



## Εισαγωγή – Ιστορική Αναδρομή

Τα θερμοηλεκτρικά είναι διατάξεις (συσκευές) οι οποίες μπορούν και μετατρέπουν τη θερμική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια και το αντίθετο (ηλεκτρική σε θερμική).

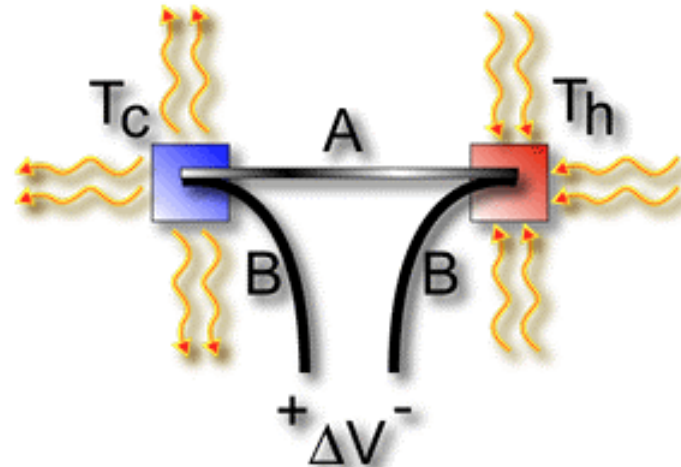
Θερμοηλεκτρικές Γενήτριες: Στερεάς κατάστασης πηγές ενέργειας, οι οποίες στηρίζονται στο **φαινόμενο Seebeck**.

Θερμοηλεκτρικοί ψυκτήρες ή θερμαντήρες: Στερεάς κατάστασης «αντλίες θερμότητας» οι οποίες στηρίζονται στο **φαινόμενο Peltier**.

# Φαινόμενο Seebeck

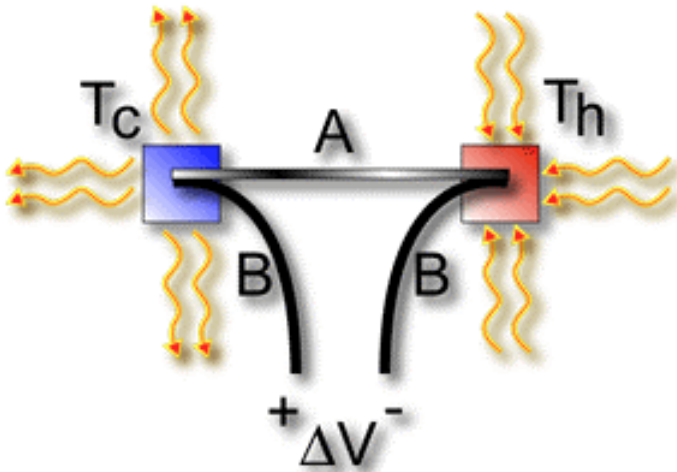
**Thomas Johann Seebeck, 1821: Ανακάλυψη θερμοηλεκτρικού φαινομένου.**

**Περιγραφή του φαινομένου:** Ένα κλειστό κύκλωμα από δύο ανόμοια μέταλλα οι ενώσεις των οποίων βρίσκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες απωθεί έναν μαγνήτη.



**Η διαφορά θερμοκρασίας δημιουργεί διαφορά δυναμικού η οποία προκαλεί την ροή ρεύματος σε κλειστό κύκλωμα.**

# Φαινόμενο Seebeck

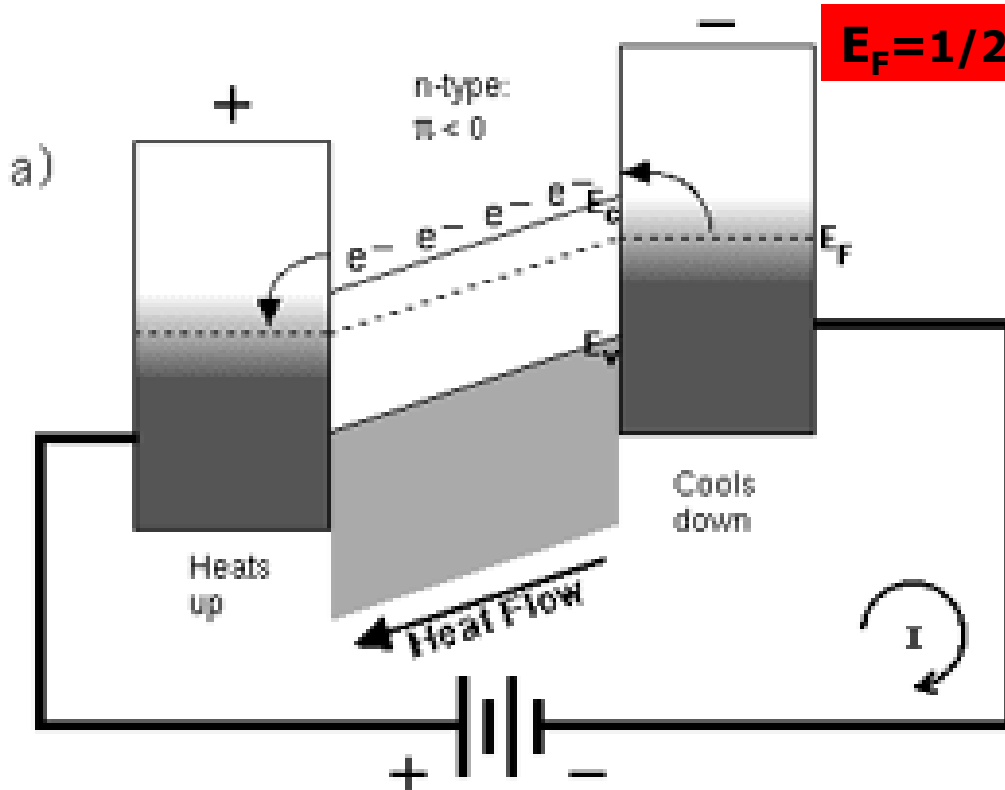


$$\Delta V = S \Delta T$$

- Η διαφορά δυναμικού που δημιουργείται είναι ανάλογη της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ των δύο ενώσεων.
- Η σταθερά αναλογίας ( $S$ ) ονομάζεται **συντελεστής Seebeck** και συχνά αναφέρεται θερμοηλεκτρική ισχύ (**Thermopower**).
- Το δυναμικό Seebeck δεν εξαρτάται από την κατανομή της θερμοκρασίας κατά μήκος των μετάλλων.
- Σε αυτή την αρχή στηρίζονται τα θερμοστοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της θερμοκρασίας.

# Φαινόμενο Peltier

Jean Charles Athanase Peltier, 1834: Ανακάλυψε ότι ηλεκτρικό ρεύμα δημιουργεί βαθμίδα θερμοκρασίας στο σημείο ένωσης δύο ανόμοιων αγωγών.



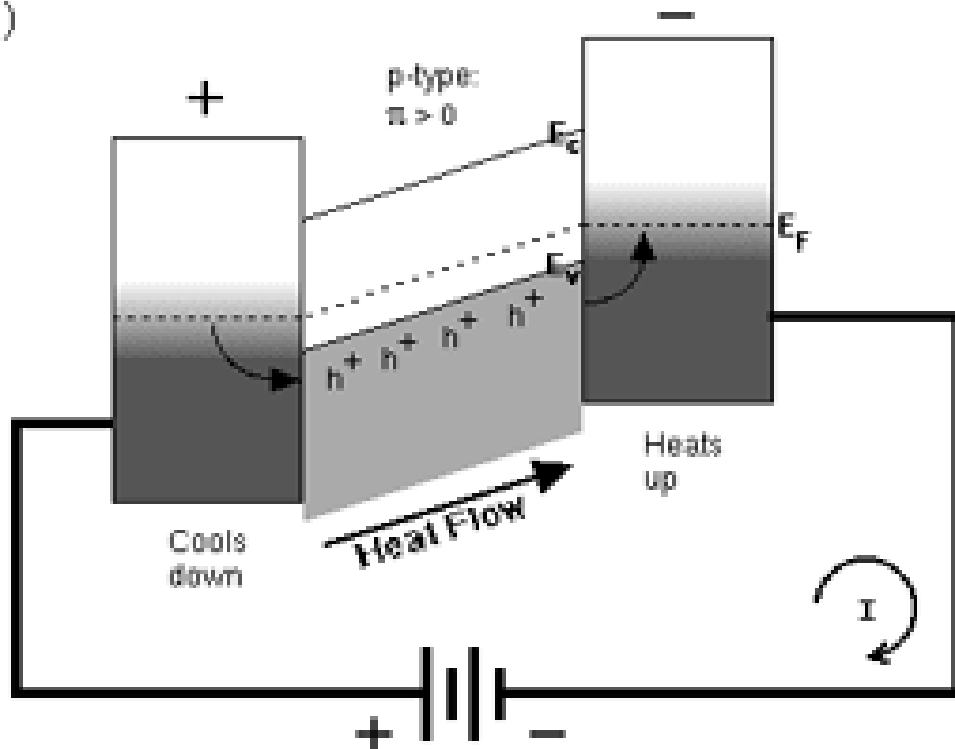
$P < 0$ ; **Αρνητικός συντελεστής Peltier**

Υψηλότερης ενέργειας ηλεκτρόνια κινούνται από δεξιά προς τα αριστερά.

