

Výpočty termoelektrických vlastností z elektronových struktur

Výpočty elektronových struktur mohou být užitečným nástrojem pro predikci a vysvětlení vlastností materiálů. V této přednášce se zaměříme na základní principy výpočtů některých transportních vlastností, zejména Seebeckova koeficientu, elektrické vodivosti a elektronové části tepelné vodivosti.

Výpočty vycházejí z teorie DFT (Density Functional Theory) a Boltzmannovy transportní rovnice.

- Termoelektrické materiály
- Boltzmannova transportní rovnice
- Příklady výpočtů metodou DFT a programem BoltzTrap

BoltzTrap: G. K.H. Madsen and D. J. Singh, Computer Physics Communications 175 (2006) 67–71.

Figure of merit: $ZT = T \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_p}$

S – Seebeckův koeficient

σ – Elektrická vodivost

κ_e – Elektronová část tepelné vodivosti

κ_p – Mřížková (fononová) část tepelné vodivosti

$$S = -\frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (V/K)$$

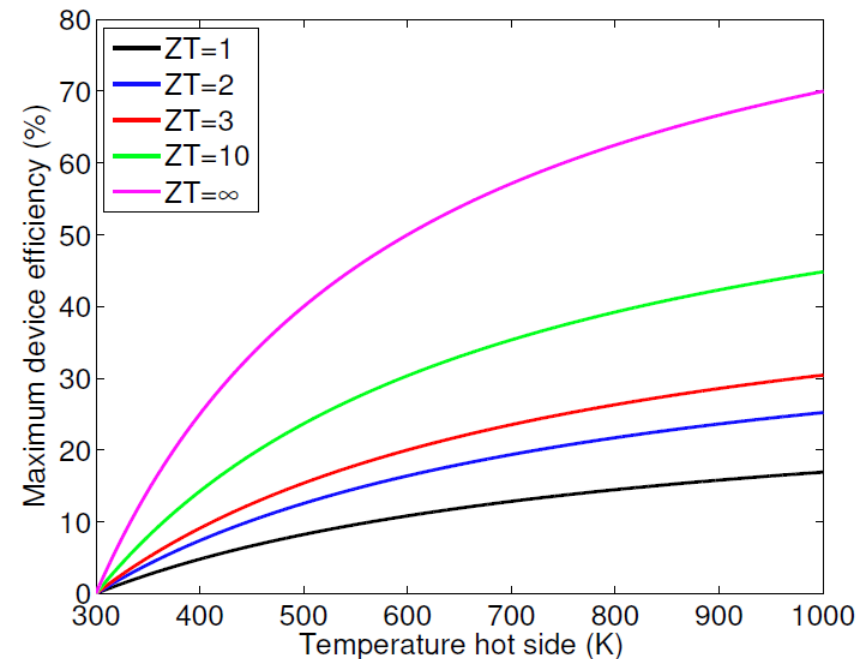
U – Napětí, T – Teplota

$$\Phi_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_C}{T_H}}$$

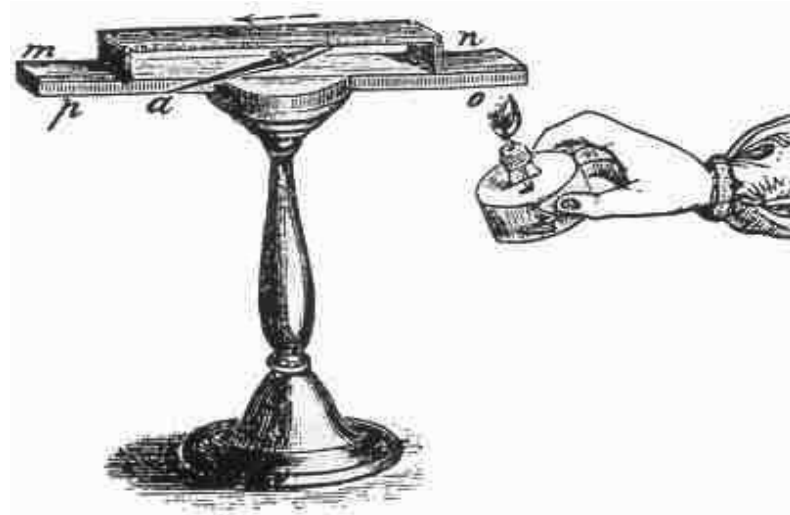
T_H – teplota zdroje tepelné energie

T_C – teplota chladiče

$$T = (T_H + T_C)/2$$



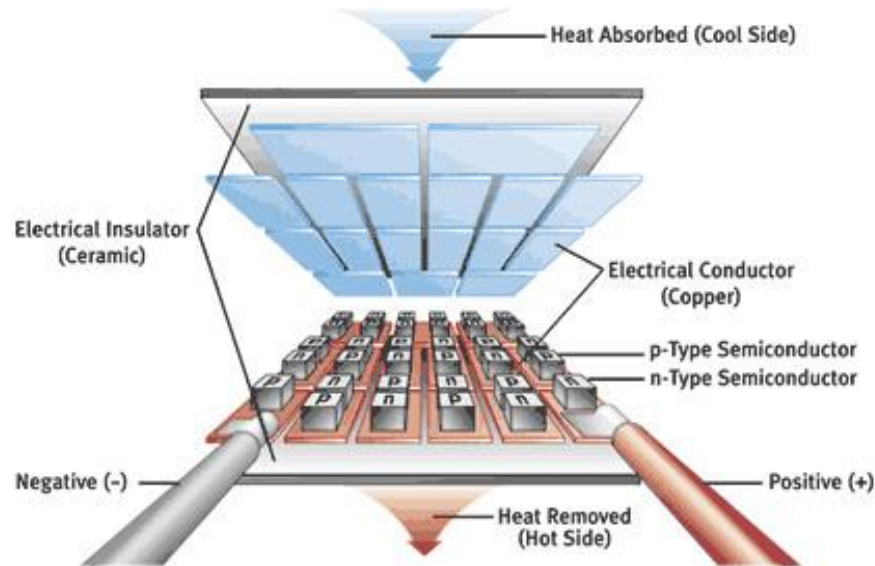
Seebeckův efekt byl objeven v roce 1821 T. J. Seebeckem, který zjistil, že ohříváním spoje (přechodu) dvou různých elektrických vodičů může vzniknout elektromotorická síla, která je úměrná spádu teploty mezi konci obou materiálů.



Přístroj používaný panem Seebeckem k pozorování termoelektrického jevu, který se projevil vychýlením jehly kompasu (a) v důsledku tepelně indukovaného proudu zahříváním spojení dvou různých kovů (n) a (o).

Termoelektrický generátor

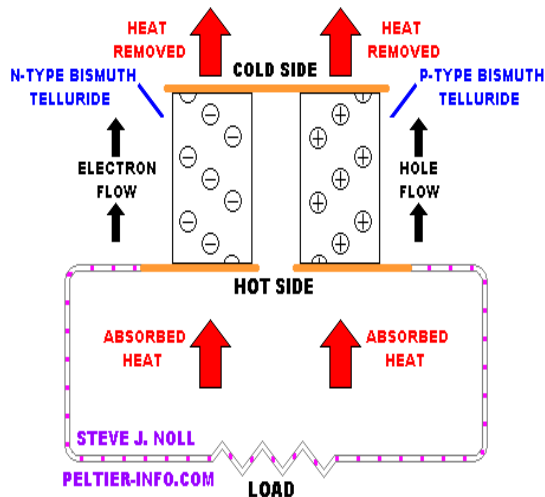
Zdroj elektřiny – přeměna gradientu teploty na elektrický výkon



Peltierův článek

Chlazení – přeměna elektrického výkonu na gradient teploty.

