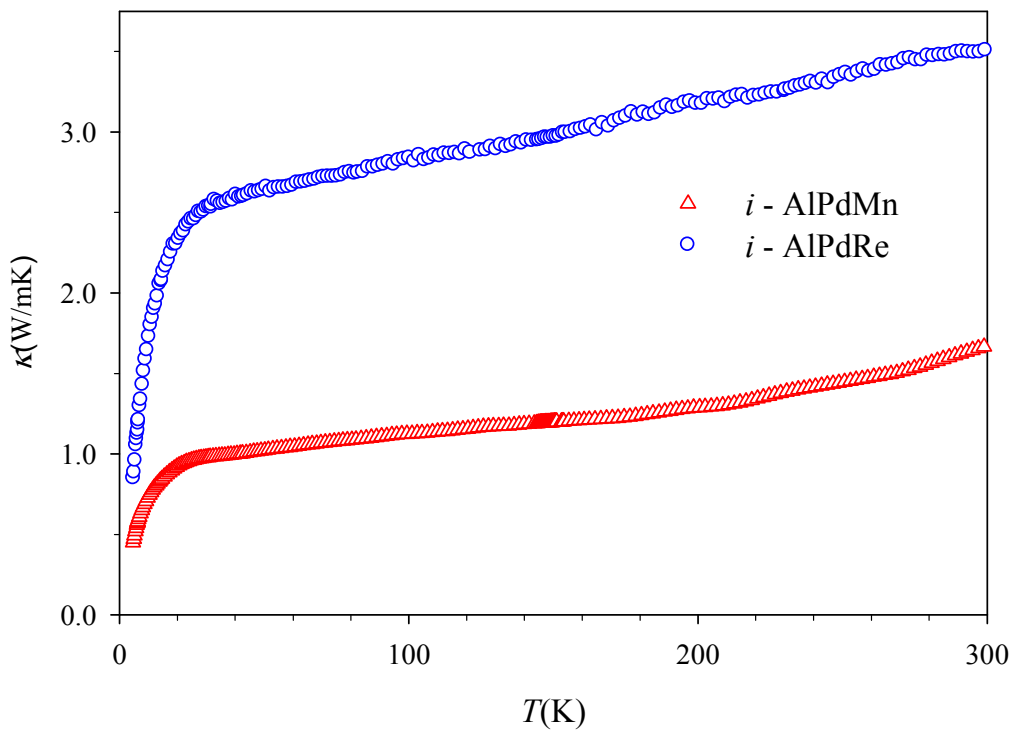
Termostruja $S(T)$ je mjerena na temperaturnom intervalu između 300 K i 4.2 K diferencijalnom metodom s dva identična termočlanka zalijepljena na uzorak srebrnom pastom (poglavlje 4.1). Izmjereni podaci za termostruju prikazani su na slici 5.2. Termostruja je za i -AlPdRe velika, na 300 K je oko $+84 \text{ } \mu\text{V/K}$, a snižavanjem temperature blago se mijenja s temperaturom do oko 80 K. Daljnjim snižavanjem temperature termostruja pada i približava se vrijednosti 0 kako se temperatura približava apsolutnoj nuli.



Slika 5.2 Temperaturna ovisnost termostruje, $S(T)$, polikristaliničnog uzorka i -AlPdRe (kružići) i za usporedbu prikazana je termostruja ikozaedarskog kvazikristala i -AlPdMn (trokutići) [19].

5.3. Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost je mjerena u temperaturnom području od 4.2 do 300 K koristeći apsolutnu metodu mjerenja sa stacionarnim tokom topline (poglavlje 4.2). Toplinski tok kroz uzorak stvoren je otpornikom otpora 1 k Ω zalijepljenim na jedan kraj uzorka, dok je suprotni kraj bio zalijepljen na spremnik topline. Temperaturni gradijent ΔT mjereno je diferencijalnim termočlankom (chromel–zlato s 0.07 at. % željeza). Toplinska vodljivost κ izračunata prema jednadžbi 4.6. uz poznati tok topline kroz uzorak Q , razmak kontakata diferencijalnih termočlanaka l i razlike temperature između njih ΔT , $\kappa=l/A(Q/DT)$. Temperaturna ovisnost