Η ροή ηλεκτρικού και θερμικού ρεύματος είναι προς την αντίθετη κατεύθυνση.

# Φαινόμενο Peltier

b)



**$\Pi > 0$ ; Θετικός συντελεστής Peltier**

Υψηλότερης ενέργειας οπές κινούνται από αριστερά προς τα δεξιά.

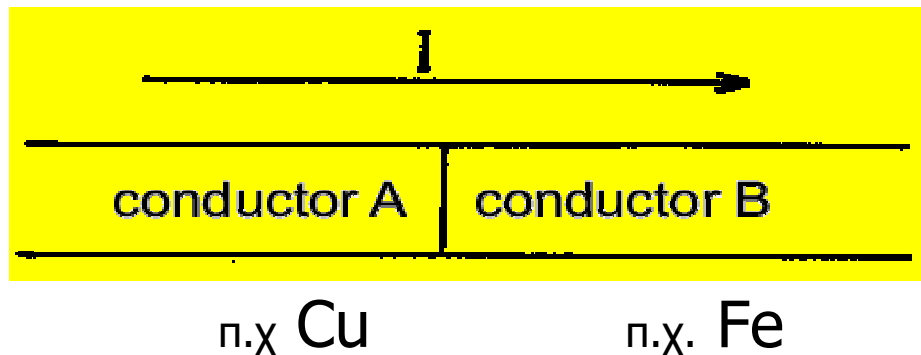
Η ροή ηλεκτρικού και θερμικού ρεύματος είναι προς την ίδια κατεύθυνση.

$$Q = (\Pi_A - \Pi_B)I$$

**Lenz, 1838:** Έδειξε ότι ανάλογα με την κατεύθυνση του ρεύματος θερμότητα μπορεί είτε να απομακρυνθεί από το σημείο επαφής των δύο μετάλλων, παγώνοντας νερό, είτε να παραχθεί μετατρέποντας τον πάγο σε νερό.

## Φαινόμενο Thomson

Το φαινόμενο Peltier εμφανίζεται λόγω του ότι ένα ηλεκτρικό ρεύμα συνοδεύεται από ένα θερμικό ρεύμα σε έναν ομοιογενή αγωγό ευρισκόμενος ακόμα και υπό σταθερή θερμοκρασία. Το μέγεθος του θερμικού ρεύματος δίνεται από την σχέση  $\Pi \cdot I$ .



Η εξίσωση Peltier  $W = (\Pi_A - \Pi_B)I$  εκφράζει το ισοζύγιο θερμότητας από και προς την διεπιφάνεια A-B των δύο μεταλλικών αγωγών.

**William Thomson (Lord Kelvin), 1858:** Σύνδεση των φαινομένων Seebeck και Peltier.

$$\Pi = ST$$



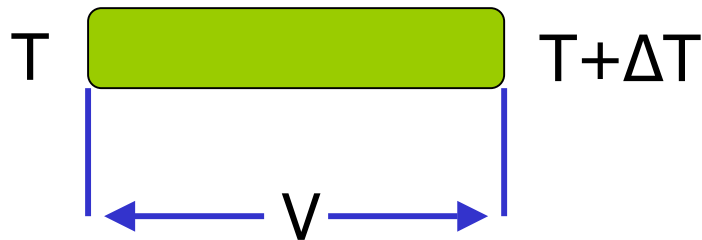
## Φαινόμενο Thomson

---

Η ύπαρξη διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ δύο σημείων ενός μεταλλικού αγωγού στον οποίο διέρχεται ηλεκτρικό ρεύμα έχει ως αποτέλεσμα είτε την απορρόφηση είτε την αποβολή θερμότητας από αυτό (εξαρτάται από το είδος του αγωγού).

**ΠΡΟΣΟΧΗ:** Η θερμότητα αυτή δεν έχει καμία σχέση με τη θερμότητα Joule ( $Q = I^2R$ ) η οποία πάντα αποβάλλεται. !!!!!!!

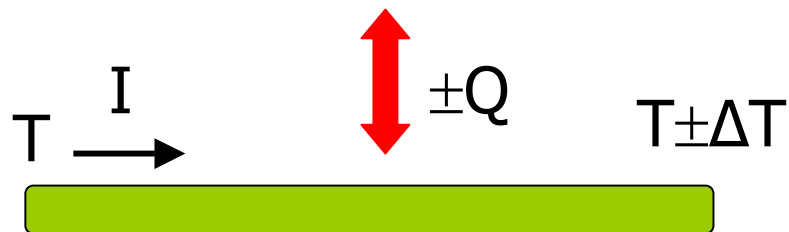
# Σύνοψη Θερμοηλεκτρικών Φαινομένων



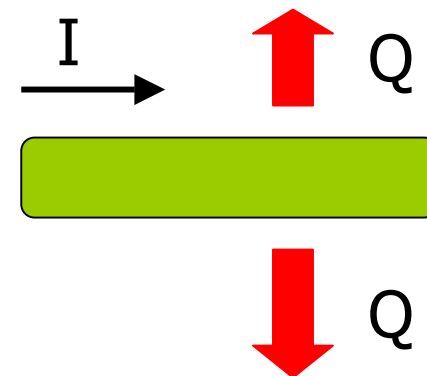
Φαινόμενο Seebeck



Φαινόμενο Peltier



Φαινόμενο Thomson

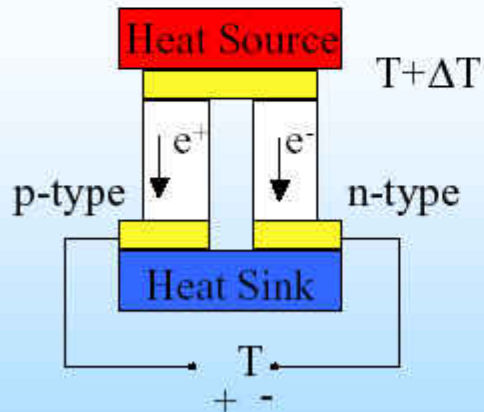
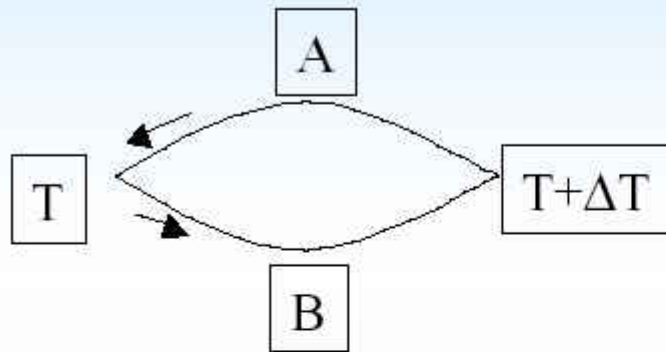