ONE SEEBECK DEVICE "COUPLE" CONSISTS OF ONE N-TYPE AND ONE P-TYPE SEMICONDUCTOR PELLETT

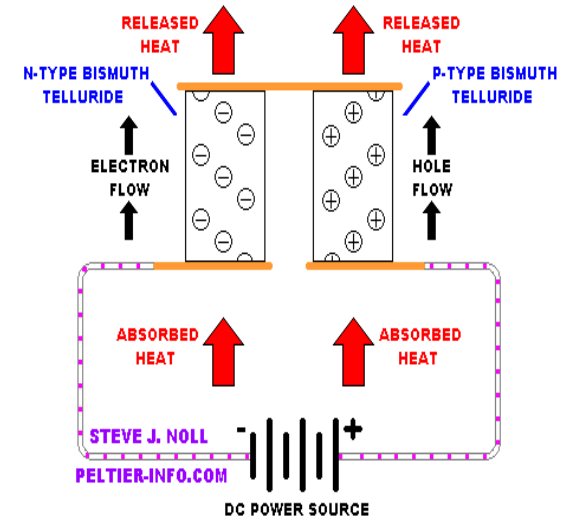


THERE MUST BE A TEMPERATURE DIFFERENCE BETWEEN THE HOT AND COLD SIDES FOR POWER TO BE GENERATED

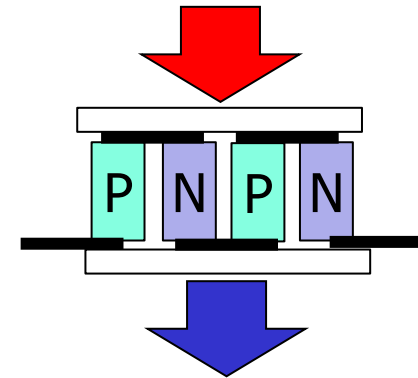
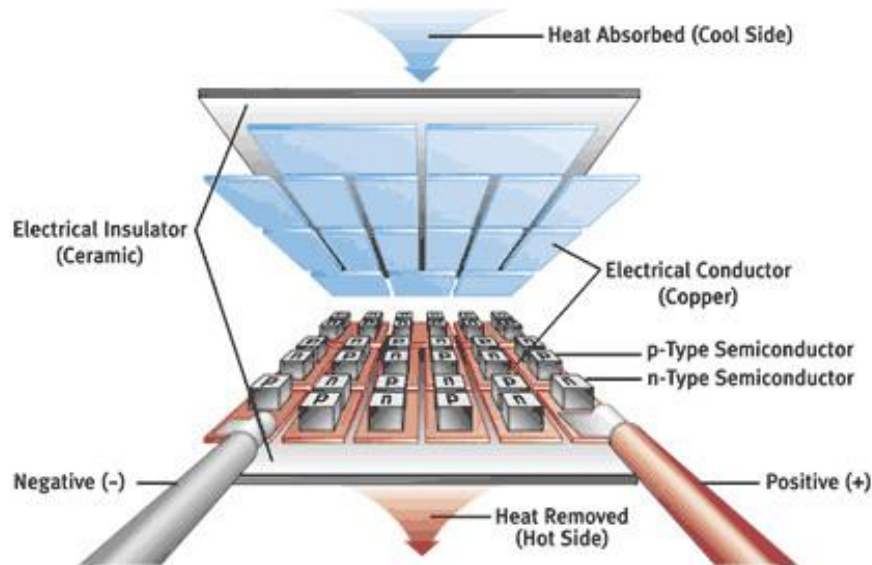
Termoelektrický modul



ONE PELTIER DEVICE "COUPLE" CONSISTS OF ONE N-TYPE AND ONE P-TYPE SEMICONDUCTOR PELLETT



THE CHARGE CARRIERS, NEGATIVE ELECTRONS AND POSITIVE HOLES, TRANSPORT THE HEAT.



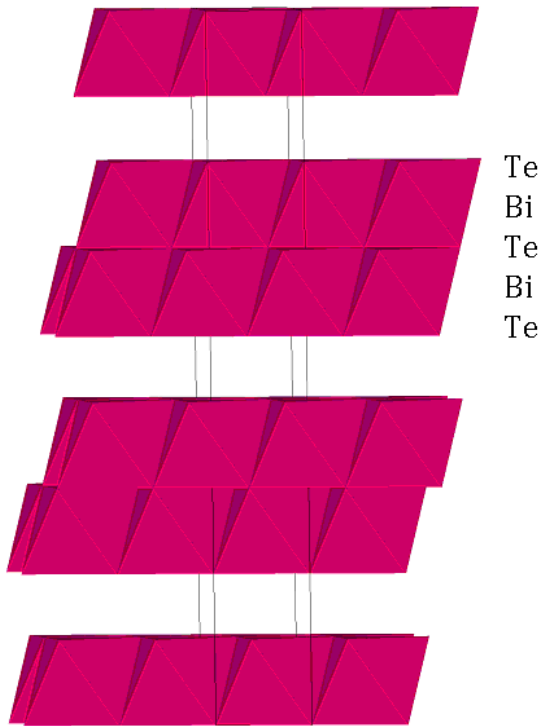
Elektrické zapojení – sériově. Musí se střídát P-typ ($S > 0$) a N-typ ($S < 0$).
Tepelné zapojení – paralelně.

Typické parametry termoelektrického modulu:

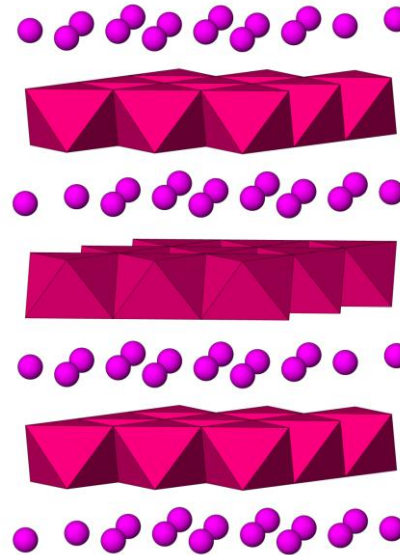
Seebeckův koeficient typického termoelektrického materiálu je cca $\pm 200 \mu\text{V/K}$

Jeden modul se skládá z cca 50 dvojic noh z materiálů P-typu a N-typu $\rightarrow 10 \text{ mV/K}$

Při rozdílu teplot $\Delta T \sim 150^\circ\text{C}$ dostaneme napětí $\sim 1,5 \text{ V}$

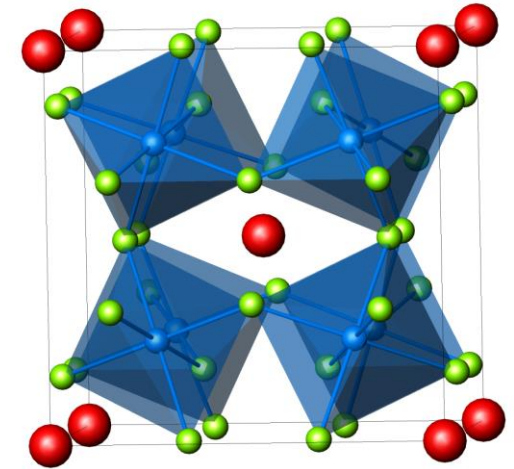


Vrstevnatá struktura Bi_2Te_3 tvořená dvěma spojenými vrstvami oktaedrů BiTe_6 .