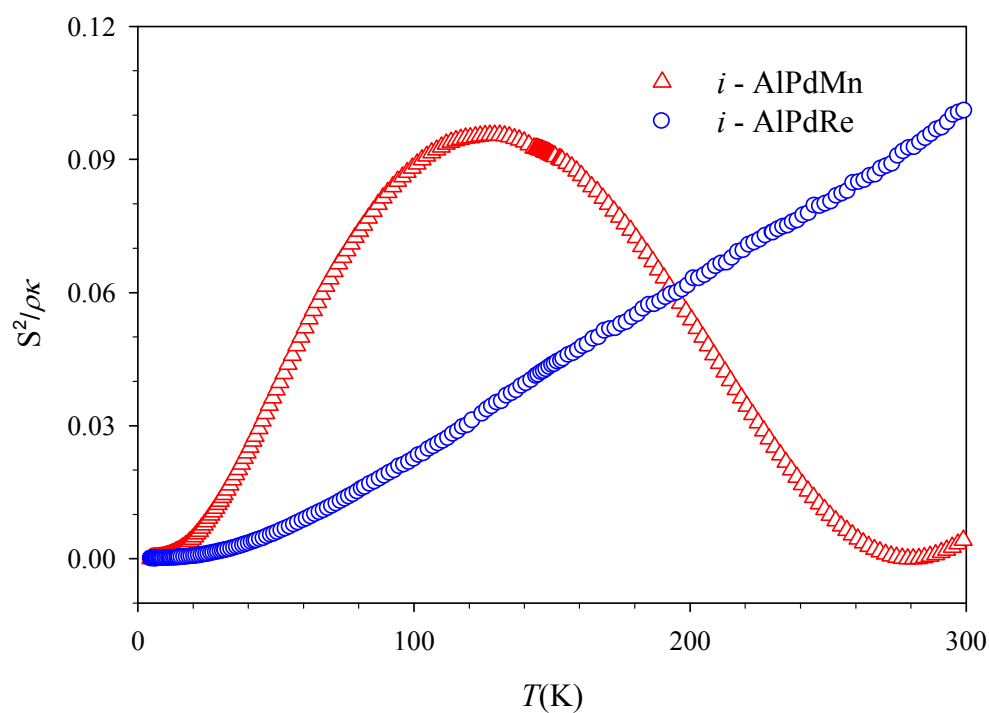
Slika 5.3 Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, polikristaliničnog uzorka *i*-AlPdRe (kružići) i za usporedbu prikazana je toplinsku vodljivost ikozaedarskog kvazikristala *i*-AlPdMn (trokutići) [20].

toplinske vodljivosti $\kappa(T)$ za *i*-AlPdRe prikazana je na slici 5.3, a u tablici 5.1 je dana vrijednost κ na sobnoj temperaturi. Toplinska vodljivost ima ponašanje karakteristično za kvazikristalne sisteme, relativno malu vrijednost, promjenu nagiba na približno 30 K te porast vodljivosti iznad 50 K. Za usporedbu prikazani su i rezultati toplinske vodljivosti ikozaedarskog kvazikristala *i*-AlPdMn [20]. Ovako mali iznos toplinske vodljivosti karakteristika je toplinskih izolatora kao što su staklo. Slabo vođenje topline kod

ikozaedarskih kvazikristala kvalitativno se može objasniti utjecajem kompleksnosti strukture na transport topline.

5.4. Koeficijent izvrsnosti

Na temelju izmjerenih temperaturnih ovisnosti transportnih koeficijenata (električne otpornosti, termostruje i toplinske vodljivosti) *i*-AlPdRe te jednadžbe 5.1 izračunali smo



Slika 5. 4 Temperaturna ovisnost koeficijenta izvrsnosti, $(S^2/\rho\kappa)$ polikristaliničnog uzorka *i*-AlPdRe (kružići) i za usporedbu prikazan je koeficijenta izvrsnosti ikozaedarskog kvazikristala *i*-AlPdMn (trokutići) [19,20].

temperaturnu ovisnost koeficijenta izvrsnosti $S^2/\rho\kappa$ (slika 5.4.). Porastom temperature koeficijent izvrsnosti raste do sobne temperature gdje poprima vrijednost 0.1. Porastom temperature očekuje se i njegov daljnji porast i za razliku od koeficijenta izvrsnosti za *i*-AlPdMn koji doseže svoju maksimalnu vrijednost od 0.1 već na temperaturama oko 120 K.