Φαινόμενο Joule



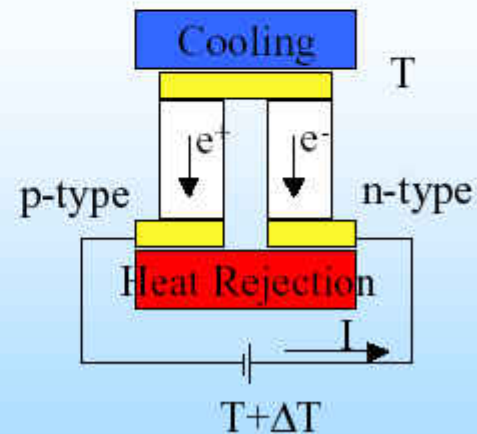
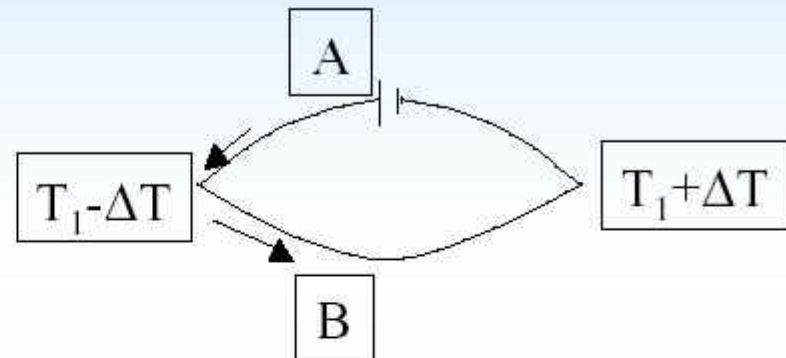
# Θερμοηλεκτρικά Φαινόμενα και Εφαρμογές

