

# **Materiały termoelektryczne i domieszki rezonansowe**

**Bartłomiej Wiendlocha**

**Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
w Krakowie**

**Jubileusz XXX-lecia Wydziału  
7 maja 2022**



# Materiały termoelektryczne i domieszki rezonansowe

## Plan:

1. Wprowadzenie - materiały termoelektryczne
2. Dlaczego termoelektryki to niełatwy (więc ciekawy!) temat
3. Stany rezonansowe i kilka słów o wynikach moich badań

## Skąd jestem?

- Absolwent fizyki technicznej na Wydziale Fizyki i Techniki Jądrowej (2004 r.)
- Pracownik Katedry Fizyki Materii Skondensowanej
  - Zespół Struktury Elektronowej Ciała Stałego:

prof. Stanisław Kaprzyk

prof. Janusz Tobała

dr hab. Bartłomiej Wiendlocha

dr Kamil Kutorasiński

Doktoranci obecni:

mgr Sylwia Gutowska

mgr Gabriel Kuderowicz

mgr Kinga Jasiewicz

mgr Michał Rybski

Doktoranci dawni:

dr Tomasz Stopa

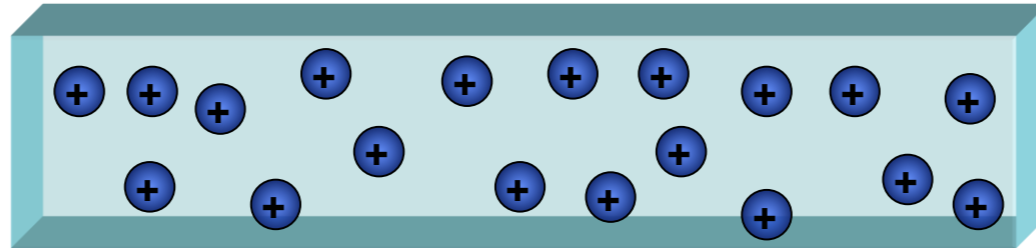
dr Piotr Zwoleński

- Obliczenia *ab initio* (z pierwszych zasad) – kwantowe metody obliczeń struktury elektronowej materiałów krystalicznych oparte o rozwiązania równania Schrödingera / Diraca, jedyny parametr „wsadowy” to geometria komórki elementarnej materiału (teoria funkcjonału gęstości, ang. DFT)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- **Implementacja DFT: metoda KKR-CPA** (Korringa-Kohn-Rostoker with Coherent Potential Approximation) idealna do badania stopów czy materiałów domieszkowanych (z zaburzoną symetrią translacyjną)
- Kody obliczeniowe KKR-CPA rozwijane przez prof. Stanisława Kaprzyka (oraz inne: SPRKKR, WIEN2k, Quantum Espresso, VASP, nie tylko w oparciu o KKR-CPA)
- **Tematyka:**
  - Materiały do konwersji energii (termoelektryki, magnetokaloryki)
  - Nadprzewodniki
  - Stopy o wysokiej entropii, materiały na baterie jonowe

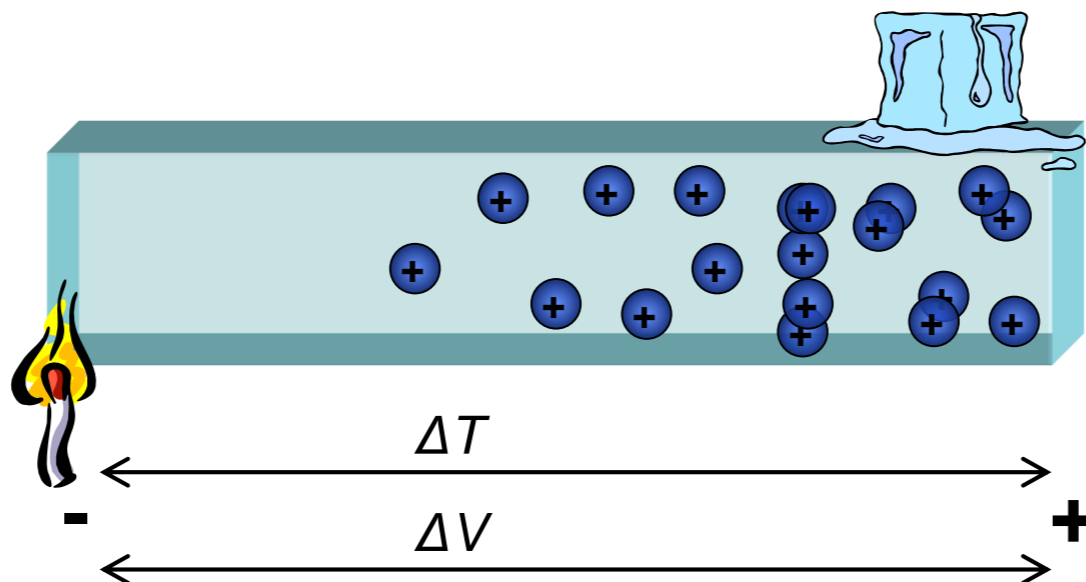
- Thomas J. Seebeck (1770-1831)



• Thomas J. Seebeck (1770-1831)



## Efekt Seebecka I termosila (S)

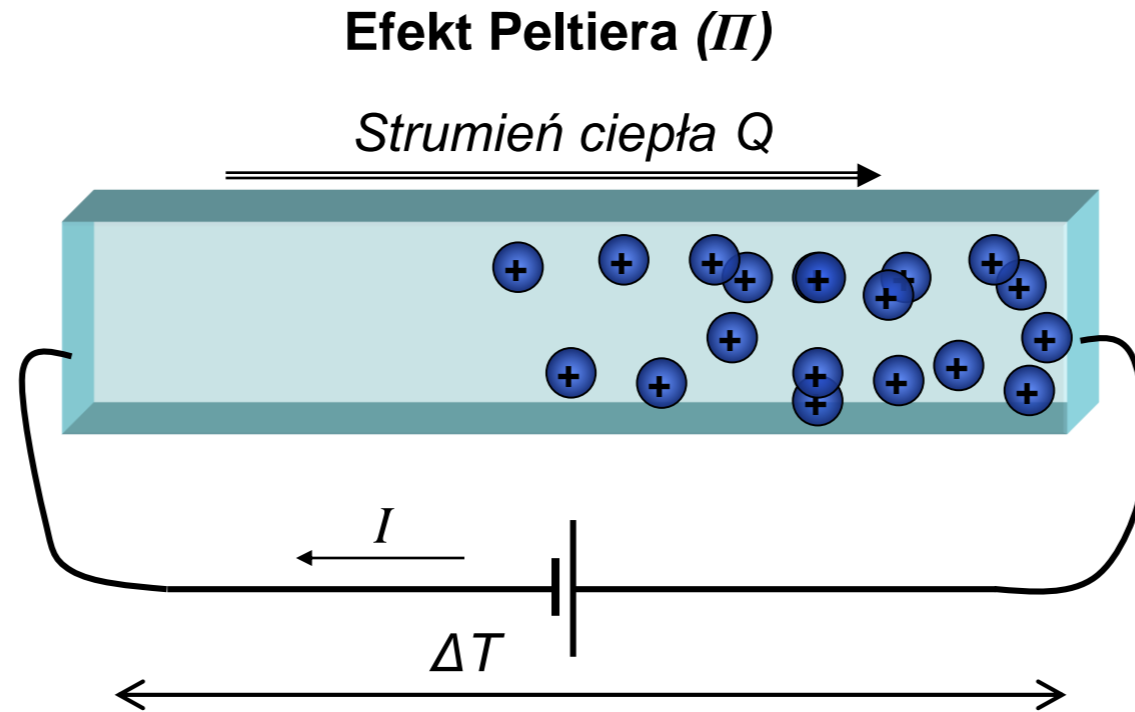
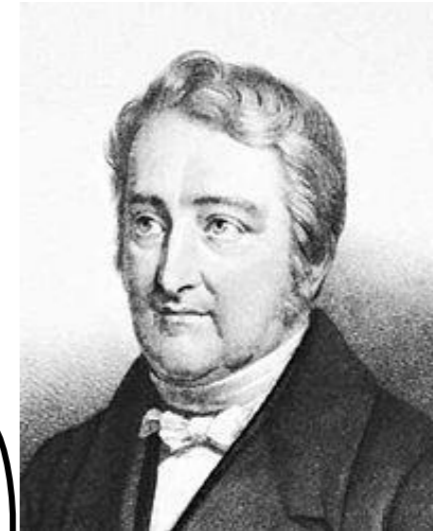


$$\text{Współczynnik Seebecka } S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

- Współczynnik Seebecka (termosila)  $S$  jest stosunkiem różnicy potencjałów do różnicy temperatur i jest wyrażana w  $\mu\text{V/K}$
- Typowe wartości w temperaturze pokojowej:  
1 - 10  $\mu\text{V/K}$  (metal), 50 - 500  $\mu\text{V/K}$  (półprzewodnik)

• Thomas J. Seebeck (1770-1831)

• J.C. Athanase Peltier (1785-1854)