Tablica 5. 1. Vrijednosti transportnih koeficijenata (električne otpornosti (ρ), termostruje (S), toplinske vodljivosti(κ) i koeficijenta izvrsnosti ($S^2/\rho\kappa$)T) procijenjenog iz jednadžbe [5.1] na sobnoj temperaturi, za različite obitelji ikozaedarskih kvazikristala kako je navedeno u literaturi [19-23], te rezultati naših mjerenja za ikozaedarski polikristalni uzorak *i*-AlPdRe.

uzorak	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	S ($\mu\text{V/K}$)	κ (W/mK)	$(S^2/\rho\kappa)T$
<i>i</i> -AlCuRu [21]	400	+27	1.8	0.003
<i>i</i> -AlPdMn [19,20]	2 207	+3	1.7	0.004
<i>i</i> -AgInYb [22]	195	+12	4.8	0.005
<i>i</i> -CdYb [23]	143	+16	4.7	0.012
<i>i</i> -AlCuRuSi [21]	2564	+50	1.8	0.016
<i>i</i> -AlPdRe	20006	+84	3.51	0.030

5.5 Zaključak

Na temelju rezultati mjerenja transportnih koeficijenata ikozaedarskog kvazikristala *i*-AlPdRe (slike 5.1 do 5. 4.) zaključujemo polikristalinični uzorci *i*-AlPdRe su obećavajući kandidati za termoelektrične materijale.

6. Popis literature:

- [1] V. Šips, Uvod u fiziku čvrstog stanja, Školska knjiga, Zagreb 2003.
- [2] P. J. Lu, P.J. Steinhardt, (2007). *Decagonal and quasi-crystalline tilings in medieval islamic architecture*, Science **315** (5815): 1106–1110.
- [3] H. Wang, *Proving theorems by pattern recognition—II*, Bell System Tech. Journal **40(1)** (1961) 1–41.
- [4] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry*, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 1951-1956.
- [5] T. Ishimasa, H.-U. Nissen and Y. Fukano, *New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles*, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 511-517.
- [6] N. Wang, H. Chen and K. H. Kuo, *Two-dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry*, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1010-1015.
- [7] L. Bindi, et al., *Natural quasicrystals*, Science **324**, (2009) 1306-1311.
- [8] P. Steinhardt, L. Bindi, (2010). *Once upon a time in Kamchatka: The search for natural quasicrystals*, Philosophical Magazine, **91**, 2421-2426.
- [9] R.M. de Wolf and van Aalst, *The four dimensional group of γ -Na₂CO₃*, Acta. Cryst. Sect. A **28** (1972) 111-116.
- [10] D. Levine, P. Steinhardt, *Quasicrystals: A new class of ordered structures*, Phys. Rev. Lett. **53** (26) 2477-2482.
- [11] C. Kittel, Uvod u fiziku čvrstog stanja, Savremena administracija, Beograd 1970.
- [12] A.I. Goldman, R.F. Kelton, *Quasicrystals and quasicrystalline approximants*, Rev. Mod. Phys. **65** (1993) 213-218.
- [13] E. Macia, *The role of aperiodic order in science and technology*, Reports on progress in physics **69** (2), (2006) 397-403.