## Seebeck Effect (1823)



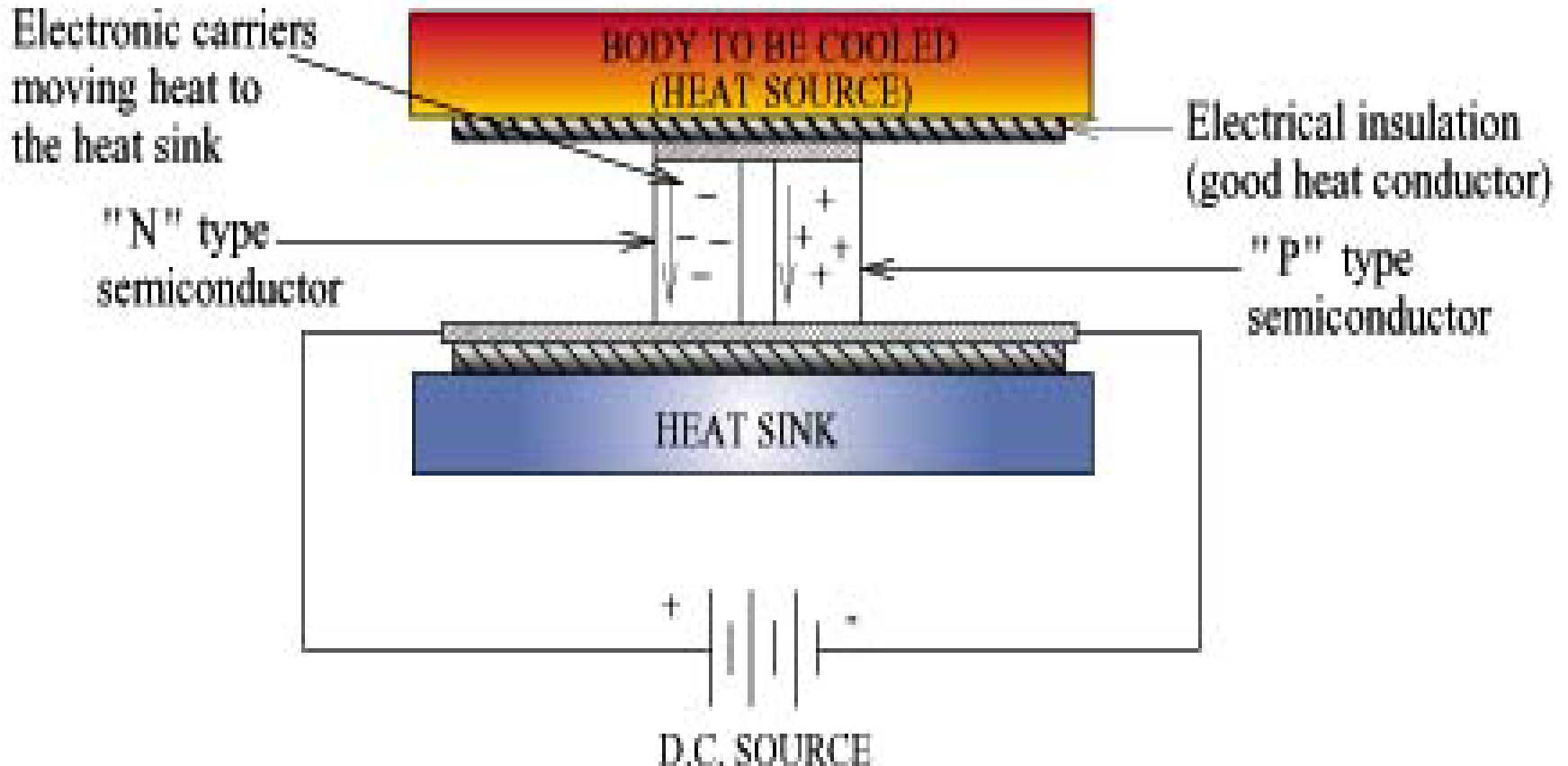
### Power Generation

## Peltier Effect (1823)

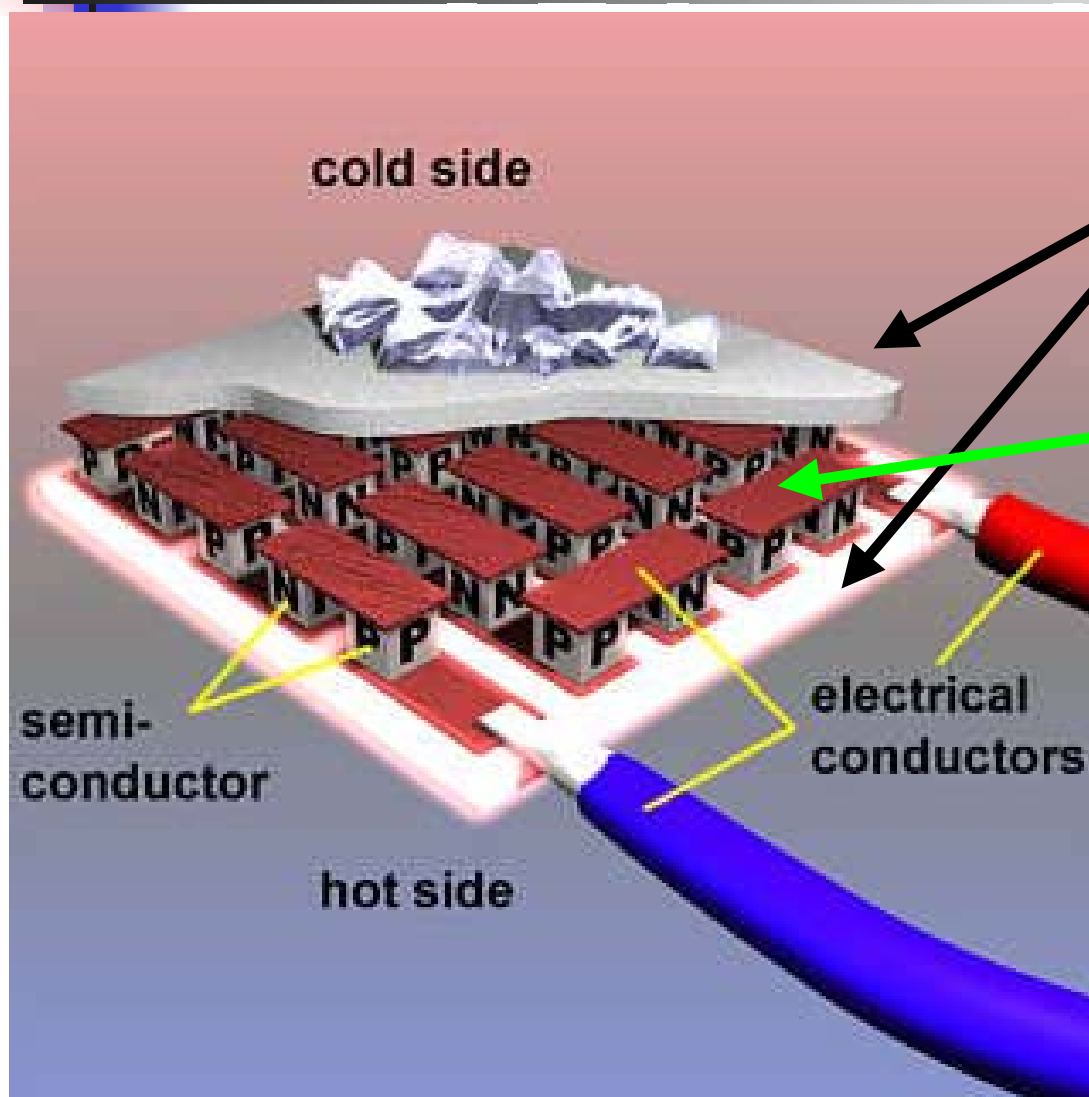


### Refrigeration

# Θερμοηλεκτρική Συσκευή

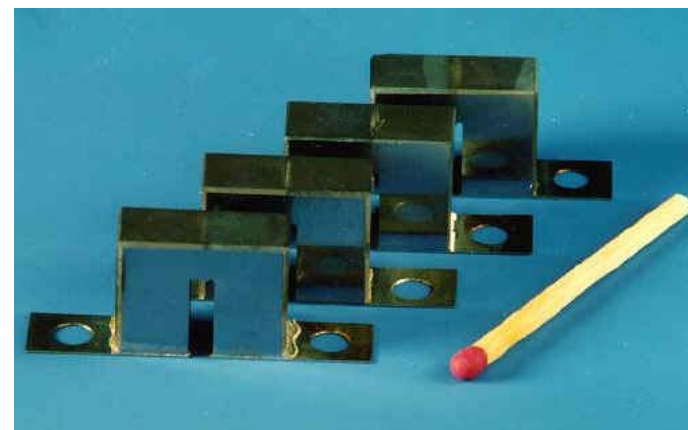


# Ανατομία Θερμοηλεκτρικής Συσκευής



Κεραμικές επιφάνειες. Καλές μηχανικές ιδιότητες, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και μηδενική ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{BeO}$ ).

Επιφάνεια ένωσης αγωγών. Συνήθως κράματα Sb-Sn ή Pb-Sn. Πρέπει να έχουν υψηλό σημείο τήξεως.





# Εφαρμογές Θερμοηλεκτρικών Συσκευών

---

- Καταναλωτές
- Αυτοκίνητα
- Βιομηχανία
- Στρατός και Διάστημα

## **Πλεονεκτήματα:**

- Δεν έχουν κινούμενα μέρη
- Μεγάλος χρόνος ζωής (100,000 – 200,000 h λειτουργίας)
- Δεν υπάρχει καμία απολύτως ρύπανση
- Αθόρυβα

## **Μειονεκτήματα:**

- Μικρή απόδοση

# Εφαρμογές για Καταναλωτές



BEER COOLER



TE FRIDGE



CHOCOLATE COOLER

# Εφαρμογές για Αυτοκίνητα

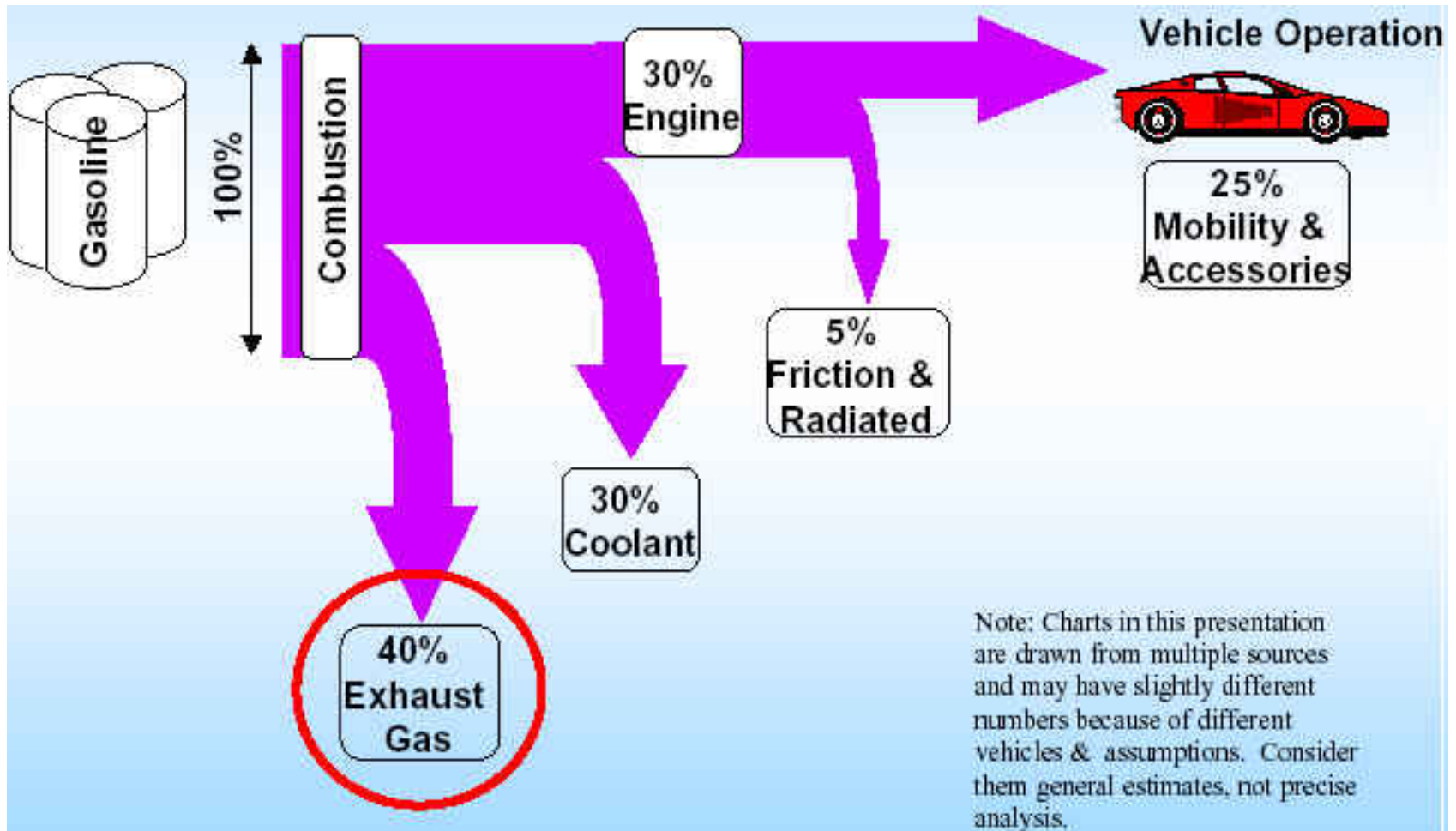


SEAT COOLER/WARMER



CAN COOLER

# Ενεργειακή Κατανάλωση σε Αυτοκίνητο





# Θερμοηλεκτρικά και Αυτοκίνητο

## Παραγωγή Ενέργειας:

- Ηλεκτρική ενέργεια από τα καυσαέρια ή το σύστημα ψύξης με στόχο την αντικατάσταση ή την υποστήριξη του συμβατικού ηλεκτρομηχανικού συστήματος (δυναμός).

