

Materiały termoelektryczne to grupa związków, których właściwości transportowe pozwalają na bezpośrednią konwersję energii pomiędzy ciepłem a elektrycznością. Znajdują one zastosowanie m.in. w urządzeniach chłodzących oraz w generatorach termoelektrycznych, których zadaniem może być odzysk odpadowej energii cieplnej lub zasilanie urządzeń pracujących w ekstremalnych warunkach, takich jak przestrzeń kosmiczna. Sprawność takich urządzeń jest bezpośrednio związana z efektywnością samych materiałów oraz temperaturą ich pracy i na chwilę obecną nie przekracza 5%. Z tego względu poszukiwane są nowe materiały, których efektywność oraz możliwa temperatura pracy będą lepsze od obecnie stosowanych rozwiązań. Jest to jednak niezwykle trudne zadanie, przede wszystkim ze względu na silne powiązanie wykluczających się wzajemnie właściwości transportowych (np. przewodnictwa elektrycznego i cieplnego) oraz skorelowanie ich z parametrami strukturalnymi. Do jednych z potencjalnie najlepszych materiałów termoelektrycznych zaliczane się związki miedzi, które oprócz niezwykle wysokiej wydajności, cechują się także niską ceną oraz składem chemicznym przyjaznym dla środowiska naturalnego. W ciągu ostatnich 7 lat, opracowano kilka materiałów termoelektrycznych opartych na związkach miedzi, charakteryzujących się niezwykle wysoką efektywnością w wysokich temperaturach rzędu 750–1000 K. Do najlepszych z nich należą binarne związki o wzorze ogólnym  $Cu_2X$  (gdzie  $X = S$  lub  $Se$ ). Niestety, doskonałe parametry termoelektryczne tych materiałów są ściśle powiązane z ich niską trwałością w warunkach pracy, tj. pod wpływem przepływu prądu oraz gradientu temperatury.

W literaturze istnieje niewielka ilość prac skupiających się na opracowaniu technik poprawiających stabilność materiałów miedziowych. Do jednych z najlepszych propozycji należy domieszkowanie struktur  $Cu_2X$ , np. jonami żelaza (Fe) lub antymonu (Sb). Brakuje jednak kompleksowej analizy skupiającej się na badaniach różnych składów nominalnych  $Cu_2X$  domieszkowanych Fe albo Sb, jak również prób zastosowania innych pierwiastków. W moim projekcie zdecydowałem się zająć tym problemem ze znacznie szerszej perspektywy. Planuję otrzymać materiały typu  $Cu_2X$  za pomocą kilku różnych technik syntezy (m.in. samorozwijającej się metody wysokotemperaturowej SHS czy metody hydrotermalnej) oraz wysokotemperaturowego formowania (m.in. izostatycznego prasowania na gorąco HIP czy spiekania iskrowego wspomaganego prądem SPS), przez co możliwe będzie rzetelne określenie wpływu warunków otrzymywania na końcowe właściwości materiałów. Ponadto, w projekcie przeanalizowane zostaną domieszki Fe, Sb, Zn oraz Mg, których zadaniem będzie ograniczenie migracji jonów miedziowych, odpowiedzialnych za niską trwałość analizowanych materiałów, przy zachowaniu ekstremalnie wysokich parametrów termoelektrycznych. Domieszki będą wprowadzane do układu za pomocą dwóch odmiennych metod, w różnych udziałach molowych. Otrzymane materiały będą kompleksowo charakteryzowane pod kątem strukturalnym oraz właściwości transportowych, takich jak przewodnictwo elektryczne, przewodnictwo cieplne czy współczynnik Seebeck'a. Reprezentatywne materiały o wybranych składach nominalnych i pochodzące z różnych cykli pomiarowych, będą badane pod kątem właściwości nano-mechanicznych w podwyższonych temperaturach. Takie podejście pozwoli na ocenę trwałości materiałów o znanych właściwościach termoelektrycznych w warunkach ich pracy.

Równoległe do badań eksperymentalnych będą prowadzone analizy teoretyczne, skupiające się na obliczeniach *ab initio* dla układów analogicznych do otrzymywanych w warunkach laboratoryjnych. Wykorzystując metodę FP-LAPW, bazującą na formalizmie teorii funkcjonału gęstości elektronowej (DFT), przeprowadzone zostaną obliczenia mające na celu zoptymalizowanie geometrii modelowych układów, które następnie posłużą do oszacowania teoretycznych wartości parametrów elektrycznych oraz termicznych, które z kolei zostaną porównane z wartościami eksperymentalnymi.

Głównym celem niniejszego projektu jest poszerzenie obecnej wiedzy dotyczącej mechanizmów transportu ładunku oraz ciepła w termoelektrycznych materiałach miedziowych, a także opracowanie stabilnych chemicznie i mechanicznie materiałów, charakteryzujących się wysoką wydajnością. W dalszej perspektywie opracowane materiały mogą w znaczący sposób wpłynąć na rozwój nowoczesnych technologii termoelektrycznych, mających na celu m.in. odzysk bezpowrotnie traconej energii odpadowej.