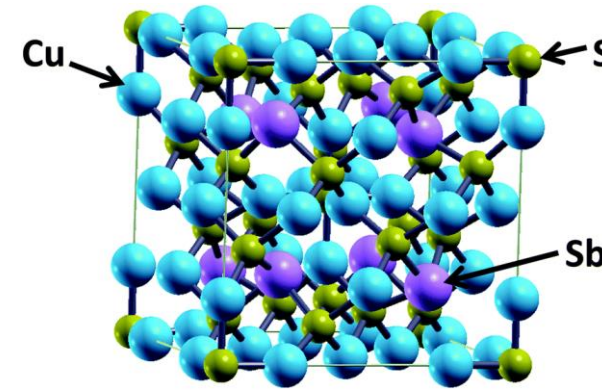
Vrstevnatá struktura Na_xCoO_2 .

◆ oktaedry CoO_6 ; ● Na;

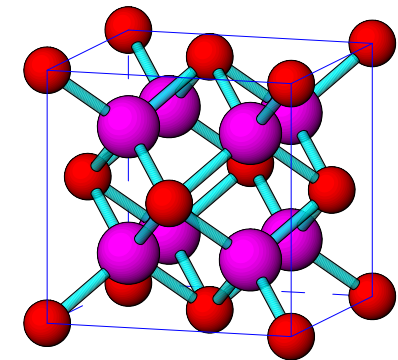
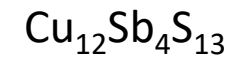


Struktura skuteruditu s částečně zaplněnými dutinami obecného vzorce A_yMX_3 .

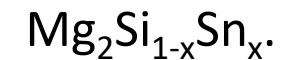
◆ MX_6 oktaedry; ● X; ● A;



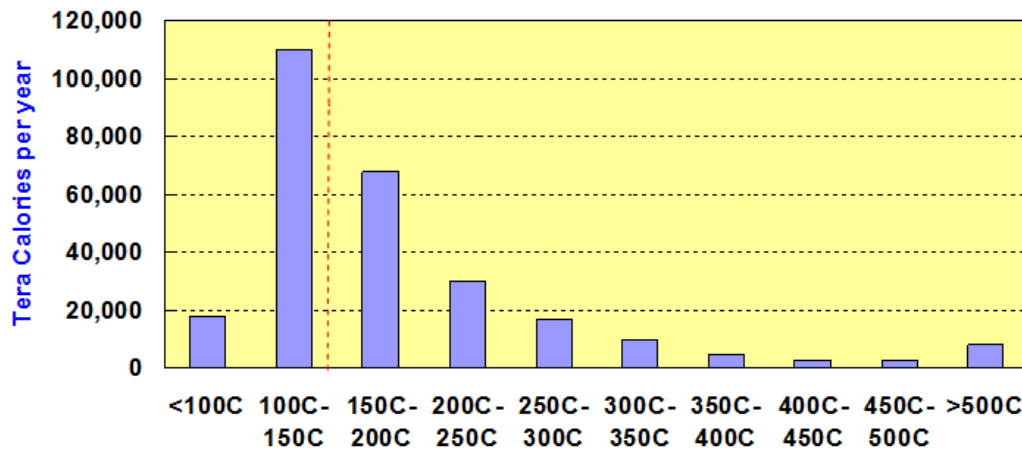
P-typ: Tetrahedrit



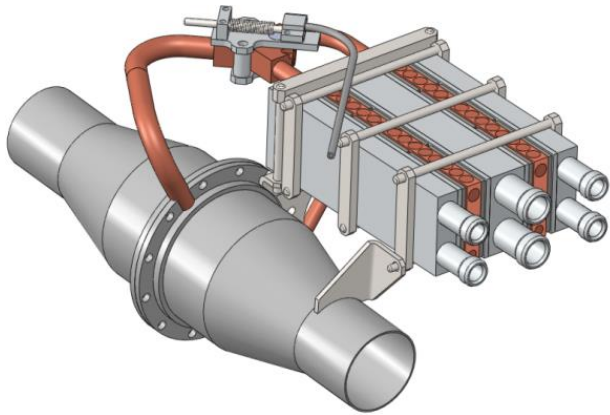
N-typ : Silicide



Odpadní teplo z průmyslu v závislosti na rozdílu teplot



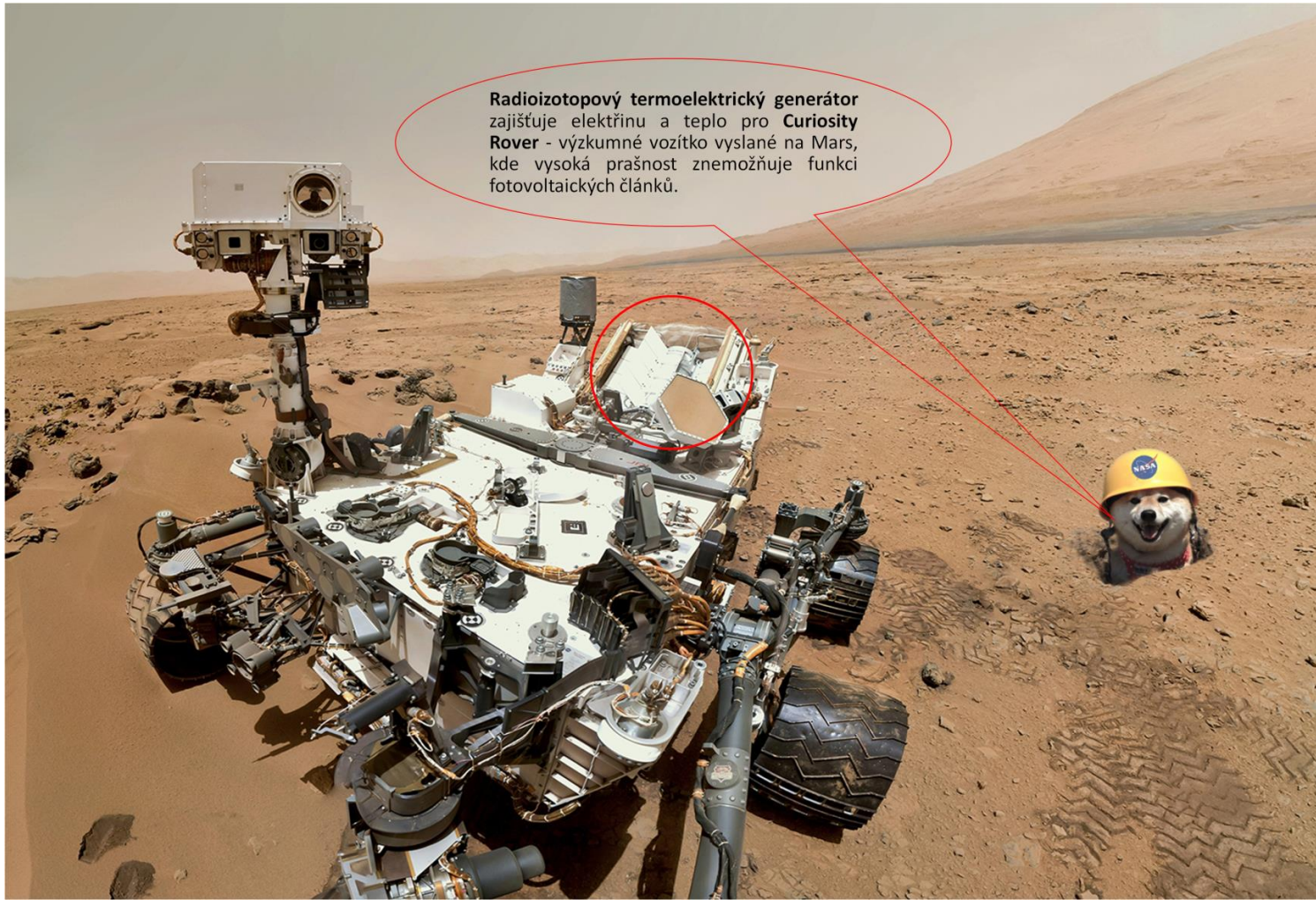
Cílem automobilových termoelektrických generátorů je využít energie paliva, která bez užitku odchází výfukovým potrubím a chladicí soustavou automobilu do atmosféry. Účinnost zážehových motorů je přibližně 25–30%, vznětové motory dosahují účinnosti přibližně 30–35% (při optimálních otáčkách). Při pomalé jízdě (v městském provozu) účinnost spalovacích motorů klesá na 5-10%. Výfukovými plyny uniká 30–50% přivedeného tepla.