Συμβατικές ηλεκτρικές ανάγκες

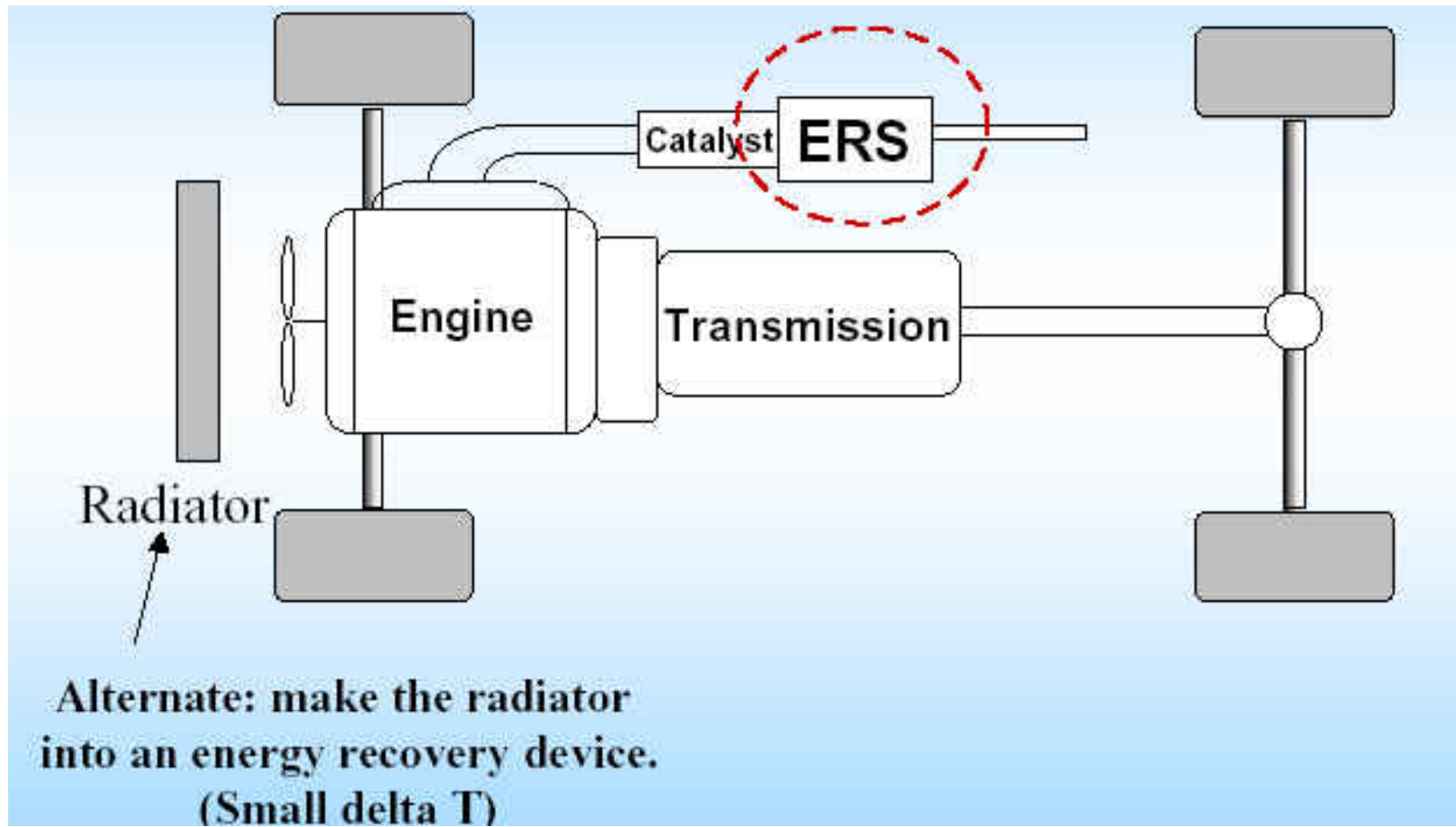
Επιπλέον ηλεκτρικό φορτίο

Ηλεκτρική κίνηση

- Μικρής ισχύος γεννήτριες για ασύρματους ανιχνευτές
- Εκμετάλλευση ηλιακής ενέργειας