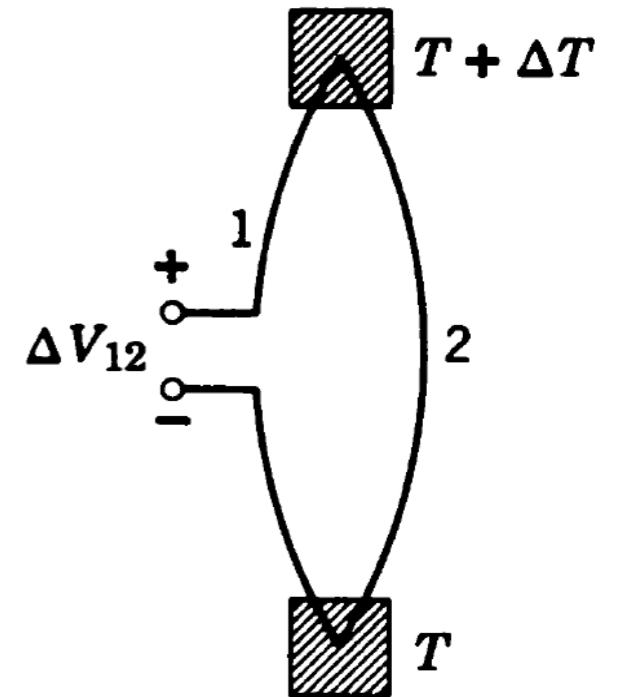
Współczynnik Peltiera  $\Pi$ :  $\Pi I = Q$

$$S = \Pi T \quad \text{Wzór Kelvina}$$

- Termopara - najprostszy element termoelektryczny, służący do pomiaru temperatury
- Złącza 2 różnych przewodników 1 i 2 (np. żelazo i miedź) są w różnych temperaturach, powstaje napięcie zależne od różnicy temperatur i termosił:  $\Delta V_{12}$

$$\Delta V_{12} = \Delta T(S_2 - S_1)$$

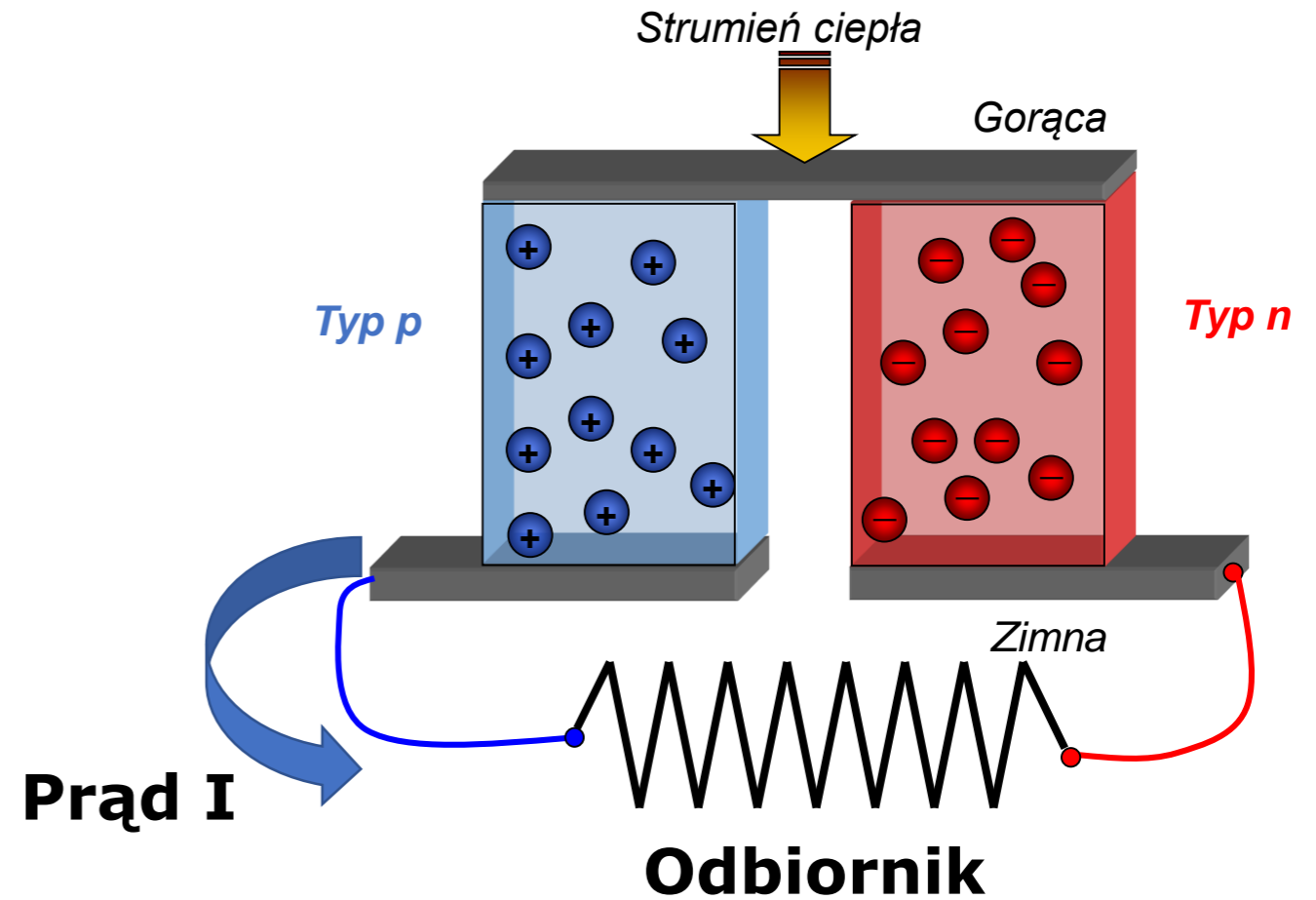
- Różnica termosił - dla podniesienia  $\Delta V_{12}$  można użyć **2 materiałów** o **różnym** typie przewodnictwa (elektronowy - **n** - ujemna termosiła, dziurowy - **p** - dodatnia termosiła) oraz **łączyć wiele złącz**



**Możemy zbudować generatory termoelektryczne (TEG)**



**Ogromna zaleta:** prosta budowa, brak ruchomych części – nie ma się co zepsuć!

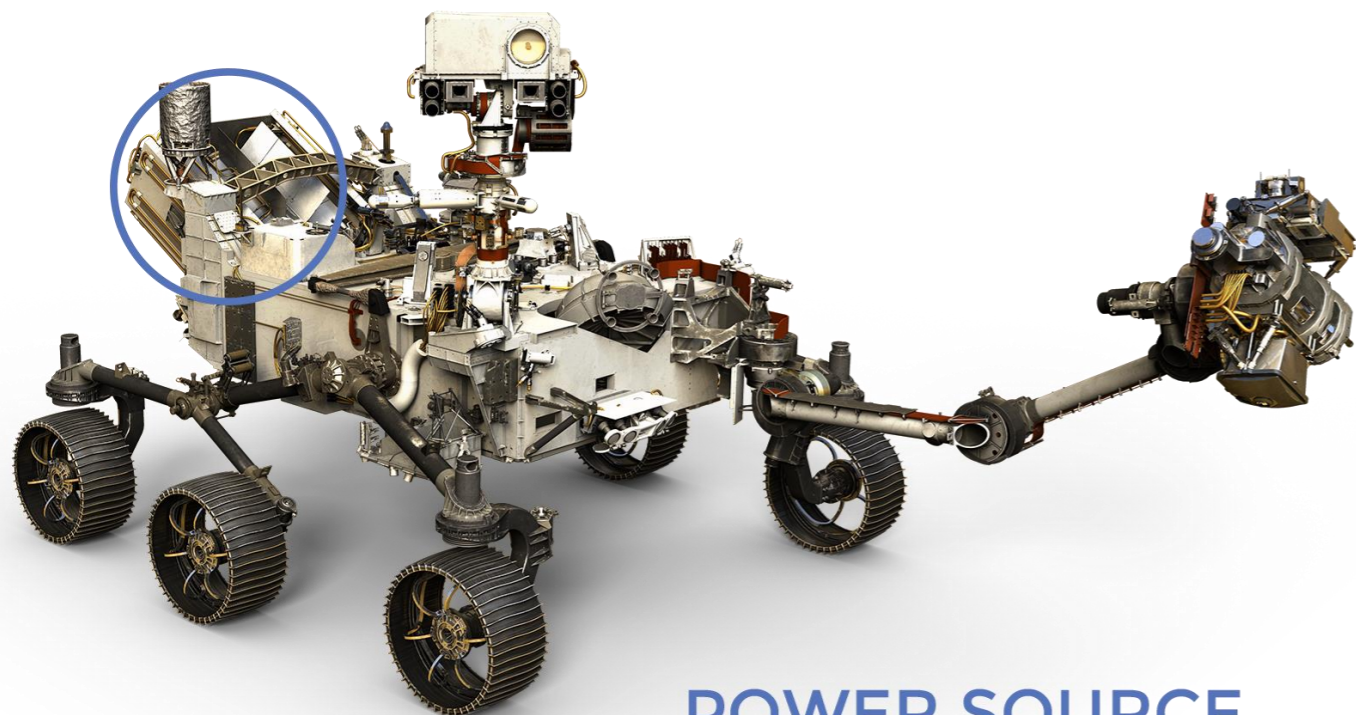




AGH

# Generatory termoelektryczne (TEG): przykłady zastosowań

- RTEG – ciepło z radioizotopów – sondy kosmiczne i łaziki Marsjańskie (np.. Pioneer 10 czas działania 30 lat)