Pro rychlé a přesné změny teploty při polymerázové řetězové reakci PCR (Polymerase Chain Reaction) – rychlé zmnožení úseku DNA. PCR probíhá v zařízení zvaném termocykler, které dokáže během několika sekund zvýšit nebo snížit teplotu o několik desítek °C a okamžitě stabilizovat.



Využití ve vesmírném výzkumu – radioizotopový termoelektrický generátor zajišťuje elektřinu pro vesmírné moduly, které nemohou vyrábět elektřinu solárními články z důvodu velké vzdálenosti od slunce či vysoké prašnosti prostředí. Termoelektrický generátor se 4 kg Pu^{238} dodává konstantní výkon 100 W po dobu nejméně 10 let.



$g(\vec{k}, \vec{r}, t)$ – lokální hustota nositelů náboje

\vec{k} – vlnový vektor (hybnost)

\vec{r} – poloha

t – čas

$$\frac{\partial g(\vec{k}, \vec{r}, t)}{\partial t} = - \left(\frac{\partial \vec{r}}{\partial t} \frac{\partial g}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} \frac{\partial g}{\partial \vec{k}} \right)_{drift} + \left(\frac{\partial g}{\partial t} \right)_{scatt}$$

Vnější pole

- elektrické pole
- gradient teploty
- magnetické pole
- ...

Rozptyl:

- elektron-elektron
- elektron-fonon
- elektron-nečistota/defekt
- ...

$$p = mv = \hbar k$$

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\frac{\partial E}{\partial k} = \frac{\hbar^2 k}{m} = \frac{mv\hbar}{m} = v\hbar$$

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$$

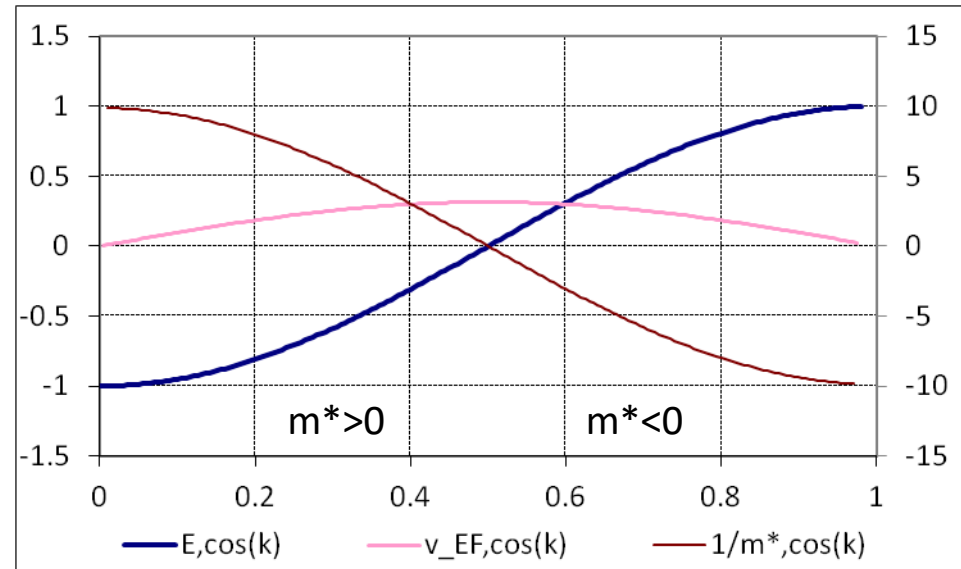
rychlost elektronu

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \frac{\hbar^2}{m}$$

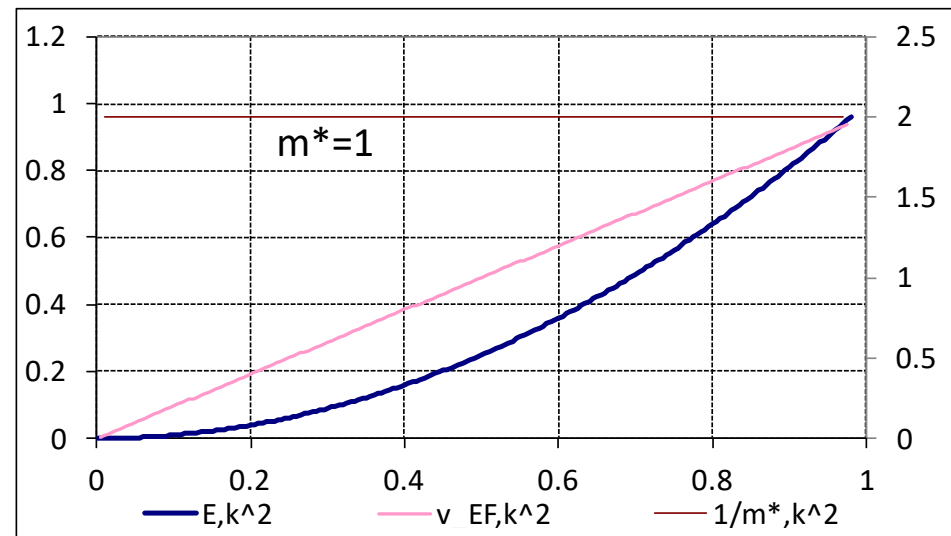
$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$$

m^* : efektivní hmota

$E = \cos(k\pi/a)$ Těsná vazba



$E = k^2$ Volný elektron



1. semiclassical dynamics: $\vec{F} = \dot{\vec{p}} = \hbar \dot{\vec{k}} = \hbar \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} = -e\vec{E}$ \vec{E} : elektrické pole

2. linear response: $g \sim g_0$ (zanedbá se $+ g_1(E) + g_2(E^2) + \dots$)

Aproximace rozptylu pomocí relaxační doby τ : každá kolize vrátí elektron do rovnovážného stavu

$$\frac{g_0 - g}{\tau} = \frac{\partial g_0}{\partial t} = \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} \frac{\partial g_0}{\partial \vec{k}} = -\frac{e\vec{E}}{\hbar} \frac{\partial g_0}{\partial \vec{k}} \qquad \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} = \frac{-e\vec{E}}{\hbar}$$

V rovnováze je hustota elektronů popsána pomocí Fermiho-Diracova rozdělení:

$$g_0(\vec{k}) = f_{FD}(E(\vec{k})) = [e^{(E-E_F)/k_B T} + 1]^{-1}$$

$$\frac{\partial f_{FD}}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial f_{FD}}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}}$$

$$\frac{g_0 - g(\vec{k})}{\tau} = -\frac{\partial f_{FD}}{\partial E} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} e\vec{E} = -\frac{\partial f_{FD}}{\partial E} e\vec{v}\vec{E}$$

$$g(\vec{k}) = g_0 - \tau \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial E} \right) e\vec{v}\vec{E}$$

Řešení Boltzmannovy transportní rovnice za předpokladů:

1. semiclassical dynamics
2. linear response

$$\vec{j}_e = -e \int g(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) d\vec{k}$$

$$g(\vec{k}) = g_0 - \tau \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial E} \right) e \vec{v} \vec{E}$$

$$\vec{j}_e = -e^2 \int \tau \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial E} \right) \vec{v}_E \vec{E} \vec{v}_j d\vec{k}$$

1. semiclassical dynamics:
2. linear response:

$\sigma_{\alpha\beta}$: tensor vodivosti

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{j_\alpha}{E_\beta}$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = -e^2 \int \tau v_\alpha v_\beta \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial E} \right) d\vec{k}$$

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$$

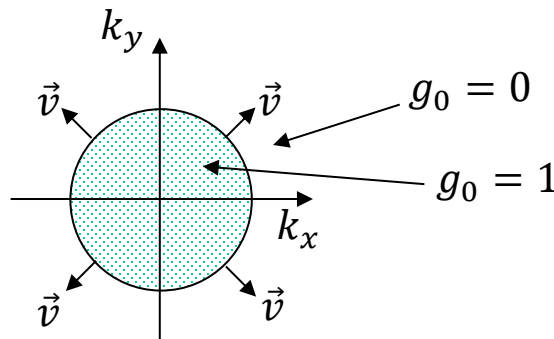
Vypočteme z pásové struktury

j_α : proud ve směru α

E_β : elektrické pole ve směru β

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

$$E_F^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$



$$g(\vec{k}) = g_0 - \tau \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial E} \right) e \vec{v} \vec{E}$$

Tok náboje / elektrický proud

$$\vec{j}_e = -e \int g(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) d\vec{k}$$

$$\vec{j}_e = -e^2 \int \tau \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial E} \right) \vec{v}_E \vec{E} \vec{v}_j d\vec{k}$$

Tepelný tok

$$\vec{j}_Q = \int (\varepsilon(\vec{k}) - \mu) g(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) d\vec{k}$$

$$\vec{j}_Q = -e \int (\varepsilon(\vec{k}) - \mu) \tau \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial E} \right) \vec{v}_E \vec{E} \vec{v}_j d\vec{k}$$

$$\vec{J}_e = \sigma \vec{E} - \sigma S \nabla T \quad [\text{Am}^{-2}] \quad \text{hustota elektrického proudu}$$

$$\vec{J}_Q = T \sigma S \vec{E} - \kappa \nabla T \quad [\text{Wm}^{-2}] \quad \text{hustota tepelného toku}$$

\vec{E} – elektrické pole [Vm^{-1}]

∇T – gradient teploty [Km^{-1}]

σ – měrná elektrická vodivost [$\text{AV}^{-1}\text{m}^{-1} = \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]

S – Seebeckův (termoelektrický) koeficient [VK^{-1}]

κ – měrná elektronová tepelná vodivost [$\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$]

σS – termoelektrická vodivost [$\text{AK}^{-1}\text{m}^{-1}$]

$$\vec{J}_e = \mathbf{K}^{(0)} \vec{E} - \mathbf{K}^{(1)} \nabla T \quad \mathbf{K}^{(0)} = \sigma \quad \mathbf{K}^{(1)} = \sigma S$$

$$\vec{J}_Q = T \mathbf{K}^{(1)} \vec{E} - \mathbf{K}^{(2)} \nabla T \quad \mathbf{K}^{(2)} = \kappa_0$$

Koeficienty $\mathbf{K}^{(n)}$ lze spočítat na základě Boltzmannovy transportní rovnice z pásové struktury.

Měrná elektrická vodivost $\sigma = \mathbf{K}^{(0)}$

Seebeckův koeficient pro $\vec{J}_e = 0$: $S = E / \nabla T = \mathbf{K}^{(1)} / \mathbf{K}^{(0)}$

Měrná elektronová tepelná vodivost pro $\vec{J}_e = 0$:

$$\vec{J}_Q = T S \vec{J}_e + (T \sigma S^2 - \kappa_0) \nabla T; \quad \text{pro } \vec{J}_e = 0 \rightarrow \kappa_e = \kappa_0 - T \sigma S^2 = \mathbf{K}^{(2)} - T \mathbf{K}^{(1)} \mathbf{K}^{(1)} / \mathbf{K}^{(0)}$$

$$\vec{F} = m\vec{a} = m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \dot{\vec{p}} = -e\vec{E} - e \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} - m \frac{\vec{v}}{\tau}$$

$$\vec{B} = 0, \dot{\vec{v}} = 0 \rightarrow \vec{v} = -\frac{\tau e}{m} \vec{E} = \mu \vec{E}$$

$$\vec{j} = -ne\vec{v} = \frac{n\tau e^2}{m} \vec{E}$$

Drudeho rovnice:

τ : relaxační čas (doba mezi srážkami),
pro dobré kovy $\tau \sim 10^{-14}\text{s}$

$-\frac{\tau e}{m} = \mu$: pohyblivost

\vec{E} : elektrické pole

\vec{j} : elektrický proud

n : počet (elektronů)

e : náboj (elektronu)

m : hmotnost (elektronu)

$$\vec{p} = m\vec{v} = \hbar \vec{k} ; \quad \dot{\vec{p}} = \hbar \frac{\partial \vec{k}}{\partial t}$$

$$\partial \vec{k} = -\frac{e\vec{E}\partial t}{\hbar} = -\frac{e\vec{E}\tau}{\hbar}$$

$$\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$$

$$\vec{j} = -ne\vec{v} = -\frac{ne\hbar}{m} \partial \vec{k} = \frac{ne\hbar}{m} \frac{e\vec{E}\tau}{\hbar} = \frac{n\tau e^2}{m} \vec{E}$$

$$E = Pt = Fl; \quad P = UI = \frac{ElQ}{t}; \quad \vec{F} = \frac{Pt}{l} = \frac{\vec{E}lQt}{l} = \vec{E}e$$

$$\vec{J}_e = \sigma \vec{E} - \sigma S \nabla T \quad [\text{Am}^{-2}] \quad \text{hustota elektrického proudu}$$

$$\vec{J}_Q = T \sigma S \vec{E} - \kappa \nabla T \quad [\text{Wm}^{-2}] \quad \text{hustota tepelného toku}$$

$$\vec{J}_e = \mathbf{K}^{(0)} \vec{E} - \mathbf{K}^{(1)} \nabla T \quad \mathbf{K}^{(0)} = \sigma \quad \mathbf{K}^{(1)} = \sigma S$$

$$\vec{J}_Q = T \mathbf{K}^{(1)} \vec{E} - \mathbf{K}^{(2)} \nabla T \quad \mathbf{K}^{(2)} = \kappa$$

τ : relaxační čas

\vec{E} : elektrické pole

e : náboj (elektronu)

m : hmotnost (elektronu)

μ : chemický potenciál

$$v(\vec{k}) = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$$

$f_0(\vec{k})$ – Fermiho-Diracova funkce

$$\vec{v}(\vec{k}) \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial T} \nabla T + (-e) \vec{v}(\vec{k}) \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial \varepsilon(\vec{k})} \vec{E} = \left(\frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} \right)_{scatt} = \frac{f_0(\vec{k}) - f(\vec{k})}{\tau(\vec{k})}$$

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) - (-e) \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial \varepsilon(\vec{k})} \vec{E} - \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial T} \nabla T$$

$$\frac{\partial f(\vec{k})}{\partial T} = \frac{\partial \varepsilon(\vec{k})}{\partial T} \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial \varepsilon(\vec{k})} = \left(-\frac{\varepsilon(\vec{k}) - \mu}{T} \right) \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial \varepsilon(\vec{k})} = -(\varepsilon(\vec{k}) - \mu) \frac{1}{T} \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \varepsilon(\vec{k})}$$