## Εφαρμογές για Αυτοκίνητα: Σύστημα Ανάκτησης Ενέργειας



# Βιομηχανικές Εφαρμογές



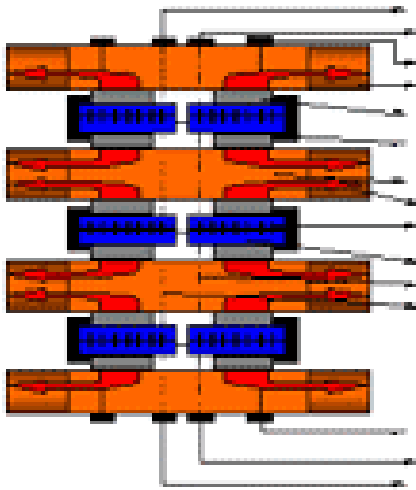
ELECTRONIC COOLER



TE DEHUMIDIFIER

# Εφαρμογές για το Στρατό και το Διάστημα

## Multi-Module Chips

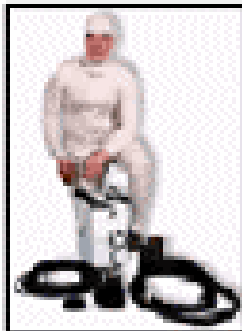


## Thermal Management of IR Imaging

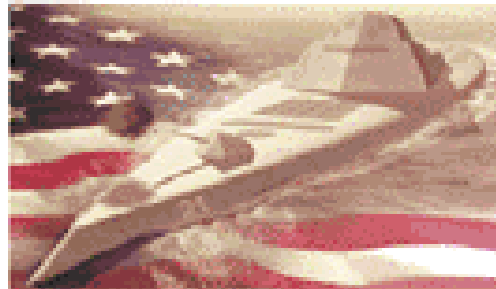


NIGHT VISION

## Individual Soldier Climate Control



## Navy Propulsion Using Superconductor Motors





## Θερμοηλεκτρική Απόδοση, ZT

---

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_L + \kappa_e} \cdot T$$

S: Συντελεστής Seebeck

$\sigma$ : Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

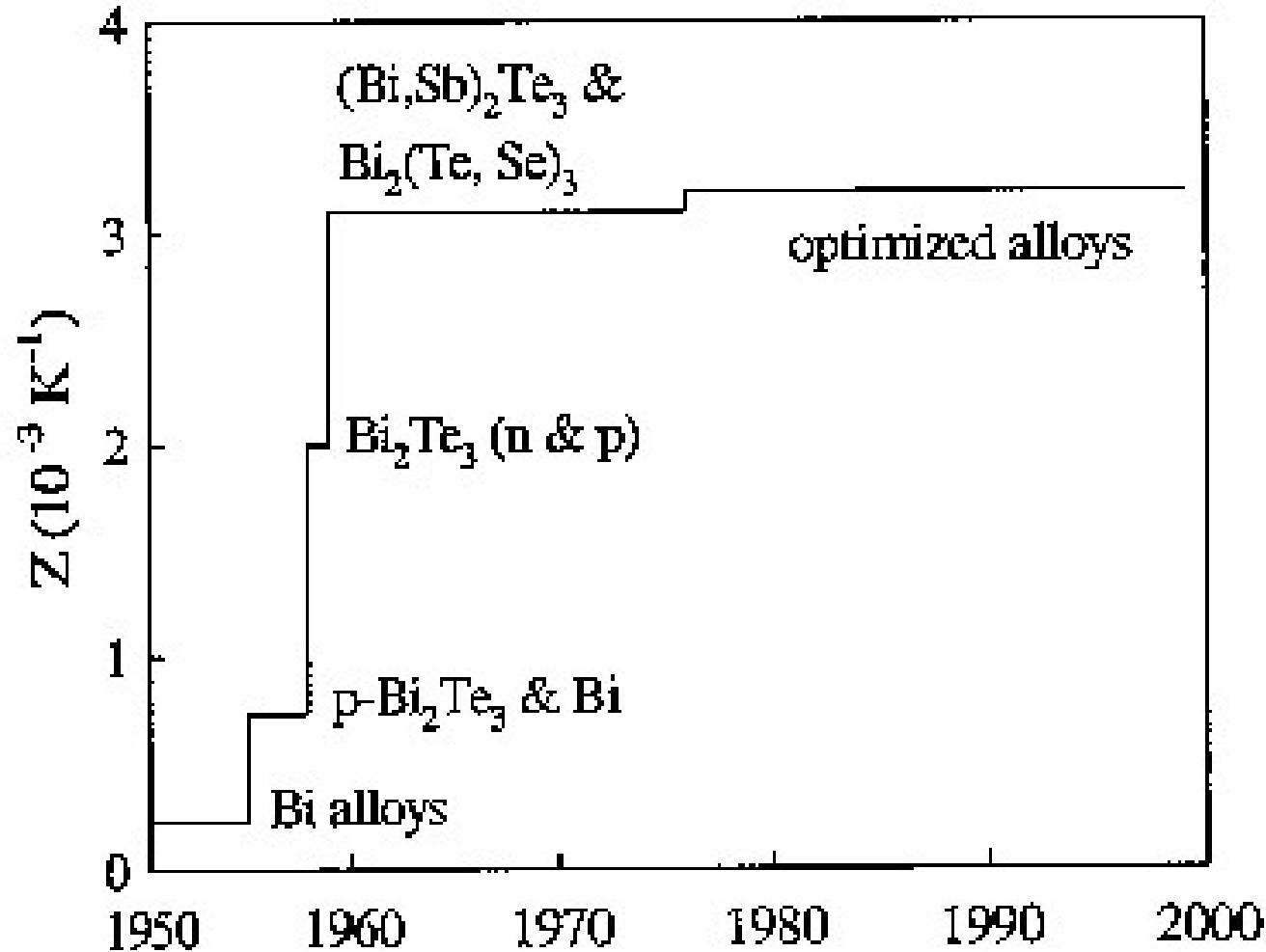
$\kappa$ : Θερμική Αγωγιμότητα

✓ **Ενεργειακά χαρακτηριστικά**

✓ **Ευκινησία**

✓ **Θερμική αγωγιμότητα πλέγματος**

## Ιστορική Εξέλιξη των Θερμοηλεκτρικών Υλικών (ZT)





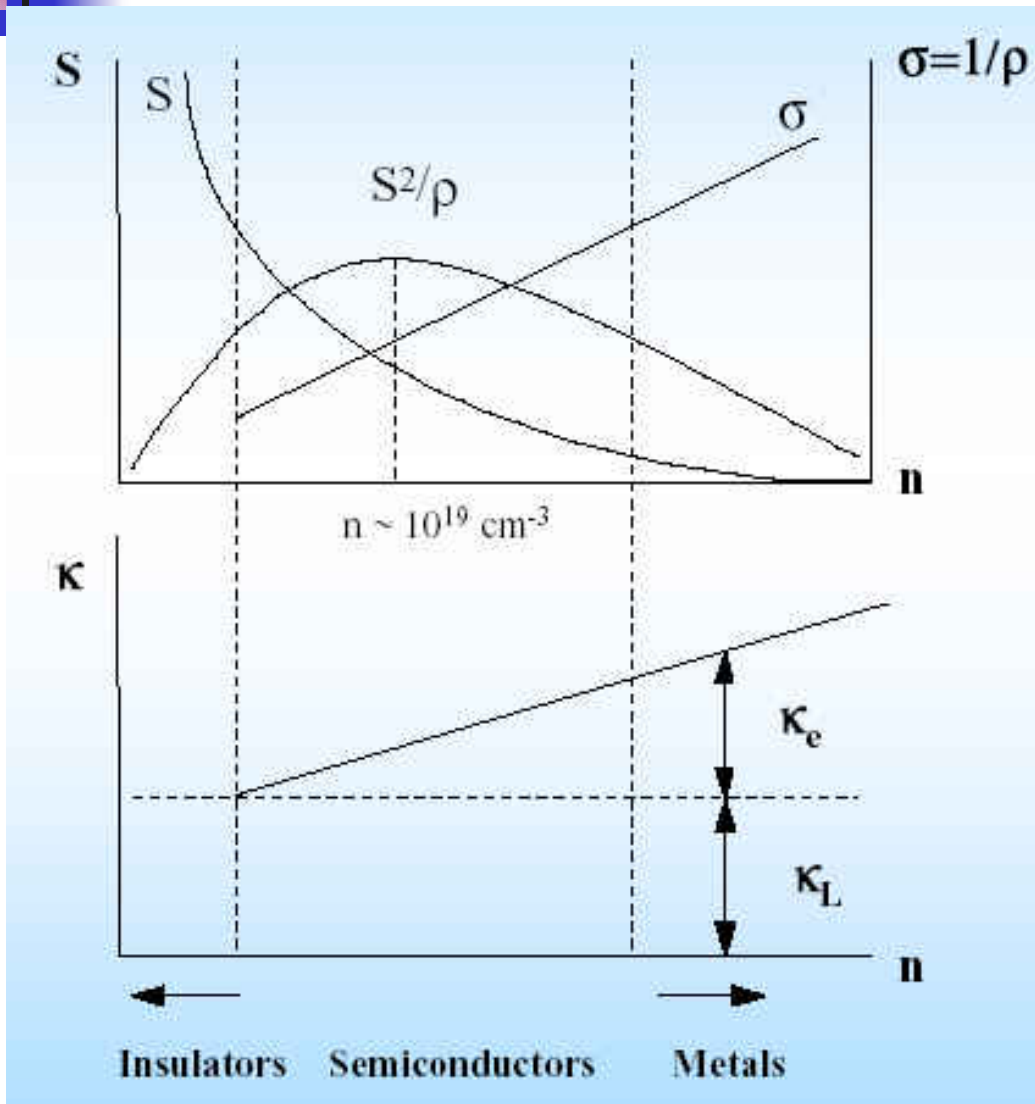
## Βελτιστοποίηση της Απόδοσης (αύξηση του ZT)

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_L + \kappa_e} \cdot T$$

**Για μεγαλύτερη απόδοση απαιτούνται υλικά τα οποία:**

- Έχουν μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Έχουν μικρή θερμική αγωγιμότητα
- Για αντικατάσταση των ψυγείων απαιτείται **ZT = 4 – 5**.
- Για να χρησιμοποιηθεί η θερμότητα από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων απαιτείται  $ZT = 2$ .

Ποιοτικό Διάγραμμα  $S$ ,  $\kappa$ ,  $\sigma$  ενός Υλικού σαν Συνάρτηση της Συγκέντρωσης των Φορέων.



$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_L + \kappa_e} T$$

# Τάσεις στα Θερμοηλεκτρικά Υλικά

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \cdot T \quad \longrightarrow \quad \Delta T_{\max} = 1/2(Z \cdot T_c)$$

Ημιαγωγοί -  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$

Βελτιστοποίηση με σχηματισμό στερεών διαλυμάτων, εισαγωγή προσμίξεων κ.α

Mott:

$$S = \frac{\pi^3}{3} \frac{k^2 T}{e} \left. \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right|_{E=E_F}$$

Πολύπλοκες ενεργειακές δομές μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλό  $S$ .



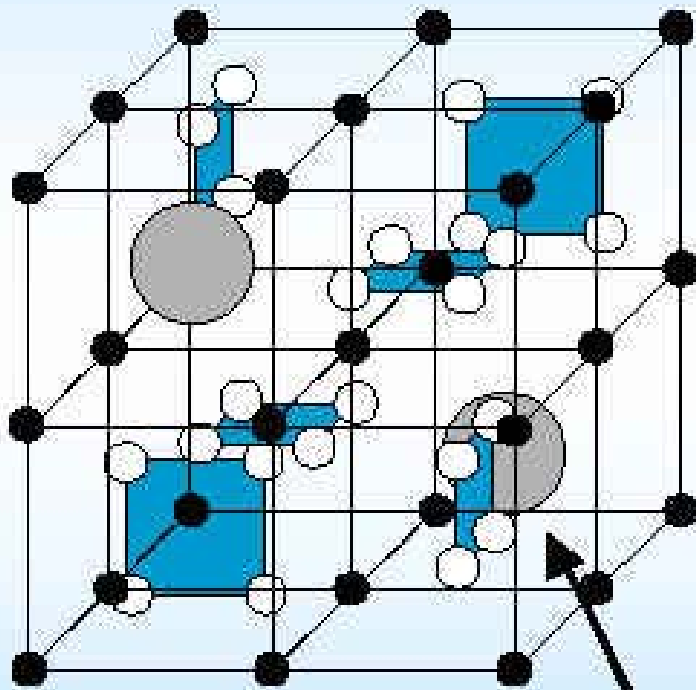
# Υποσχόμενα Θερμοηλεκτρικά Υλικά: Skutterudites

- Compound Form:  $\text{MX}_3$   
M (metal atom) = Co, Rh, or Ir  
X (pnictide atom) = P, As, or Sb
- Semiconductor: band gap 0.2 – 1.5 eV  
mobility  $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
- Complex Unit Cell: 32 atoms/unit cell

Satisfy Basic Requirements for High ZT:

Large unit cell, heavy constituent atomic masses, low electronegativity difference between constituent atoms, large carrier mobility