- [14] M. Feuerbacher, C. Thomas and K. Urban, *Single-quasicrystal growth*, in: Quasicrystals, H.R. Trebin (Ed.), 2003, pp. 1-26.
- [15] H. Libermann and C. Graham, *Production Of Amorphous Alloy Ribbons And Effects Of Apparatus Parameters On Ribbon Dimensions*, IEEE Transactions on Magnetics, **12** (1976) 921-926.
- [16] G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Complex thermoelectric materials*, Nature materials **7** (2008) 105-111.
- [17] A. Bilušić, *Proučavanje procesa toplinskog transporta u kvazikristalima, niskodimenzionalnim sistemima i fulerenima*, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagreb, doktorska disertacija, 2003., p. 61-72.
- [18] Ž. Bihar, *Istraživanje transportnih i magnetskih svojstava novih kvazikristalnih spojeva iz obitelji ζ' -Al-Pd-Mn*, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagreb, doktorska disertacija, 2005., p. 16-23.
- [19] J. Dolinšek, P. J. McGuinness, M. Klanjšek, I. Smiljanić, A. Smontara, E. S. Zijlstra, S. K. Bose, I. R. Fisher, M. J. Kramer, and P. C. Canfield, *Extrinsic origin of the insulating behavior of polygrain icosahedral Al-Pd-Re quasicrystals*, Phys. Rev. B **74**, (2006) 134201.
- [20] P. Popčević, neobjavljeni rezultati.
- [21] F.S. Pierce, P.A. Bancel, B.D. Biggs, Q. Guo, S.J. Poon, *Composition dependence of the electronic properties of Al-Cu-Fe and Al-Cu-Ru-Si semimetallic quasicrystals*, Phys. Rev. B **47**, (1993) 5670-5676.
- [22] Y.K. Kuo, K.M. Sivakumar, H.H. Lai, C.N. Ku, S.T. Lin, A.B. Kaiser, *Thermal and electrical transport properties of Ag-In-Yb quasicrystals: An experimental study*, Phys. Rev. B **72**, (2005) 054202.
- [23] Y.K. Kuo, H.H. Lai, C.H. Huang, W.C. Ku, C.S. Lue, S.T. Lin, J., *Thermoelectric properties of binary Cd-Yb quasicrystals and Cd_6Yb* , Appl. Phys. **95**, (2004) 1900-1905.

7. Dodatak - metodički dio

Budući da je naziv diplomskog rada „Kvazikristali kao potencijalni termoelektrični materijali“ i u eksperimentalnom dijelu mjeri se električna i toplinska vodljivost, te naravno otpornost materijala pri različitim temperaturama, smatram da bi nastavni sat fizike koji uključuje nekakvu poveznicu s ovim područjem mogao biti:

Ohmov zakon i ovisnost omskog otpora o obliku i vrsti materijala.

Nastava je planirana za 2. razred prirodoslovno-matematičke gimnazije i to kao blok sat.

Sat bi započeo ponavljanjem gradiva, odnosno ispitivanjem njihovog razumijevanja Ohmovog zakona kojeg su „trebali“ naučiti u osnovnoj školi. Od učenika se očekuje da oni poznaju izraz Ohmovog zakona, da znaju nacrtati grafove i prepoznati o čemu se tu radi (koje veličine imamo, koje su mjerne jedinice). Recimo, baš na grafovima bi provjerio njihovo razumijevanje. Naravno da bi ovdje vjerojatno dobio različite odgovore, budući da učenici dolaze iz različitih osnovnih škola s različitim predznanjima. Prilikom tog ponavljanja bitno je da učenici ili ponove ili nauče izraz Ohmovog zakona. Ako bi u razredu bilo problema sa razumijevanjem, pokušao bi jednu od slijedećih objašnjenja:

- Pokušao bi napraviti korelaciju s matematikom i da pomoću $I-U$ grafa (linearnog pravca s pozitivnim koeficijentom smjera) pokušaju doći do nekih zaključaka. Iz grafa mogu zaključiti da je jakost struje proporcionalna s naponom za neki koeficijent smjera. Taj koeficijent smjera je konstantan za stalan otpor. Učenici mogu doći do zaključka i izraza Ohmovog zakona koji glasi:

$$I = \frac{1}{R} \cdot U \quad (6.1a)$$

gdje je koeficijent smjera pravca upravo $1/R$. Naravno odmah bi provjerio koja je jedinica za električni otpor, odnosno da je jedinica za otpor jednaka omjeru jedinice za napon (volt, V) i jedinice jakosti struje (amper, A). Pretpostavljam da bi tada netko rekao kako se jedinica otpora zove om (Ω).