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) - (-e) \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \varepsilon(\vec{k})} \vec{E} - \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) (\varepsilon(\vec{k}) - \mu) \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \varepsilon(\vec{k})} \frac{\nabla T}{T}$$

$$\vec{J}_e = \sigma \vec{E} - \sigma S \nabla T \quad [\text{Am}^{-2}] \quad \text{hustota elektrického proudu}$$

$$\vec{J}_Q = T \sigma S \vec{E} - \kappa \nabla T \quad [\text{Wm}^{-2}] \quad \text{hustota tepelného toku}$$

$$\vec{J}_e = \mathbf{K}^{(0)} \vec{E} - \mathbf{K}^{(1)} \nabla T \quad \mathbf{K}^{(0)} = \sigma \quad \mathbf{K}^{(1)} = \sigma S$$

$$\vec{J}_Q = T \mathbf{K}^{(1)} \vec{E} - \mathbf{K}^{(2)} \nabla T \quad \mathbf{K}^{(2)} = \kappa$$

τ : relaxační čas

\vec{E} : elektrické pole

e : náboj (elektronu)

m : hmotnost (elektronu)

μ : chemický potenciál

$f_0(\vec{k})$ – Fermiho-Diracova funkce

$$\vec{J}_e = -e \int \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}) d\vec{k} = \overbrace{e^2 \int \vec{v}(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \varepsilon(\vec{k})} d\vec{k}}^{\mathbf{K}^{(0)}} \vec{E} - \overbrace{\frac{e}{T} \int \vec{v}(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) (\varepsilon(\vec{k}) - \mu) \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \varepsilon(\vec{k})} d\vec{k}}^{\frac{1}{eT} \mathbf{K}^{(1)}} \nabla T d\vec{k}$$

$$\vec{J}_Q = \int (\varepsilon(\vec{k}) - \mu) \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}) d\vec{k} = \overbrace{e \int \vec{v}(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) (\varepsilon(\vec{k}) - \mu) \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \varepsilon(\vec{k})} d\vec{k}}^{\frac{1}{eT} \mathbf{K}^{(1)}} \vec{E} - \overbrace{\frac{1}{T} \int \vec{v}(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) (\varepsilon(\vec{k}) - \mu)^2 \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \varepsilon(\vec{k})} d\vec{k}}^{\frac{1}{e^2 T} \mathbf{K}^{(2)}} \nabla T d\vec{k}$$

$$\sigma = \mathbf{K}^{(0)}$$

$$S = \frac{1}{eT} \mathbf{K}^{(1)} / \mathbf{K}^{(0)}$$

$$\kappa = \frac{1}{e^2 T} \mathbf{K}^{(2)}$$

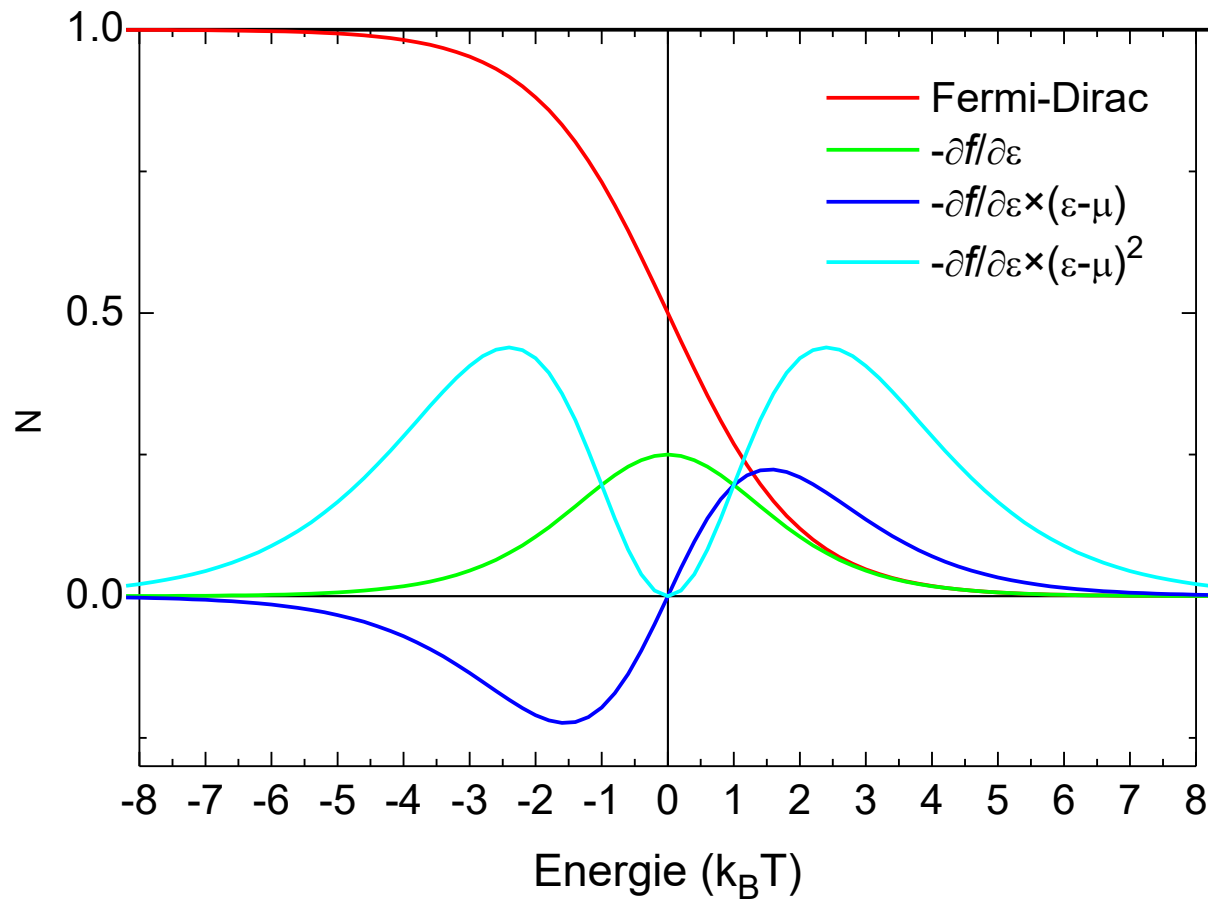
$$\mathbf{K}_{\alpha\beta}^{(n)} = e^2 \int \tau(\vec{k}) \vec{v}_\alpha(\vec{k}) \vec{v}_\beta(\vec{k}) (\varepsilon(\vec{k}) - \mu)^n \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \varepsilon(\vec{k})} d\vec{k}$$

$$\sigma_{ij} = K_{ij}^0$$

$$S_{ij} = \frac{1}{eT} K_{\alpha j}^1 / K_{\alpha i}^0$$

$$\kappa_{ij}^e = \frac{1}{e^2 T} K_{ij}^2$$

$$\mathbf{K}_{\alpha\beta}^{(n)} = e^2 \int \tau(\vec{k}) \vec{v}_\alpha(\vec{k}) \vec{v}_\beta(\vec{k}) (\varepsilon(\vec{k}) - \mu)^n \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \varepsilon(\vec{k})} d\vec{k}$$