POWER SOURCE

## Mars Perseverance Rover

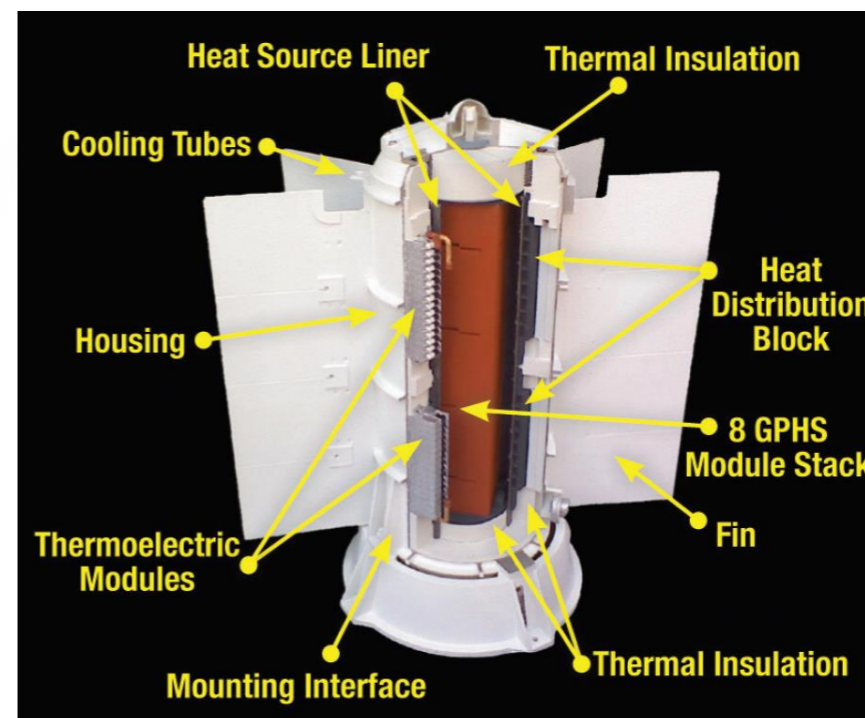
<https://mars.nasa.gov/mars2020/spacecraft/rover/electrical-power/>  
[https://mars.nasa.gov/internal\\_resources/788/](https://mars.nasa.gov/internal_resources/788/)

Najnowszy: Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator (MMRTG) w Mars Perseverance Rover

**Waga:** 45 kilogramów

**Paliwo:** 4.8 kilograma dwutlenku plutonu  $\text{PuO}_2$

**Moc:** 110 Wat



Lead telluride (PbTe)//Germanium telluride/Silver Antimony telluride (TAGS)

Odzysk energii traconej w układzie wydechowym – przemysł samochodowy, redukcja emisji CO<sub>2</sub>

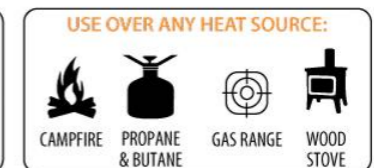
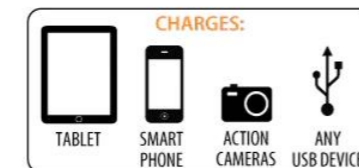
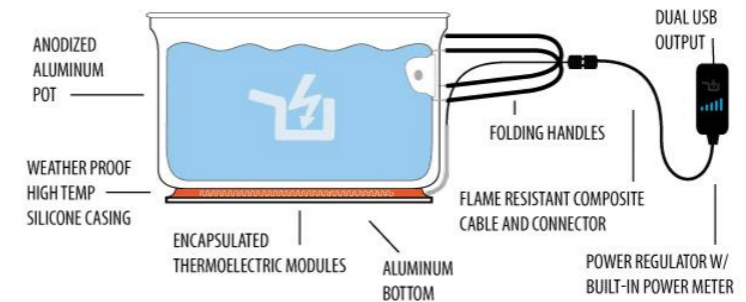


<https://www.greencarcongress.com/2011/08/bmwthermal-20110830.html>



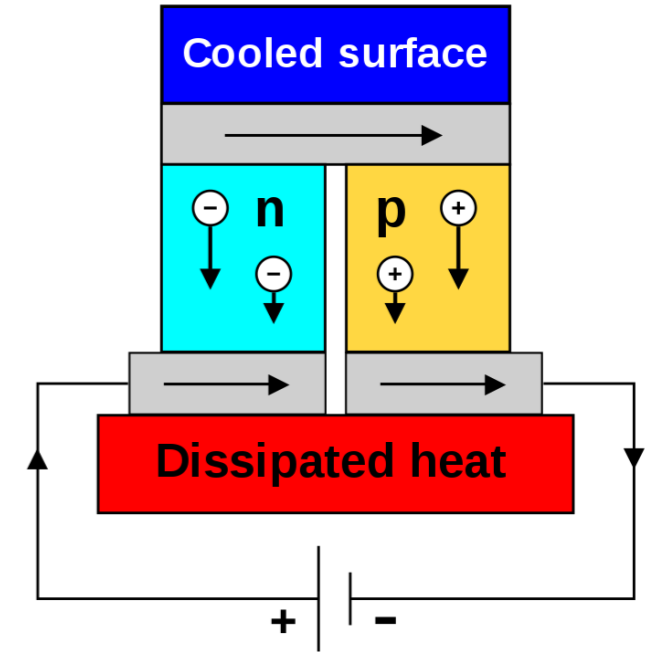
Sprzęt kempingowy

**THE POWERPOT X**  
10 Watt Thermoelectric Generator

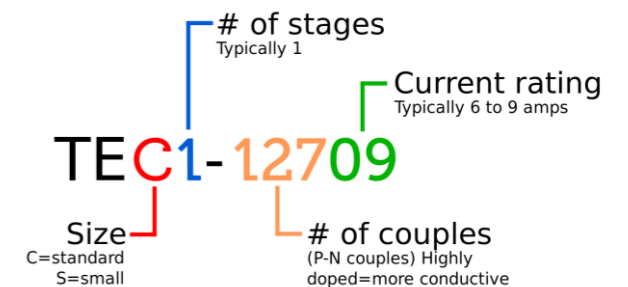


- Chłodziarki termoelektryczne – elektronika, lodówki samochodowe, ...

Ogniwo Peltiera TEC1-12706 6A / 60 W

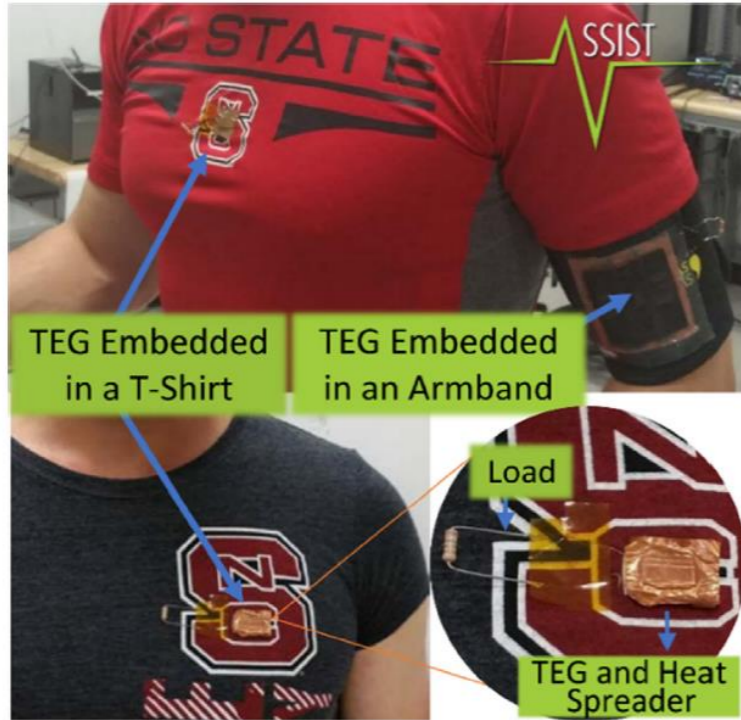


By Ken Brazier, CC BY-SA 4.0,  
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3372983>



- Chłodzenie TE możliwe tam, gdzie konwencjonalne kłopotliwe, nie musimy stosować kompresorów, chłodziwa, itd...

- Dzięki modzie na urządzenia „smart” oraz giętkim materiałom TE coraz częściej pomysły zastosowań w małej elektronice czy odzieży noszonej przez człowieka (w tym do monitorowania stanu zdrowia)



- Przykłady: zegarki, smartwatche (klasycznie zasilane wymagają częstego ładowania), kamizelka chłodząca



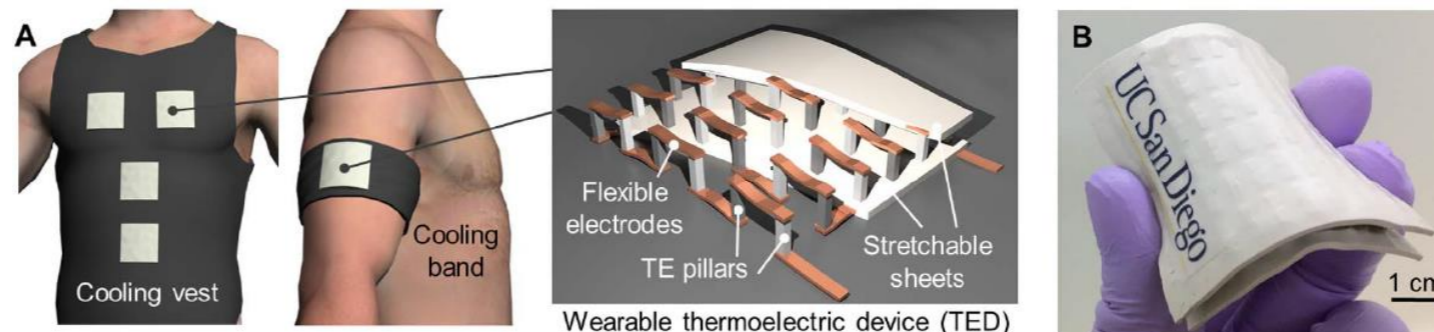
Never Charge Again.

PowerWatch is equipped with a MATRIX-powered thermoelectric engine that is one-of-a-kind. It allows PowerWatch to be powered by the body heat of its wearer. This maximizes activity and provides more flexibility when it comes to smartwatches. It's the world's first smartwatch to be powered like this, and it NEVER requires charging. You can always be on the move and never have to worry about charging up. No other smartwatch can do that.

[LEARN MORE](#)

[www.powerwatch.com](http://www.powerwatch.com)

Cena: od 300 \$



A. Nozariasbmarz, et al., Applied Energy 258 (2020) 114069

S. Hong et al. Science Advances 2019, eaaw0536

Termoelektryki są cool 😊

A zatem... gdzie jest haczyk?