- Drugi način objašnjenja Ohmovog zakona bio bi klasičan način koji se uči u većini škola. Izveo bi frontalni demonstracijski pokus u kojem bi u jednostavnom strujnom krugu provjerili kakva je ovisnost između jakosti struje i napona za žicu od slitine konstantana. Dobili bismo da ima stalnu vrijednost,

neovisnu o naponu, dakle $R=konst.$ To se pravilo zove Ohmov zakon i on općenito vrijedi za metale.

Smatram da je bitno naglasiti da ako izraz zapišemo kao $I = \frac{1}{R}U$ tada za metale koeficijent proporcionalnosti $1/R$, prema Ohmovom zakonu, ima stalnu vrijednost. Tada učenici mogu zapisati jednu definiciju da je *jakost struje I u metalnom tijelu, proporcionalna primijenjenom naponu U , pri čemu koeficijent proporcionalnosti $1/R$ ima stalnu vrijednost.*

Nakon toga postavio bi pitanje učenicima što ako otpor nije stalan? Što ako on ovisi o naponu. Pretpostavljam da bi se tada odvijala rasprava između samih učenika gdje bi oni davali svoja razmišljanja. Pri tome bi pazio da se među učenicima vrši pravilna komunikacija, da saslušaju tuđa mišljenja s kojima se mogu složiti ili ne. Prilikom rasprave, profesorovim potpitanjima, došli bi do zaključka da je prethodni izraz prikladnije pisati kao:

$$I = \frac{1}{R(U)} \cdot U \quad (6.1b)$$

gdje $R(U)$ predstavlja otpor u ovisnosti o naponu. Tada jakost struje više nije proporcionalna naponu, odnosno tada više ne vrijedi Ohmov zakon.

Također bi smatrao da su učenici ranije naučili kako spojiti jednostavne strujne krugove, kako izmjeriti otpor, napon i jakost struje u tom krugu ili kako to izračunati ako su im poznate dvije vrijednosti.

Nakon uvodnog dijela sata i ponavljanja gradiva, pokazao bi jedan pokus. Radilo bi se o demonstracijskom pokusu kojeg nastavnik može izvesti na nekoliko načina, u ovisnosti što mu je u školi/razredu dostupno.

Pokus zamišljam otprilike ovako: imamo posudu s vodom koja na kraju ima otvor. Na taj otvor možemo staviti različite priključke cijevi. Pitali bi učenike što očekuju ako stavimo kratku i široku cijev, a što kad stavimo dugu i usku cijev i pustimo vodu? Kakav mlaz očekujete? Ovdje bi htio naglasiti kako je važno da učenicima objasnimo od čega se sastoji pokus, ali ne i da im kažemo kako će se on odvijati. Bitno je da ih potaknemo na razmišljanje i da oni sami daju svoja predviđanja.

Nakon rasprave izveo bi pokus (ili pustio kratki film). Tada bi ih pitao što su opazili i kako se to odnosi sa njihovim prethodnim predviđanjima.

Postoje tri varijante kako da se izvede demonstracijski pokus:

- Da ga izvede frontalno pred učenicima s vlastitim priborom (posude, cijevi i voda).
- Da ga prikaže pomoću slika na grafoskopu ili projektoru, također profesor može pomoću slika kreirati neku animaciju.
- Ili da pomoću projektoru prikaže neki kratki film s interneta ili vlastite produkcije. Naime, taj pokus profesor može izvesti kod kuće, bitna je samo volja i malo mašte.

Tu bi se mogla vidjeti kreativnost samog nastavnika, ali i u mojem slučaju primjena stečenog znanja iz informatike. Bitno je kod same izvedbe pokusa da nastavnik bude dobro pripremljen (da je probao ranije izvesti taj pokus), da pokus bude dobro vidljiv svim učenicima (ako je potrebno učenici mogu napustiti svoja mjesta i doći bliže da dobro promotre pokus). Smatram da je u nastavi fizike taj segment pokusa izrazito bitan u shvaćanju same fizikalne pojave.