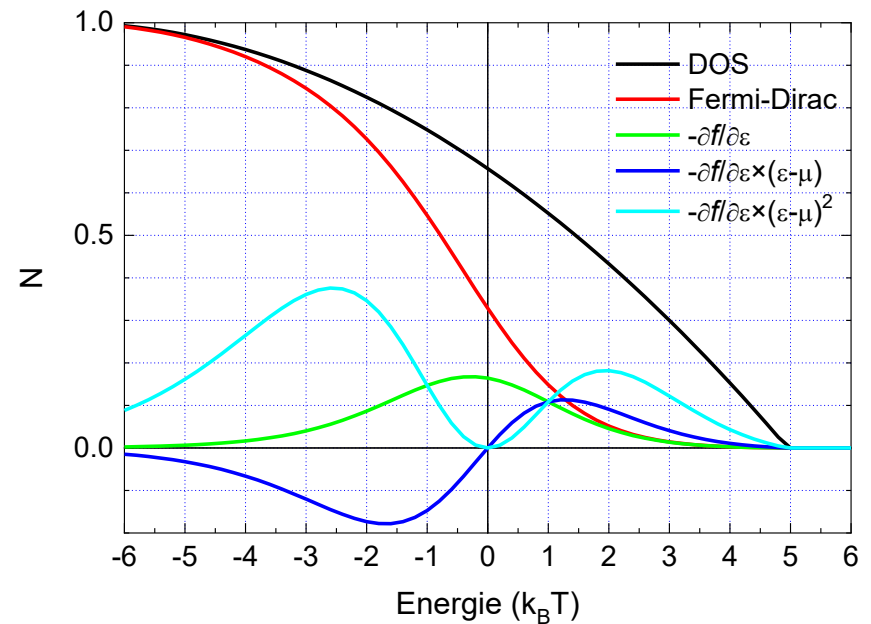
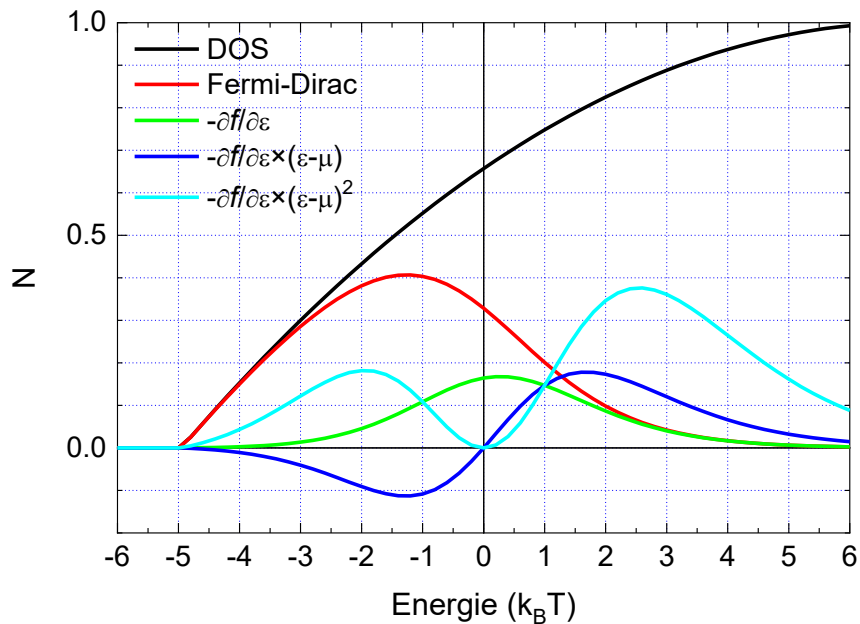
$$\sigma_{ij} = K_{ij}^0$$

$$S_{ij} = \frac{1}{eT} K_{\alpha j}^1 / K_{\alpha i}^0$$

$$\kappa_{ij}^e = \frac{1}{e^2 T} K_{ij}^2$$

where $K_{\alpha\beta}^n(T, \mu)$ is

$$K_{\alpha\beta}^n = \int \frac{\tau e^2}{\hbar^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}_\alpha} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}_\beta} (\epsilon - \mu)^n \left[-\frac{\partial f_\mu(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon$$



Tvar pásu „pudding-mould“ (forma na puding)

Velká Fermiho rychlost v_F i Fermiho plocha \rightarrow zvýšení $S = K^{(1)}/K^{(0)}$ i $\sigma = K^{(0)}$

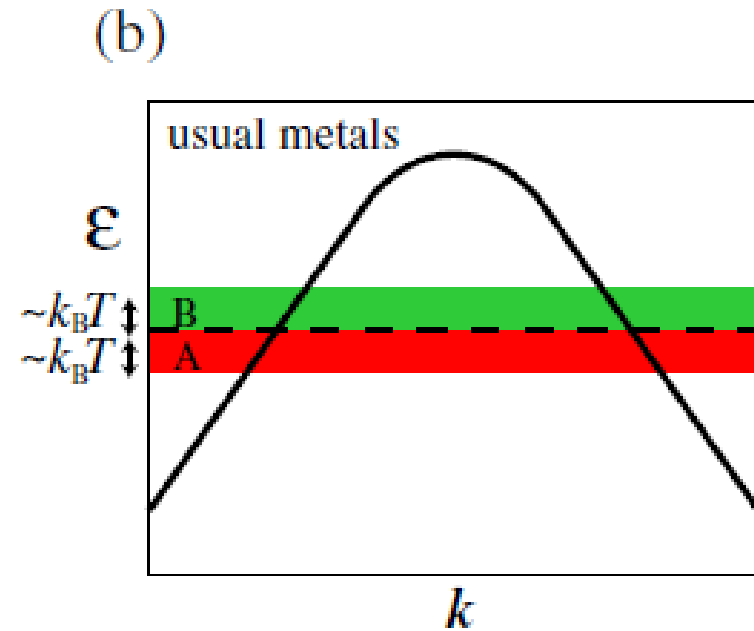
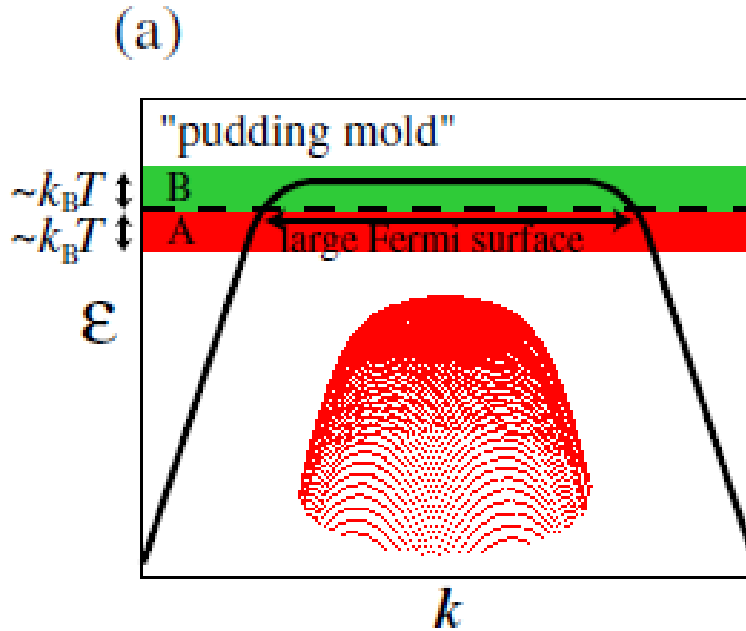
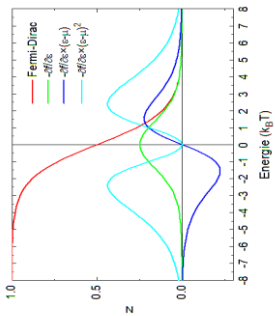


Figure of merit: $ZT = T \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_p}$