# Μείωση της Θερμικής Αγωγιμότητας Phonon glass-electronic crystal (PGEC)



● Co    ○ Sb



Insert Ce atoms

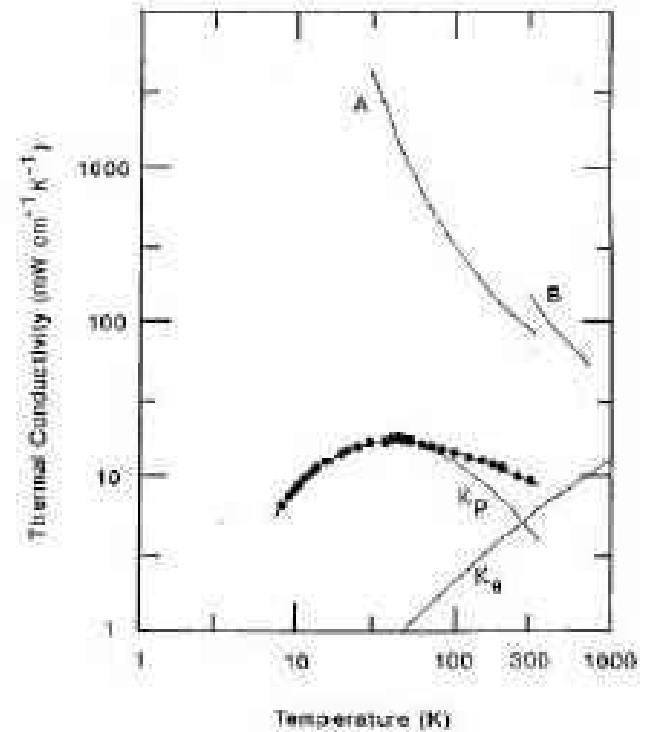
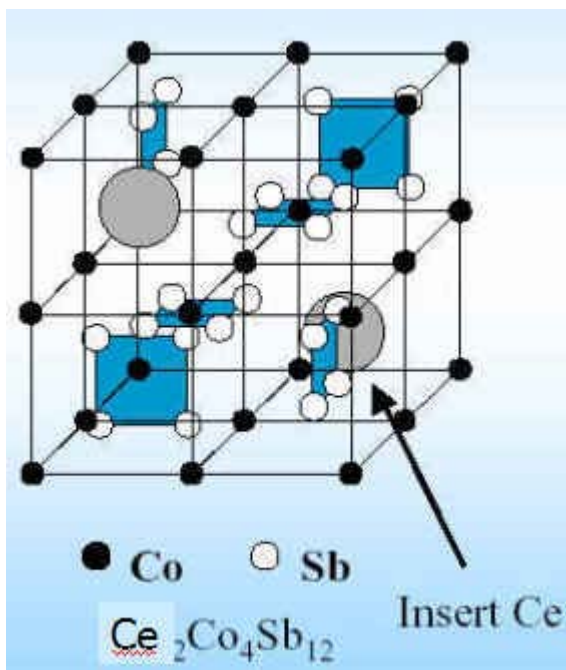


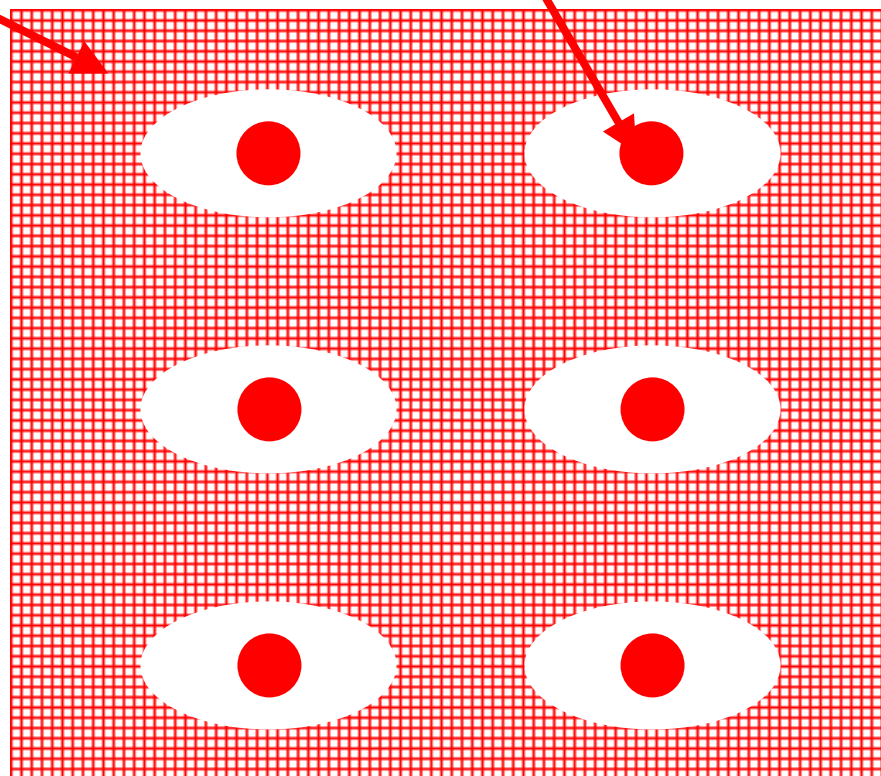
FIG. 2. Thermal conductivity of polycrystalline  $\text{CeFe}_2\text{Sb}_{12}$  (●). Curve A:  $\text{CeSb}_3$ , Ref. 22; curve B:  $\text{IrSb}_3$ , Ref. 21. Curves labeled  $\kappa_e$  and  $\kappa_l$  represent the electronic and lattice components of the thermal conductivity of the  $\text{CeFe}_2\text{Sb}_{12}$  sample.

# Μείωση της Θερμικής Αγωγιμότητας Phonon glass-electronic crystal (PGEC)

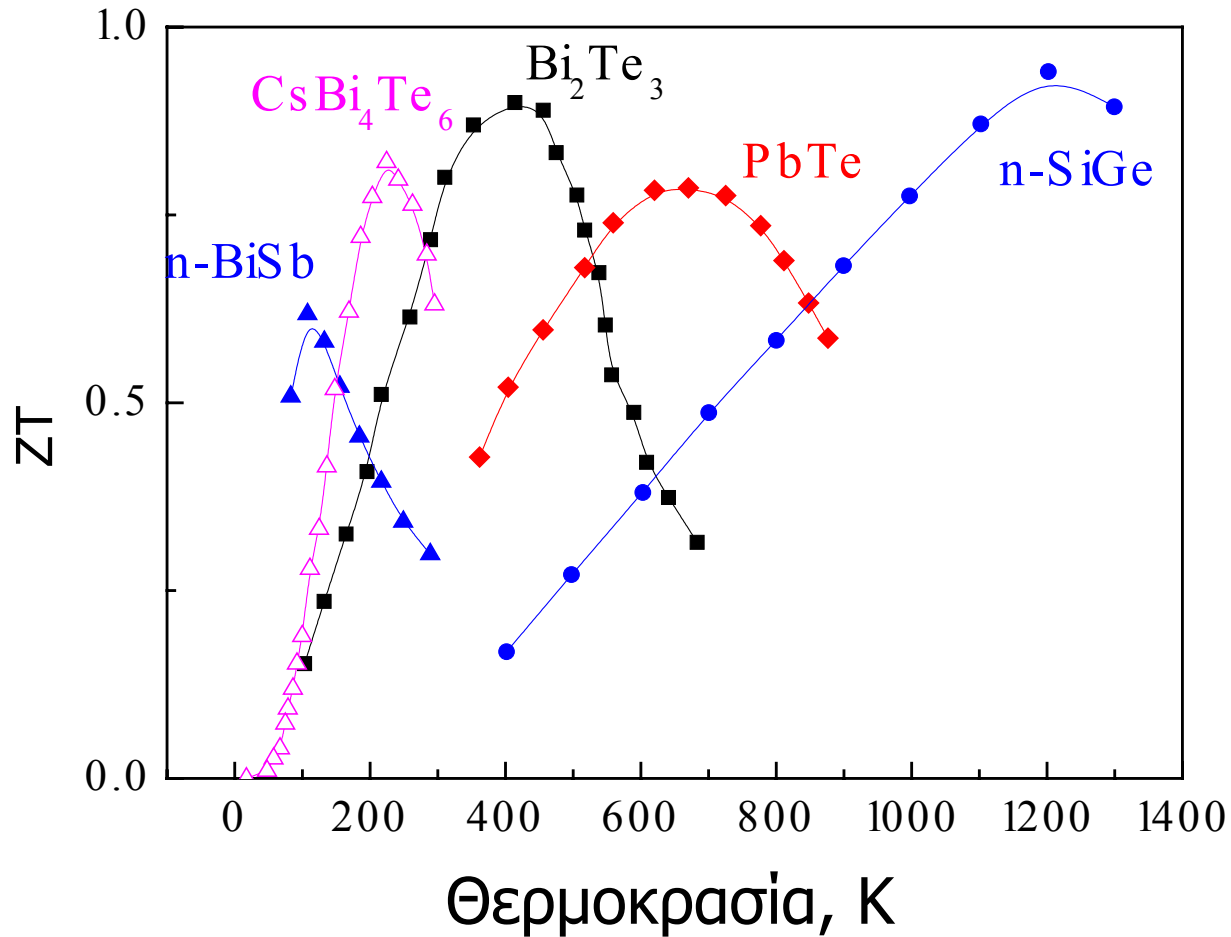
Κρυσταλλικό Ημιαγωγικό πλέγμα  
skutterudites