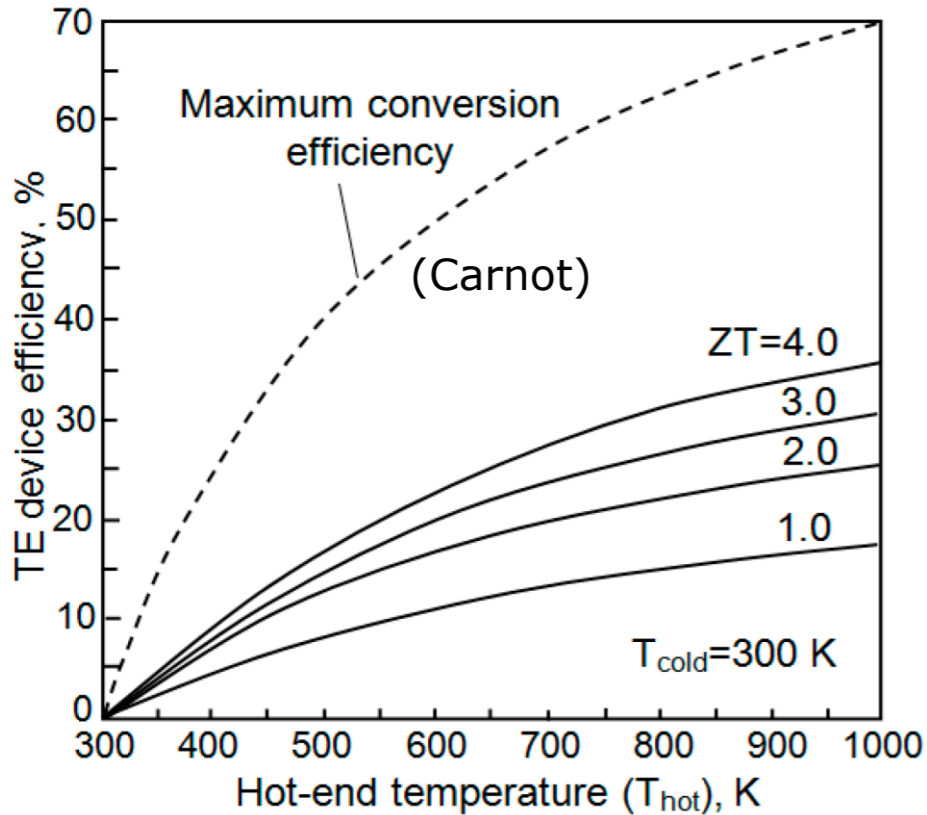
- Sprawność - zależy od „współczynnika dobroci” zT (*figure of merit*)

termosiła

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

przewodnictwo elektryczne

przewodnictwo cieplne  
(sieciowe i elektronowe)

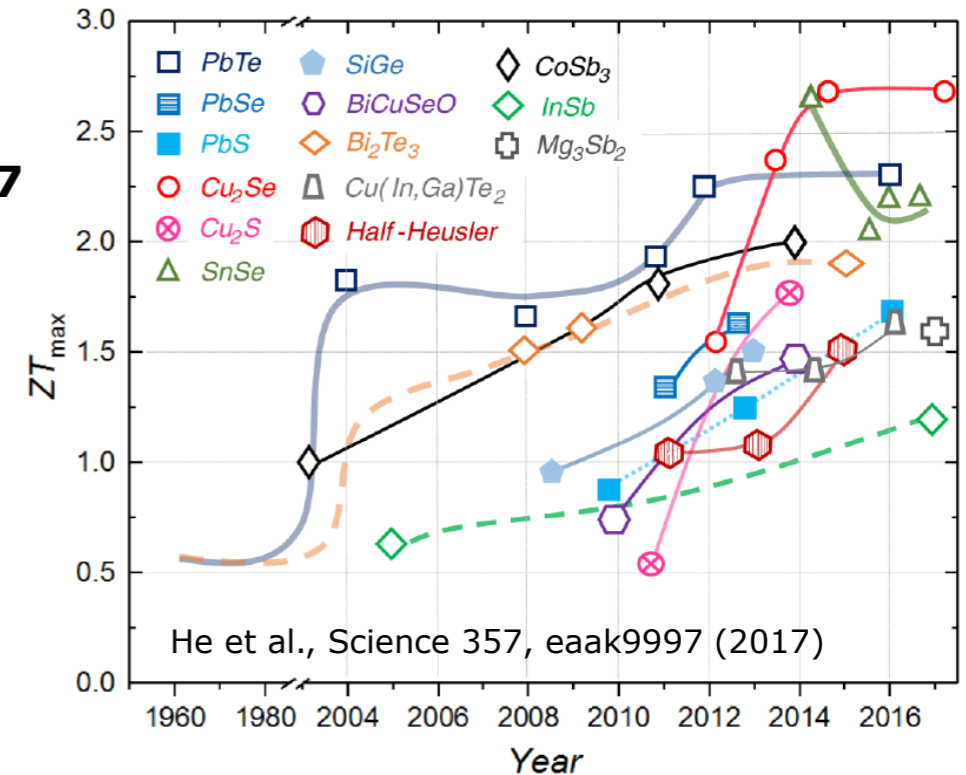


**Jak dotąd maksymalne zT ~ 2.7**

(w materiałach litych)

Wydajność generatora TE:

**max. kilkanaście %**



wzajemnie powiązane wielkości:  $S$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$

duże  $\sigma \rightarrow$  małe  $S$

$\rightarrow$  małe zT

duże  $\sigma \rightarrow$  duże  $\kappa$

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

- Termosila odwrotnie proporcjonalna do przewodnictwa elektrycznego

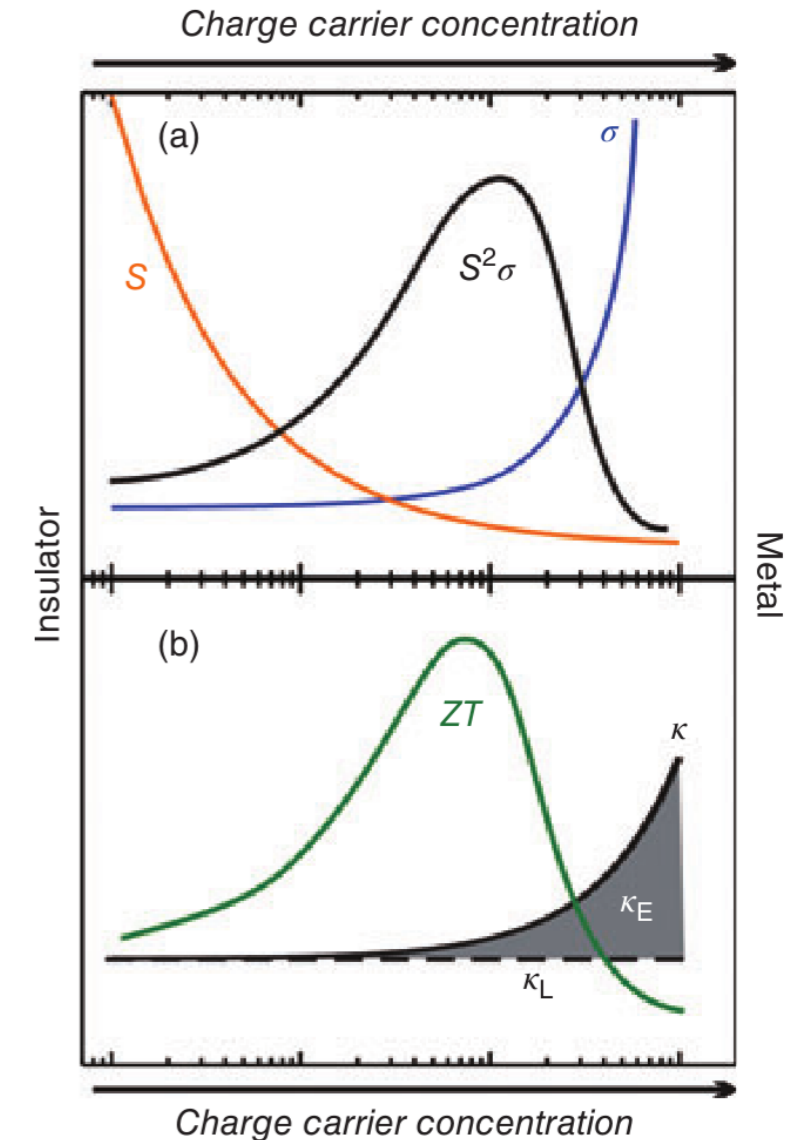
$$S = -\frac{1}{eT} \frac{L^{(1)}}{L^{(0)}} \quad L^0 = \sigma \quad L^n = \int dE \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) (E - \mu_c)^n \sigma(E)$$

parametr sterujący: koncentracja nośników  $\sigma \propto \frac{ne^2\tau}{m^*}$

metale  $S \sim 1-10 \mu\text{V/K}$  (300 K)

półprzewodniki:  $50-500 \mu\text{V/K}$  (300 K)

- Jak znaleźć materiał o dużej koncentracji nośników i dużej termosile?