Tada bi mogli pitati učenike kojim pokusom bi mogli provjeriti na jednostavnim strujnim krugovima ovisnost omskog otpora o obliku vodiča i vrsti materijala? Što nam je sve potrebno da bi to izveli? Da li možemo povući kakvu analogiju s pokusom koji smo vidjeli ranije? Saslušao bi njihove ideje i na taj način bi mogao primijetiti kako oni razmišljaju.

Nakon toga podijelili bismo učenike na manje grupe od 3 do 5 učenika, ovisno o veličini razreda i količini potrebne opreme za izvođenje eksperimenta. Pokušao bi učenike podijeliti u podjednake grupe, kako bi vrijeme izvođenja eksperimenta u svim grupama trajalo približno jednako. Svaka grupa dobila bi jednu bateriju, ampermetar, voltmetar i žice od bakra koje bi bile različitih duljina i debljina. Učenici bi sami izvodili pokus, a na kraju bi iz svake grupe izašao jedan predstavnik i prezentirao što su oni izmjerili. Rezultate mjerenja svih grupa zapisali bi na ploču, a učenici bi ih zapisali i u svoje bilježnice, s kratkim opisom izvođenja eksperimenta. Ovim pokusom učenici bi se upoznali s timskim radom (koji je bitan ne samo u fizici, već i u ostalim znanostima), razvijali bi sposobnost samostalnog izlaganja, slušanje i analiziranje ostalih grupa i njihovih rezultata. Učenici bi također morali primijeniti ranije stečena znanja u rješavanju ovog eksperimenta. Iz dobivenih rezultata i nakon kratke rasprave, očekujem da će učenici zaključiti kako je veća jakost struje ako imamo debelu i kratku žicu negoli dugačku i tanku.

Raspravom i potpitanjima, ako bi bilo potrebno, došli bi do zajedničkog zaključka koji bi otprilike trebao glasiti: *što je vodič dulji otpor mu je veći (za isti materijal i isti presjek). A što je vodič većeg presjeka, tj. deblji, otpor mu je manji (za isti materijal i jednaku duljinu).*

Bitno je da učenici u ovoj raspravi zaključče kako im je upravo Ohmov zakon omogućio da izračunaju vrijednost električnog otpora danih žica i da pomoću te poznate vrijednosti promatraju ovisnost otpora o duljini vodiča, odnosno o njegovoj površini poprečnog presjeka. Učenici bi trebali zaključiti da ako imaju istu debljinu vodiča a različitu duljinu, da će otpor biti proporcionalan s njegovom duljinom, l . Sličnom analogijom, učenici mogu zaključiti da ako imaju žice jednakih duljina, ali različitih debljina, otpor je obrnuto proporcionalan s površinom poprečnog presjeka žice, S . U skladu s tim razmatranjima i zaključcima napisao bi na ploči izraz:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (6.2)$$

gdje je l duljina vodiča, S je njegov presjek, a ρ se zove električna otpornost koja je specifična za svaki pojedini metal, te je ona konstantna pri određenoj temperaturi.

Nakon toga bi izveli i jedinicu za električnu otpornost (smatram da bi bilo prikladno, ako imamo dovoljno vremena, da neki učenik dođe na ploču i sam izvede jedinicu, ako je potrebno i uz pomoć ostalih učenika ili profesora):

$$[\rho] = [R] \frac{[l]}{[S]} = \Omega \frac{m^2}{m} = \Omega m.$$

Obavezno bi napomenuo kako smo ovdje napravili mjerenja kada je bila stalna temperatura tijela, jer inače električna otpornost metala raste s povećanjem temperature. Pritom je povećanje otpornosti s povišenjem temperature različito u različitim materijalima. U skladu s time skrenuo bi im pozornost na njihove tablice u udžbenicima i radnim bilježnicama s vrijednostima električne otpornosti pojedinih metala. Na tim tablicama označena je temperatura na kojoj je izmjerena električna otpornost.

U slučaju da nastavni sat nije završio, riješili bi zadatke iz udžbenika, odnosno zbirke.