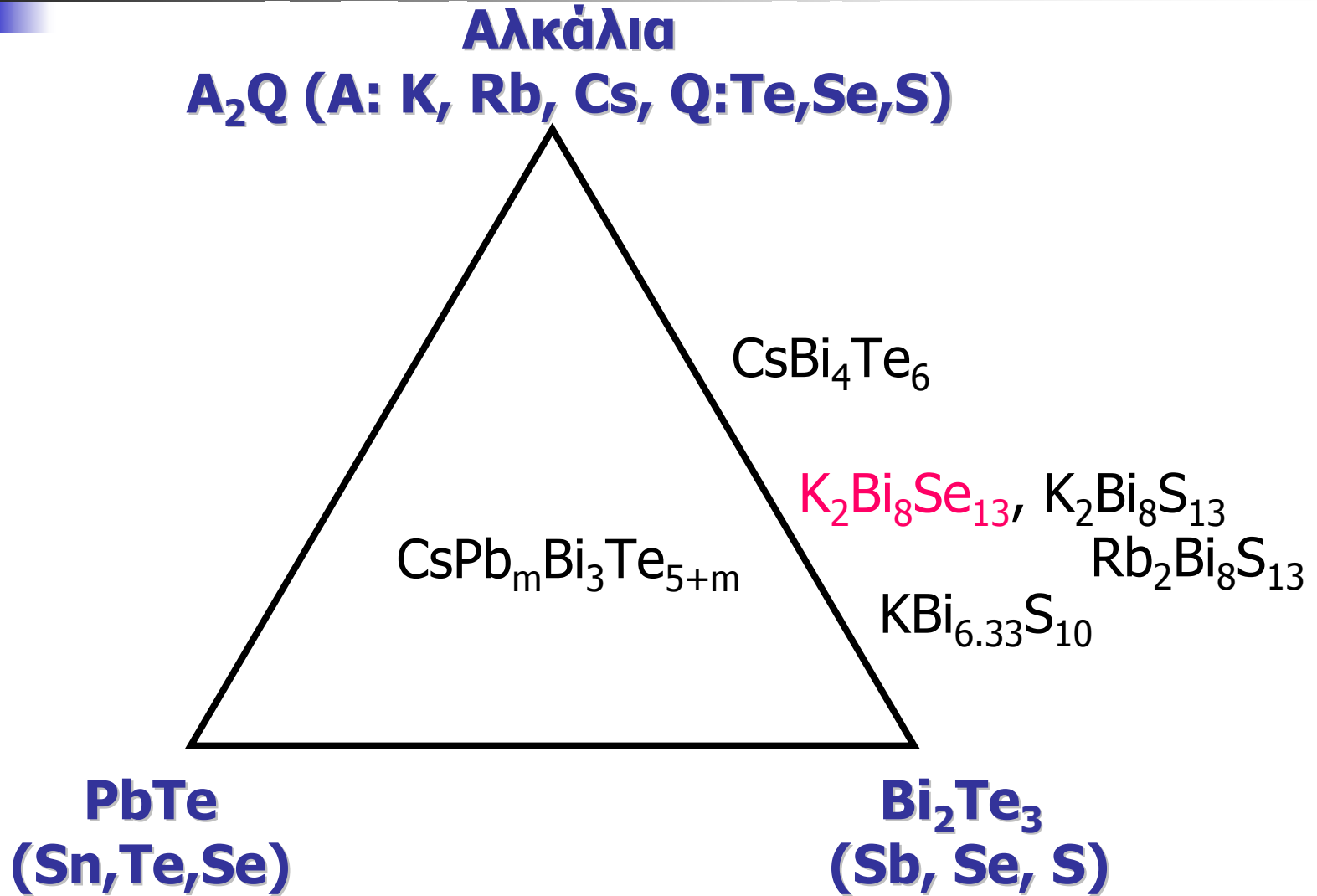
Ζωηρά Δονούμενα άτομα  
(Rattling atoms)



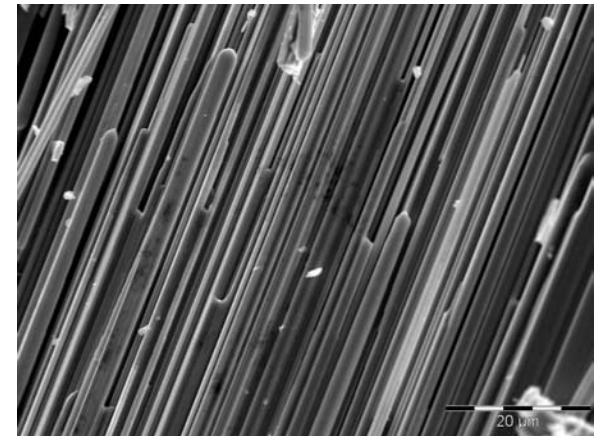
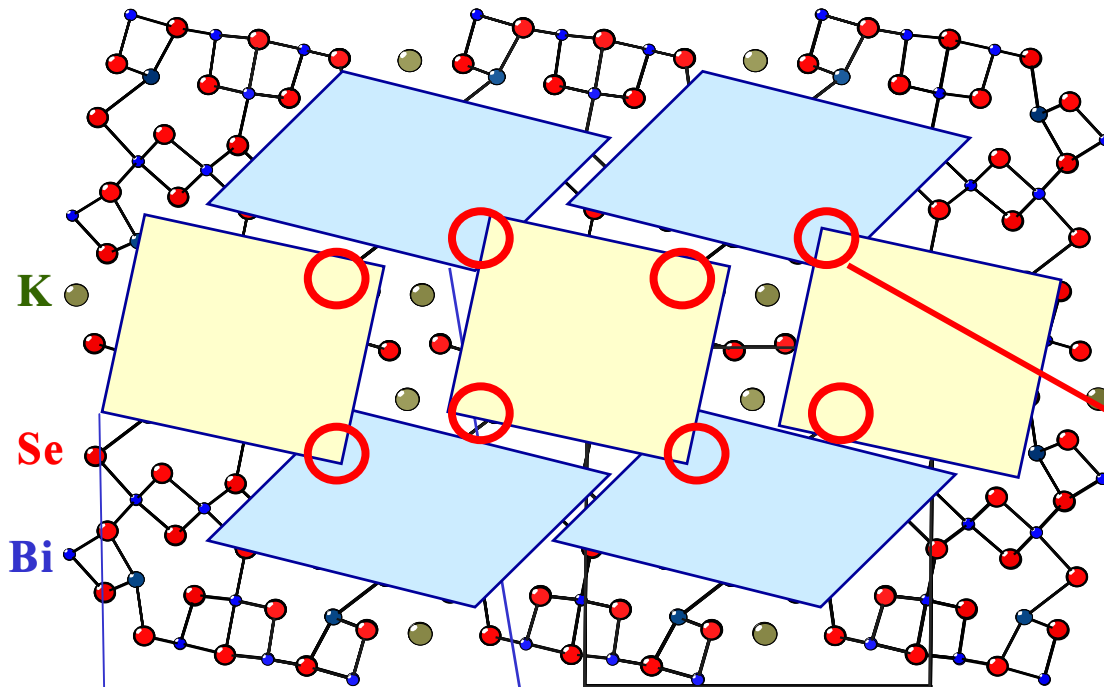
# Υποσχόμενα Θερμοηλεκτρικά Υλικά: Chalcogenides



# Ενώσεις Χαλκογονιδίων με Αλκάλια



# Δομή του $\beta$ - $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$



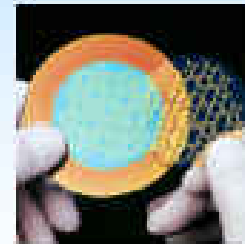
Μικτή κατάληψη  
K/Bi

Κυβικό  
δομικό στοιχείο

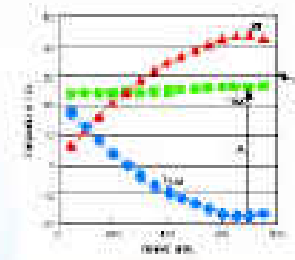
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  – τύπου  
δομικό στοιχείο

# Νανοτεχνολογία και Θερμοηλεκτρικά Υλικά

- $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  superlattice – RTI



- $\text{PbSeTe}/\text{PbTe}$  quantum dots – MIT



- nanowires using anodic porous alumina as a template  
-- MIT, Delphi, and Berkeley