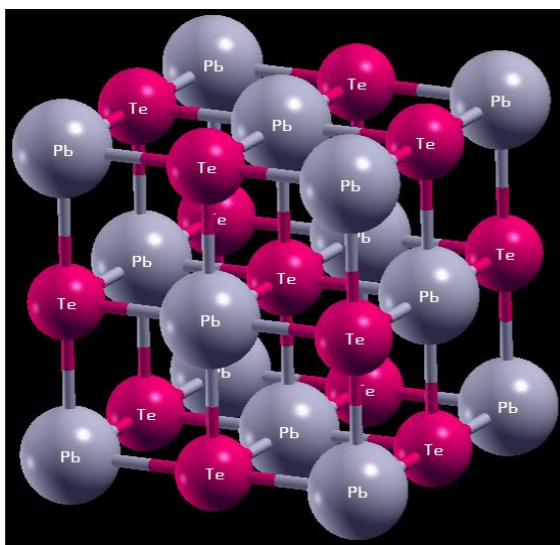
AGH

# Pomysł wykorzystania stanów rezonansowych

**Stany rezonansowe** w społeczności termoelektrycznej pojawiają się za sprawą pracy J.P. Heremansa i in. opublikowanej w Science

zaobserwowano wzrost termosiły i  $zT$  w wysokich  $T$  z powodu "rezonansowego zaburzenia gęstości stanów elektronowych" w

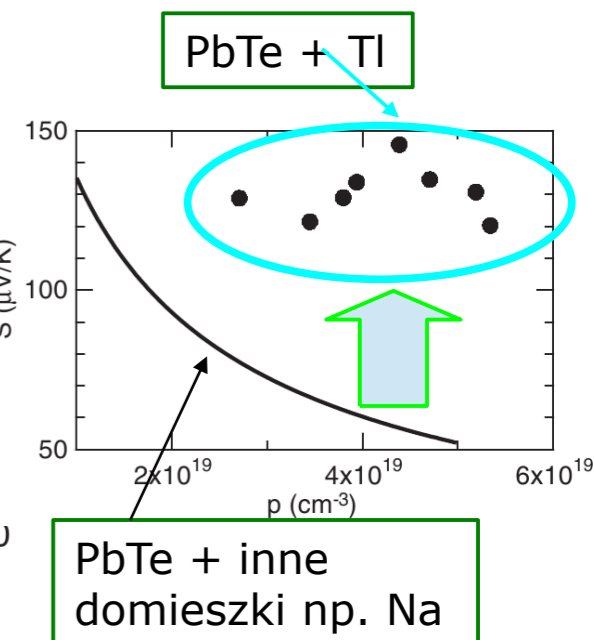
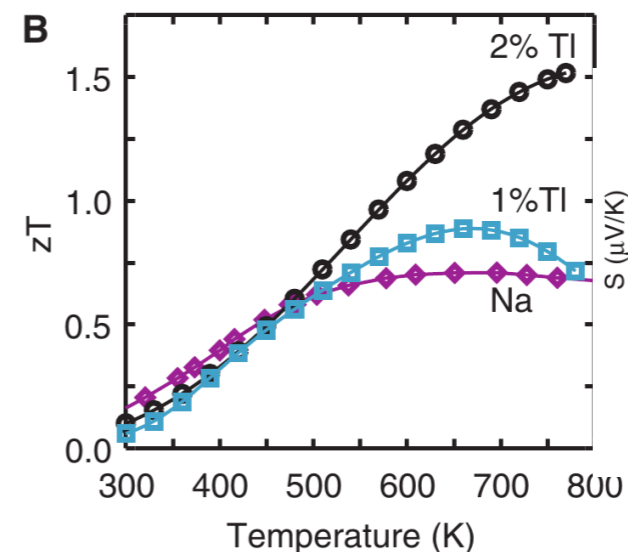
## PbTe z 2% Talu



## Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States

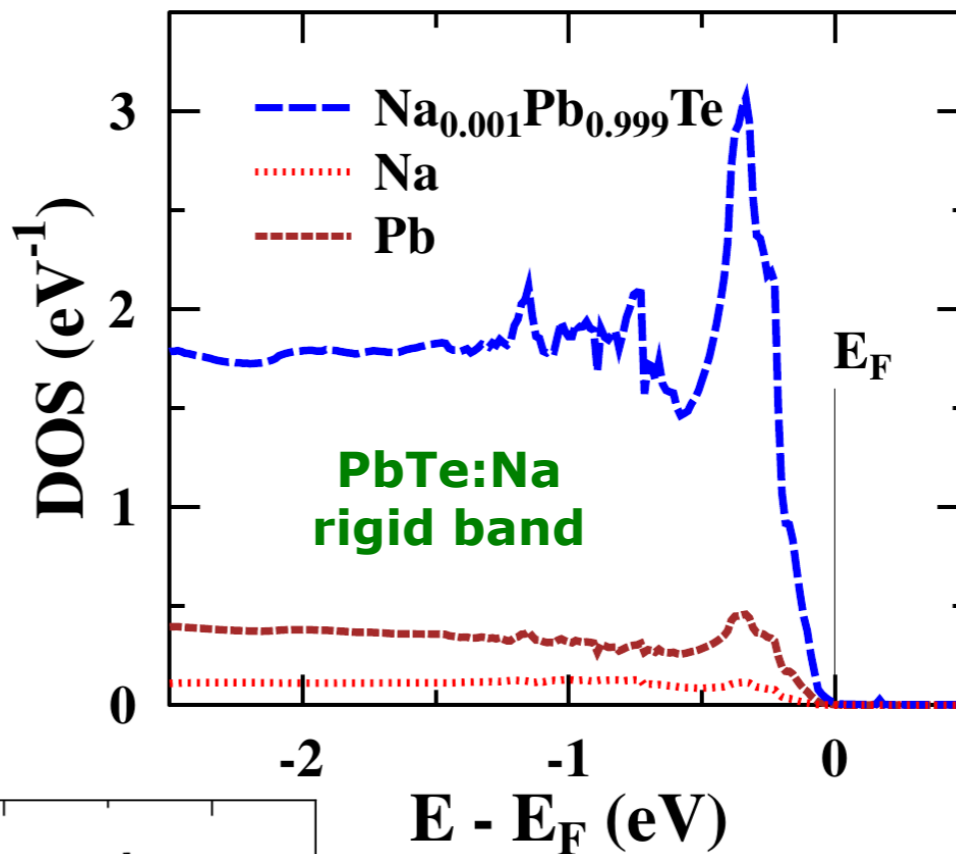
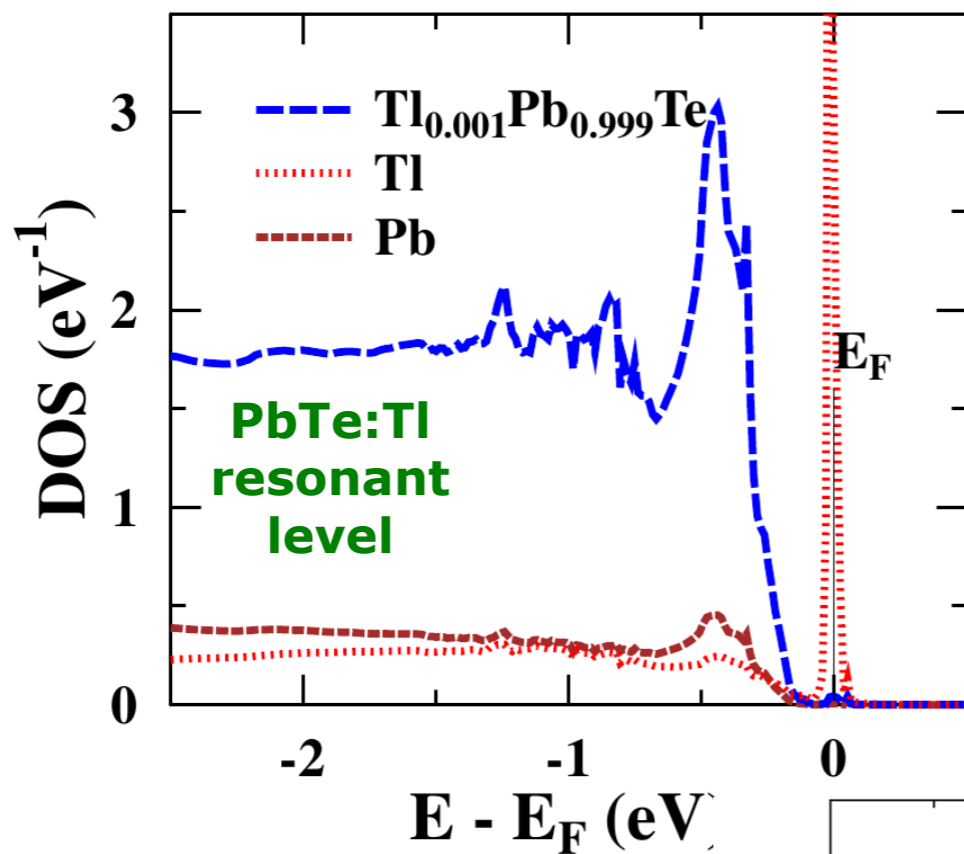
Joseph P. Heremans,<sup>1,2\*</sup> Vladimir Jovovic,<sup>1</sup> Eric S. Toberer,<sup>3</sup> Ali Saramat,<sup>3</sup> Ken Kurosaki,<sup>4</sup> Anek Charoenphakdee,<sup>4</sup> Shinsuke Yamanaka,<sup>4</sup> G. Jeffrey Snyder<sup>3\*</sup>

Science, **321**, 554 (2008)



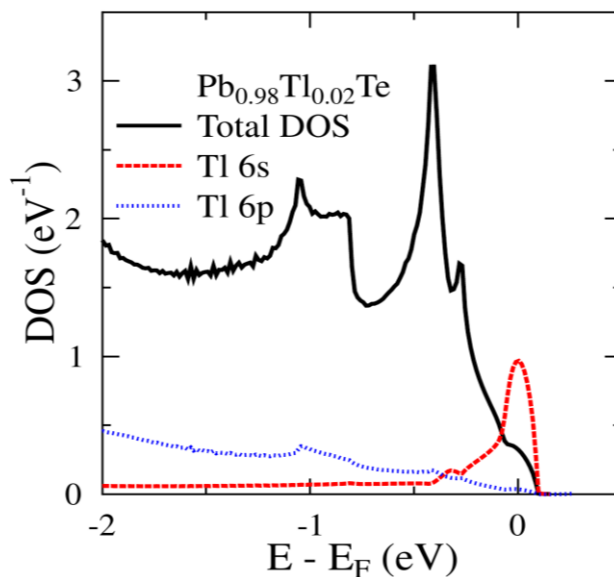
**Od 2011 mój temat badawczy: w jaki sposób stany rezonansowe wpływają na strukturę pasmową domieszkowanego materiału, jaki jest mechanizm podbicia termosiły, jak zmieniają się inne własności transportowe**