Ovo je zamišljeno kao interaktivna nastava fizike, u kojoj bi se profesor „odmaknuo“ od klasičnog transmisivnog modela gdje profesor predaje a učenici samo zapisuju i slušaju. Ovim eksperimentom, ispitivanjem njihovih predviđanja, opisivanjem samog pokusa i dr. kod njih bi se dogodio aktivni misaoni proces, te bi oni na taj način bolje zapamtili novo gradivo. Podignula bi se i sama aktivnost učenika na satu, a to bi trebao biti cilj svakog nastavnika fizike. Potaknuo bi ih na samostalan rad, i nadam se, boljem učenju fizike. Na ovom satu, profesor bi bio samo „voditelj“ za učenike i usmjeravao ih da budu na dobrom putu, da ne skrenu s teme ili da ne kažu neke neistine ili nešto krivo nauče. U tom slučaju, profesor mora reagirati i ispraviti krivo razmišljanje, odnosno shvaćanje. Profesor je taj koji će ih usmjeravati na točan zaključak.

Na sljedeće dvije stranice priložen je formular pripreme ovog nastavnog sata, koji služi kao okvirni model predviđanja i krajnjih ciljeva.

Priprema nastavnog sata

Škola: Prirodoslovno matematička gimnazija
Razred: 2.
Nastavni predmet: Fizika
Nastavna cjelina: Električna struja
Nastavna jedinica: Ohmov zakon i *ovisnost omskog otpora o obliku i vrsti materijala*.
Trajanje: 2 školska sata
Cilj nastavne jedinice: Cilj ove nastavne jedinice jest podsjetiti učenike na ranije stečena znanja u osnovnoj školi, te ga primijeniti na novim primjerima i proširenje znanja novim gradivom.

Vrsta nastavnog sata: obrada novog gradiva.

Oblici rada: Frontalni i rad u grupama.
Nastavne metode: metoda demonstracije, učeničko izvođenje eksperimenta, metoda crtanja i pisanja, metoda razgovora, metoda usmenog izlaganja.

Nastavna pomagala i sredstva: projektor ili posuda s vodom, cijevi različitih promjera i duljina, ploča i kreda, aparatura za spajanje jednostavnih strujnih krugova (ampermetar, voltmetar, žice, baterija), bakrene žice različitih duljina i debljina.

Korelacija s drugim predmetima: matematika

Predznanja: Učenici već posjeduju znanja elektricitetu i magnetizmu, električnoj struji i ohmovom zakonu iz osnovne škole. Učenici također prepoznaju osnovne elemente strujnog kruga, te znaju kako bismo odredili vrijednosti elemenata u strujnom krugu. Pretpostavlja se i da znaju spojiti jednostavan strujni krug.

ZADACI NASTAVNOG SATA

Obrazovni:

- poznavanje iskaza Ohmovog zakona $I = \frac{U}{R}$
- spajanja jednostavnih strujnih krugova i određivanje vrijednosti elemenata pomoću metode mjerenja
- crtanje $I-U$ grafa
- ovisnost otpora o naponu
- poznavanje izraza ovisnosti električnog otpora o vrsti materijala, duljini vodiča i poprečnom presjeku vodiča: $R = \rho \frac{l}{S}$
- poznavanje jedinica otpora, jakosti struje, napona i električne otpornosti

Odgojni:

- poticati radoznalost i motivaciju za učenje
- poticati izražavanje vlastitog mišljenja
- razvijati toleranciju prema tuđim mišljenjima
- razvijati timski rad

Funkcionalni:

- razvijati sposobnost logičkog mišljenja i zaključivanja
- razvijati sposobnost promatranja i iskazivanja opažanja
- razvijati sposobnost identificiranja relevantnih varijabli u pokusu
- razvijati sposobnost primjene već ranije stečenog znanja u novim situacijama
- razvijati sposobnost usmenog izražavanja

Popis literature metodičkog dijela:

1. E. M. Purcell, Udžbenik fizike Sveučilišta u Berkeleyu: Elektricitet i magnetizam, Tehnička knjiga, Zagreb 1998.
2. V. Paar, V. Šips, Fizika 2 Termodinamika i elektromagnetizam, Školska knjiga, Zagreb 2000., p. 111-131.