- [1] C. M. Jaworski, B. Wiendlocha, V. Jovovic and J. P. Heremans, *Energy & Environmental Science* **4**, 4155 (2011).
- [2] J. P. Heremans, B. Wiendlocha and A. M. Chamoire, *Energy & Environmental Science* **5**, 5510 (2012).
- [3] B. Wiendlocha, *Physical Review B* **88**, 205205 (2013).
- [4] B. Wiendlocha, *Applied Physics Letters* **105**, 133901 (2014).
- [5] B. Wiendlocha, *Physical Review B* **97**, 205203 (2018).
- [6] B. Wiendlocha, S. Misra, A. Dauscher, B. Lenoir and C. Candolfi, *Materials Horizons* **8**, 1735 (2021)
- [7] T. Parashchuk, B. Wiendlocha, O. Cherniushok, R. Knura, and K. T. Wojciechowski, *ACS Applied Materials & Interfaces* **13**, 49027 (2021)



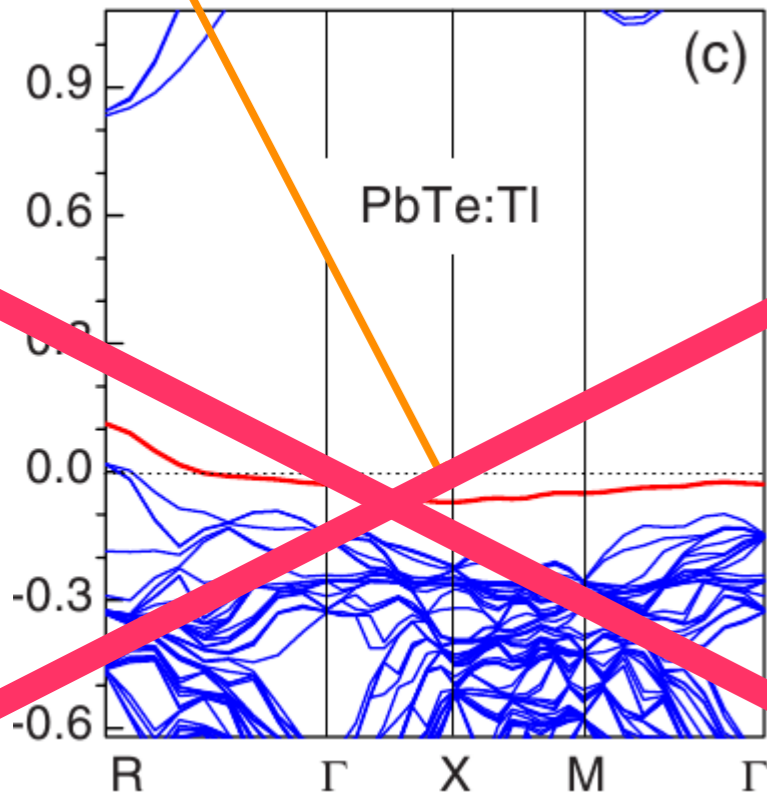
Równoważne ze wzrostem masy efektywnej  $m^*$

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3qh^2} m_d^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad m^* \nearrow \quad S \nearrow$$



## PbTe:TI czy stan rezonansowy powoduje powstanie wąskiego pasma domieszkowego?

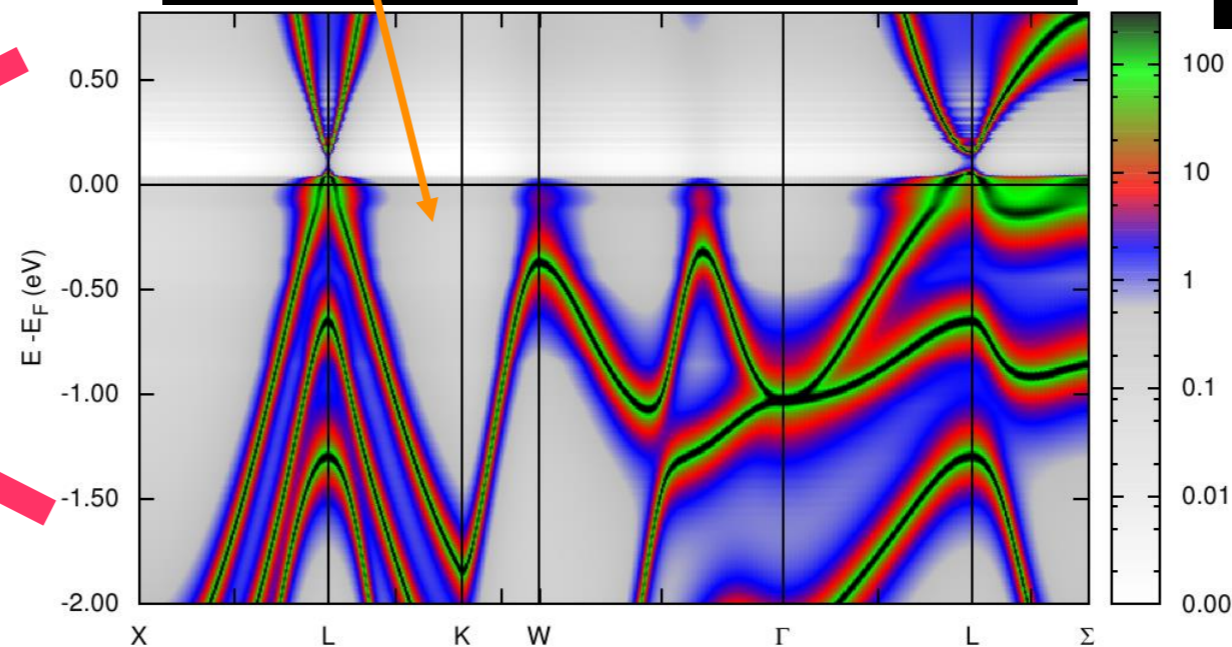
Wcześniejsze obliczenia metodą superkomórek: tak



Hoang, Mahanti Phys. Rev. B 2008

A jednak nie!

Brak pasma domieszkowego z funkcji spektralnych w KKR-CPA

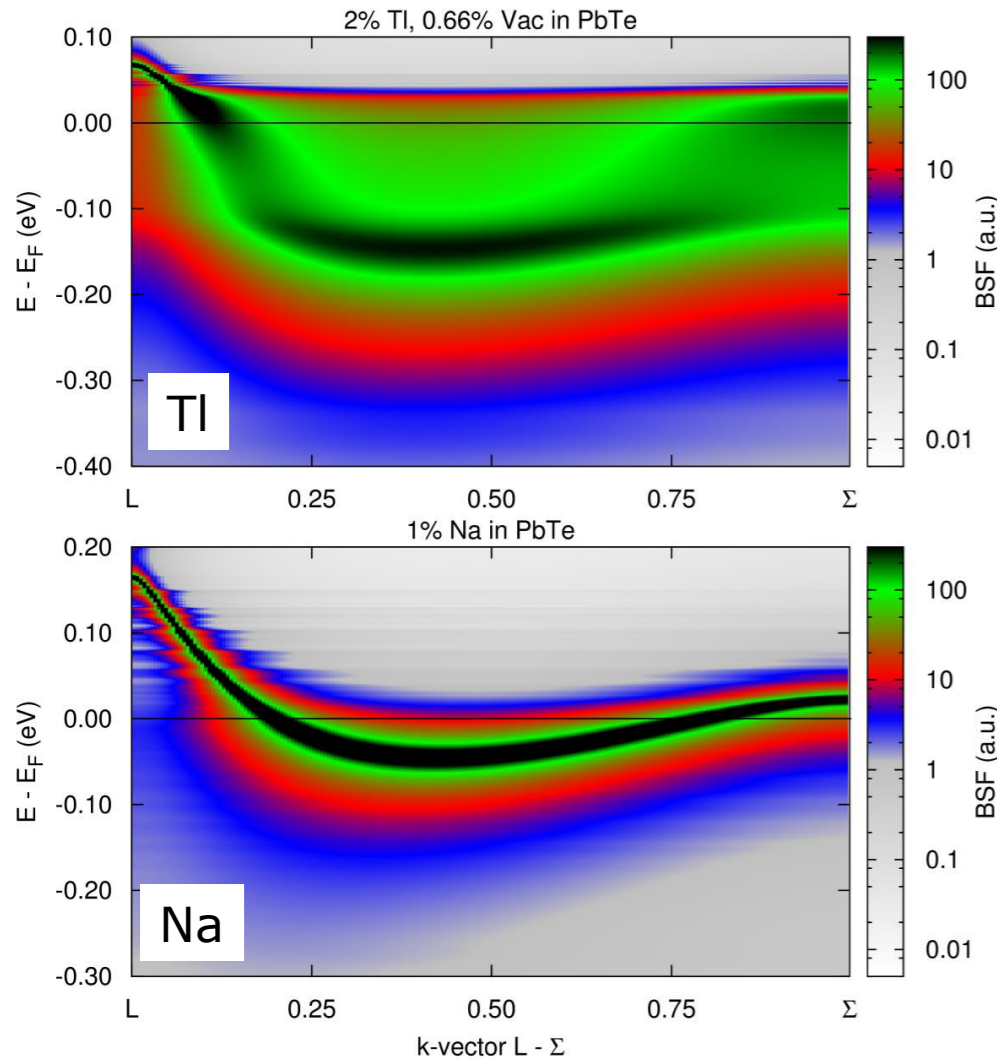


System 2-pasmowy:

$$S = \frac{\sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2}{\sigma_1 + \sigma_2}$$

Brak podbicia  $S$  przy wąskim paśmie domieszkowym ( $\sigma_2 \ll \sigma_1$ )

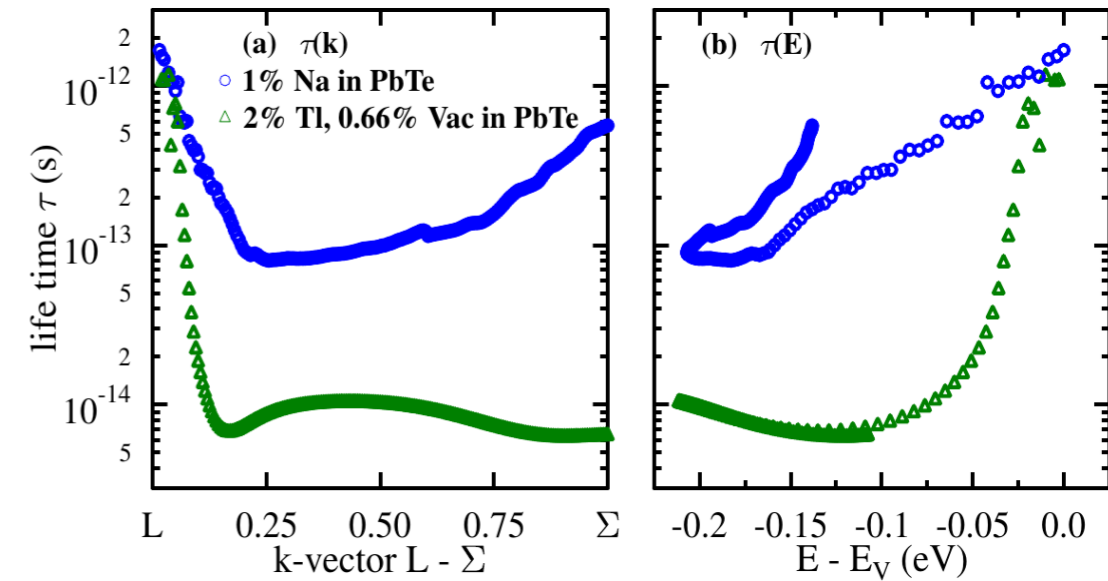
BW, Phys. Rev. B 2013



Wpływ na pasma  
elektronowe – silne  
rozmycie dla rezonansu  
(rozpraszanie)

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma}$$

Wpływ na czasy życia –  
silna redukcja

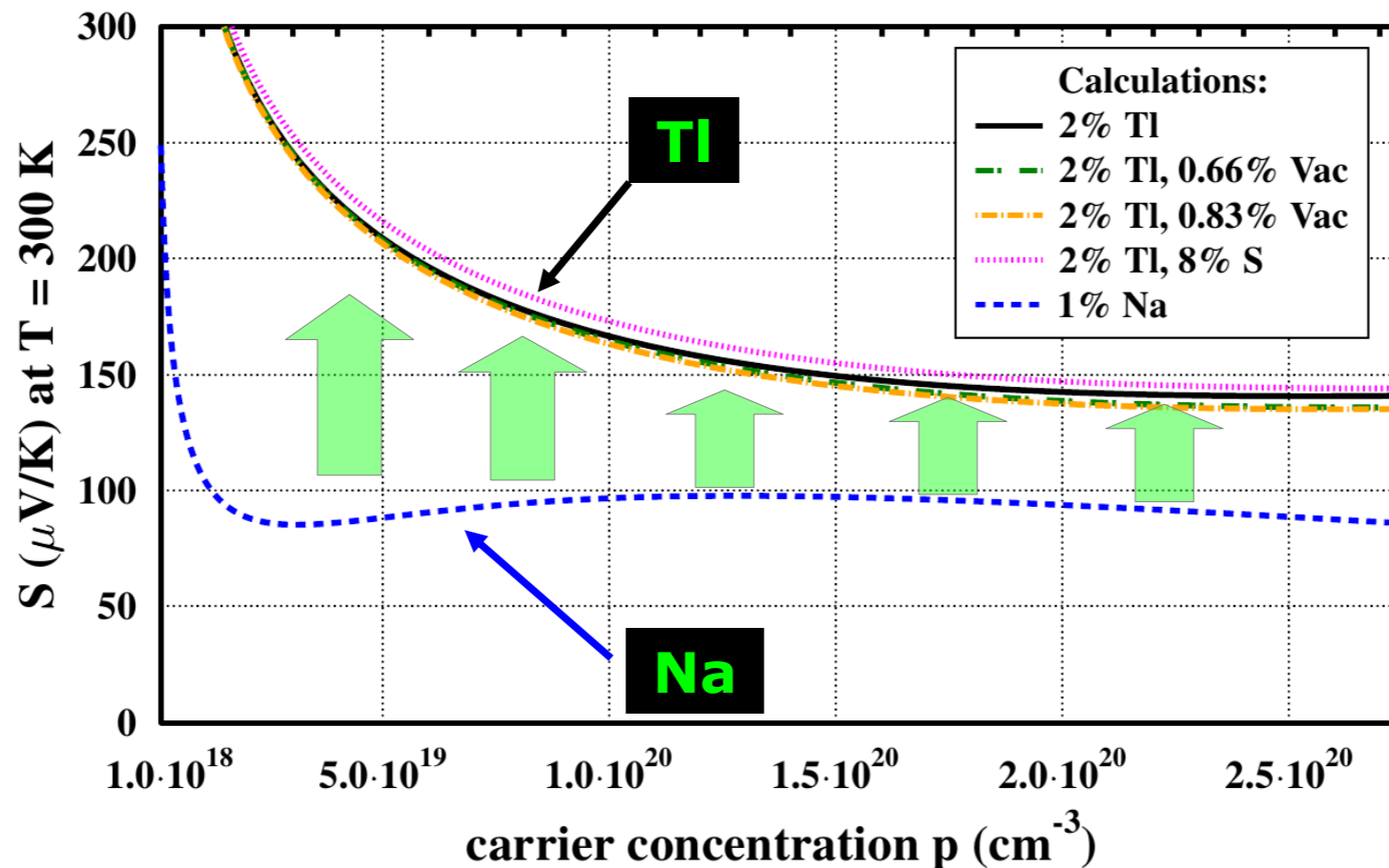


**Silna redukcja czasów życia dla TI**

Słabe rozpraszanie od Na, silne od TI

BW, Phys. Rev. B 2018

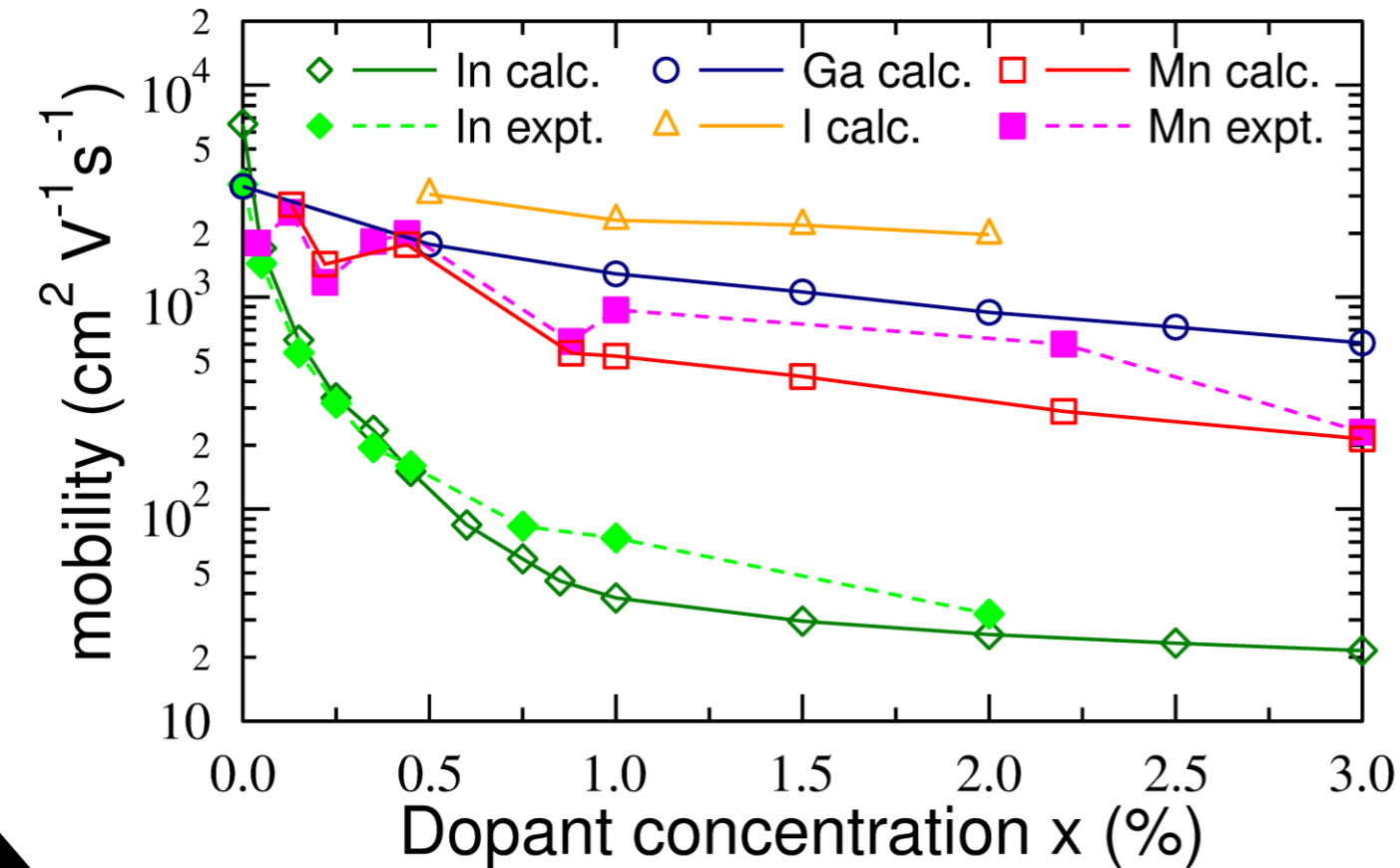
Obliczenie termosiły PbTe:Tl vs PbTe:Na bez żadnych parametrów swobodnych (formalizm Kubo-Greenwooda) – pokazanie, że wzrost termosiły pochodzi faktycznie od stanu rezonansowego (co było kwestionowane przez część środowiska)



BW, Phys. Rev. B 2018

Silne rozpraszanie na stanie rezonansowym prowadzi do spadku ruchliwości w  $T \rightarrow 0$  i wzrostu oporności resztkowej

Analiza niskotemperaturowej  
ruchliwości nośników metodą na  
detekcję stanu rezonansowego



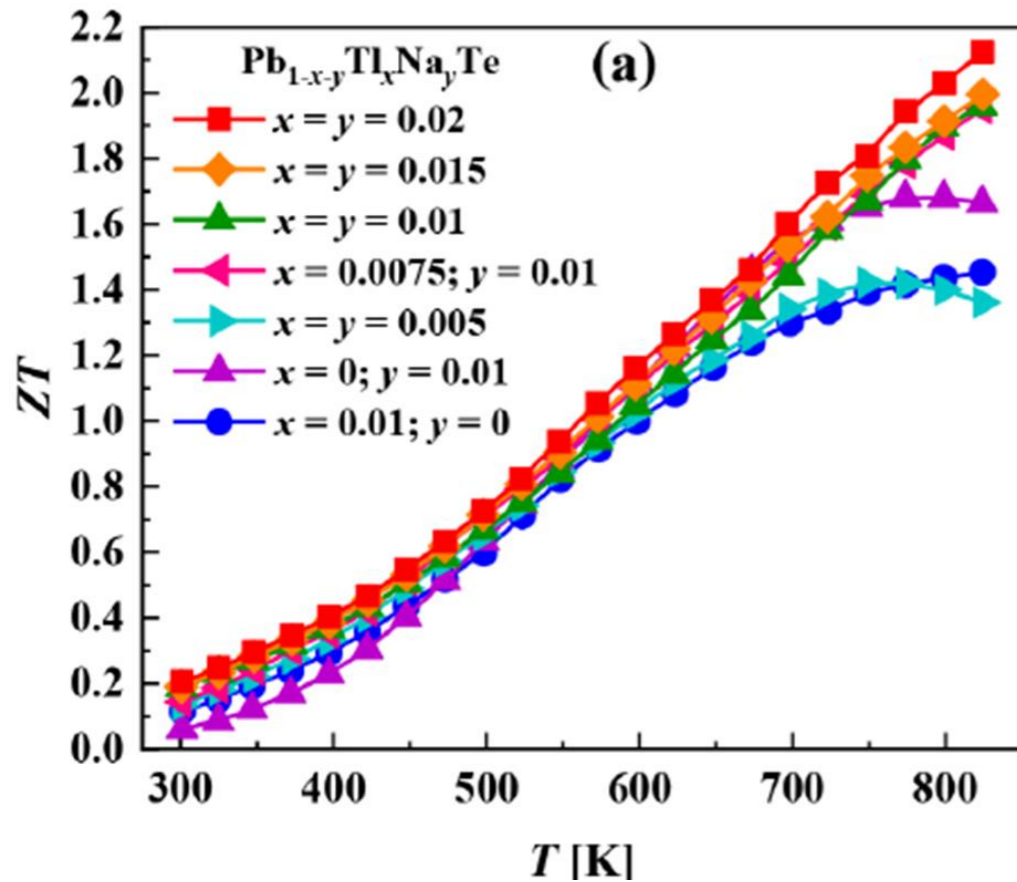
- Obliczenia + eksperyment dla SnTe domieszkowanego In (rezonans) oraz Mn, Ga, I (domieszki nierezonansowe)

**Domieszki nierezonansowe**

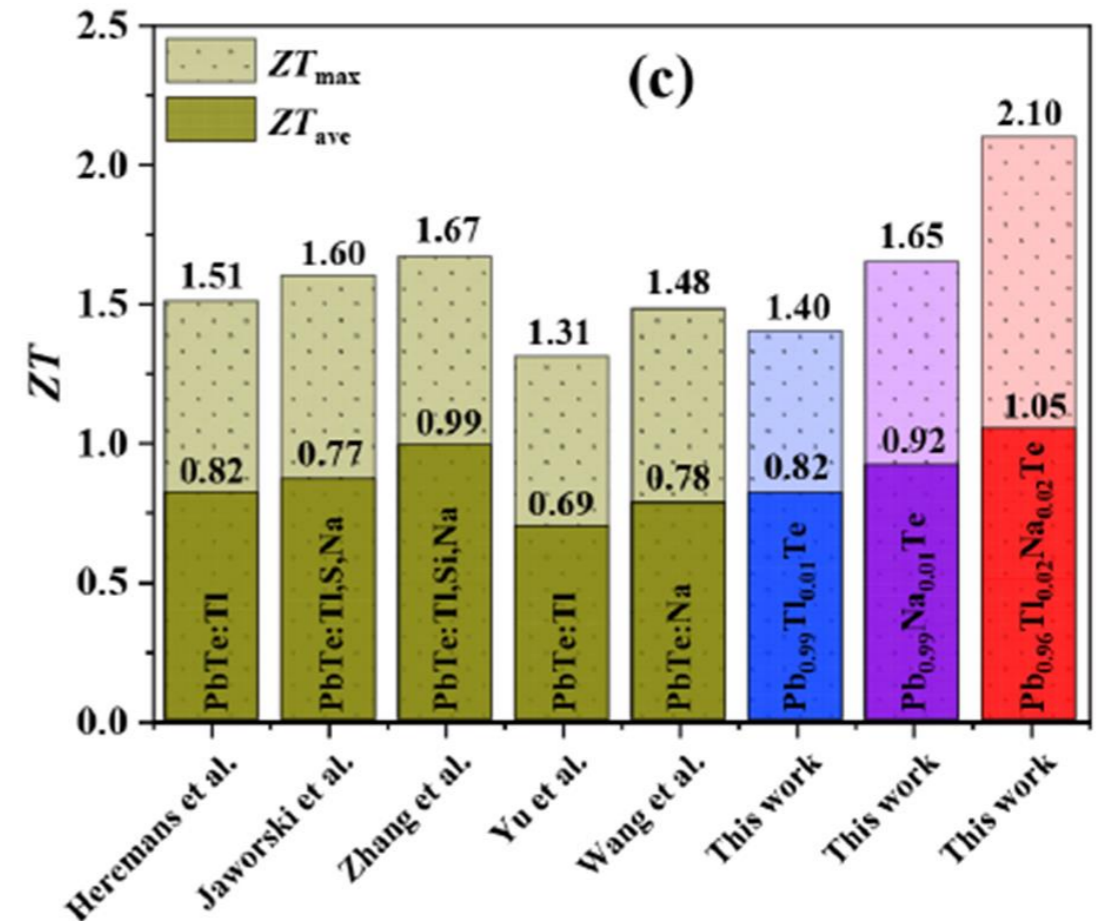
**Rezonans (domieszka In)**

BW et al., Materials Horizons 2021

**Zrozumienie** „zasady działania” **rezonansu** = możliwa **dalsza poprawa własności TE**, w szczególności podniesienie średniej wartość  $zT$  m.in. poprzez podwójne domieszkowanie



**PbTe + Tl + Na**  
 **$zT_{max} 2.10$**   
 **$zT_{sr} = 1.05$**



T. Parashchuk, BW. et al. ACS Appl. Mater.2021



- Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH Kraków:

prof. **Janusz Tobała**, prof. **Stanisław Kaprzyk**

dr **Kamil Kutorasiński** (tematyka termoelektryków i KKR-CPA)



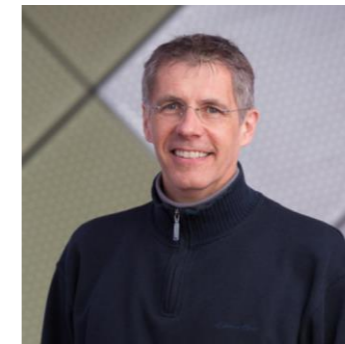
- Department of Mechanical & Aerospace Engineering, Ohio State University, Columbus, Ohio (USA):

prof. **Joseph P. Heremans** i jego grupa (eksperyment)



- Institut Jean Lamour, Nancy (Francja): **prof. Christophe Candolfi** & **prof. Bertrand Lenoir** i ich zespół (eksperyment)

- Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH: **prof. Krzysztof T. Wojciechowski**, dr **Taras Parashchuk** (eksperyment)



Prace finansowane w ramach grantów NCN:



NARODOWE CENTRUM NAUKI

**MAESTRO** (2011/02/A/ST3/00124, prof. Janusz Tobała), **Sonata Bis 7** (2017/26/E/ST3/00119, BW)

oraz **USA AFOSR-MURI "Cryogenic Peltier Cooling"** (#FA9550-10-1-0533, prof. J.P. Heremans)