S – Seebeckův koeficient

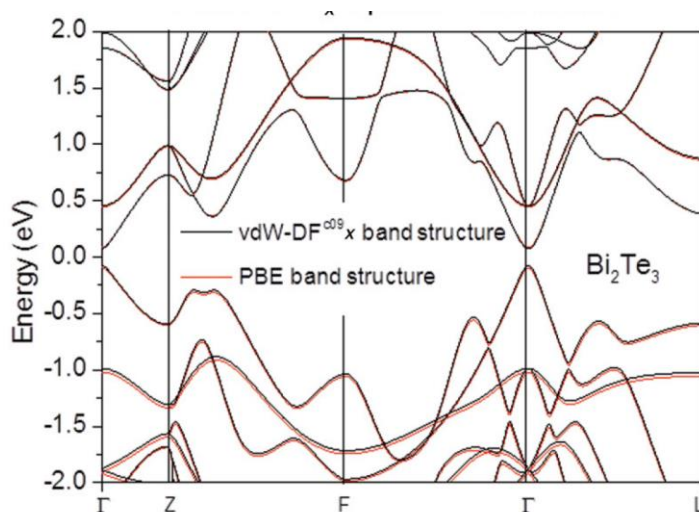
σ – Elektrická vodivost

κ_e – Elektronová část tepelné vodivosti

κ_p – Mřížková (fononová) část tepelné vodivosti

$$S = -\frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (V/K)$$

U – Napětí, T – Teplota



$$ZT = \frac{S^2 \sigma / \tau}{\kappa_e / \tau} \cdot \frac{\kappa_e}{\kappa_e + \kappa_p}$$

$S, \sigma / \tau, \kappa_e / \tau$ - BoltzTrap

κ_p – z výpočtu fononových spekter
 τ – střední doba mezi srážkami

Figure of merit: $ZT = T \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_p}$

$$ZT = T \frac{S^2 \sigma / \tau}{\kappa_e / \tau} \cdot \frac{\kappa_e}{\kappa_e + \kappa_p}$$

$\kappa_e = LT\sigma$ $L = \text{Lorenzovo číslo}$

$$ZT_{el} = T \frac{S^2 \sigma / \tau}{\kappa_e / \tau} = \frac{S^2}{L}$$

$\kappa_p = 0$:

$ZT_{el} = 1 \rightarrow S = 157 \mu\text{V/K}$

$ZT_{el} = 2 \rightarrow S = 222 \mu\text{V/K}$

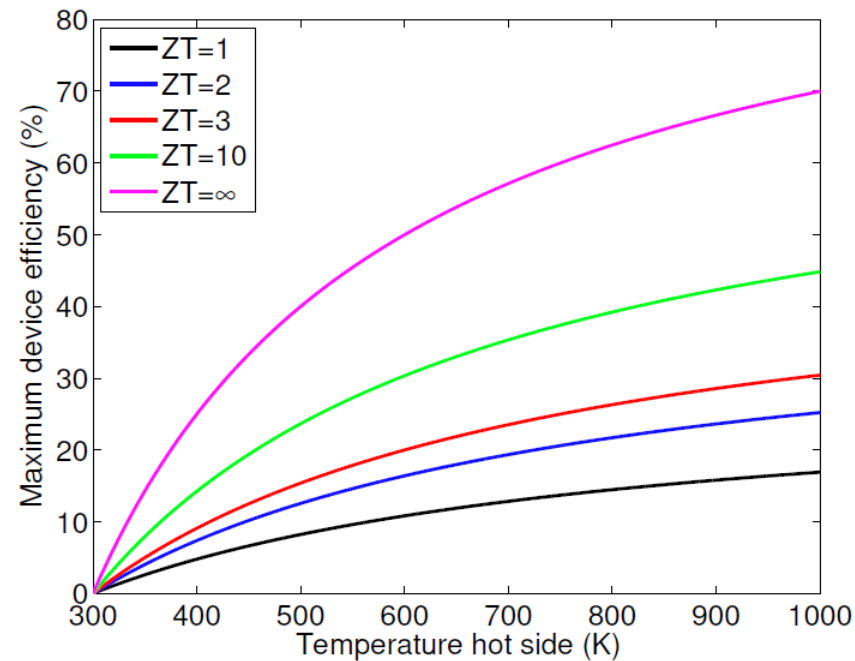
$ZT_{el} = 3 \rightarrow S = 271 \mu\text{V/K}$

$ZT_{el} = 10 \rightarrow S = 497 \mu\text{V/K}$

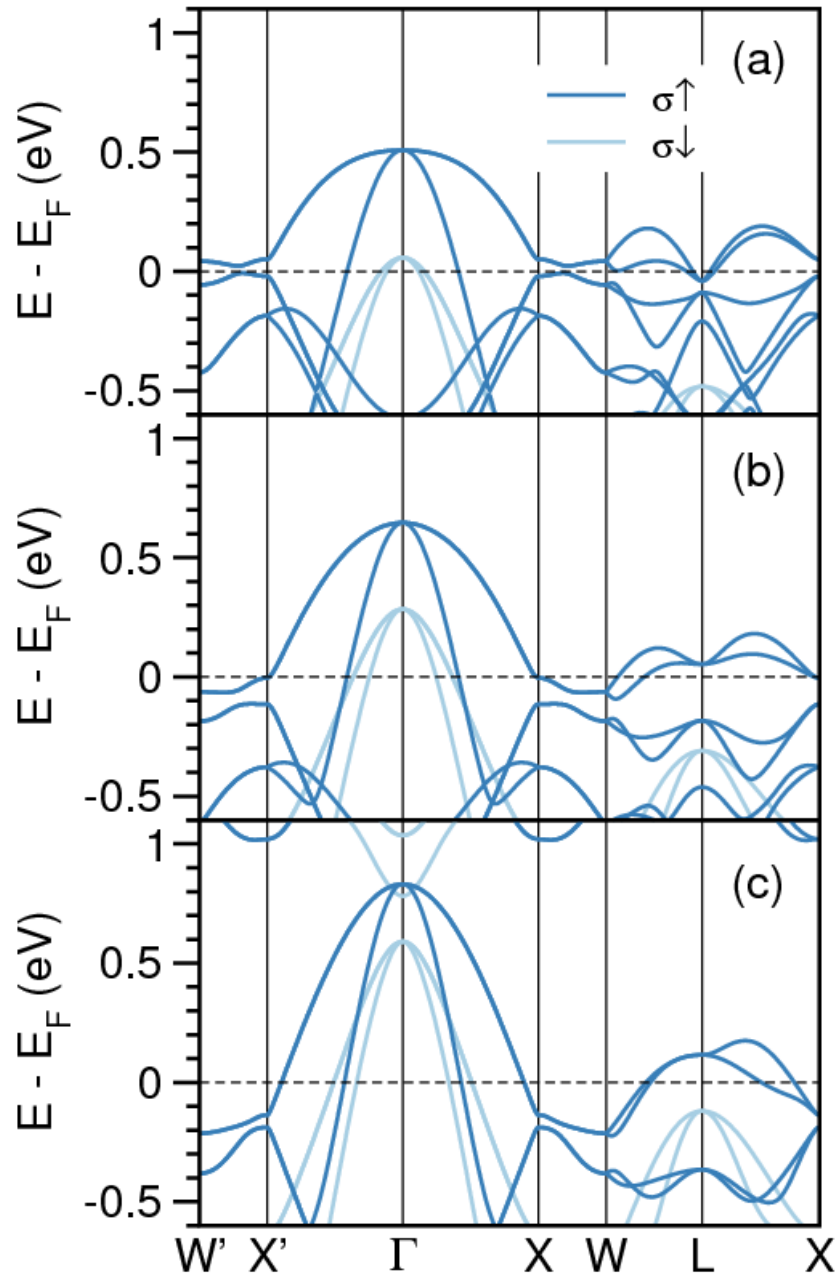
Wiedemann–Franz

$$L = \frac{\kappa_e}{T\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2}$$

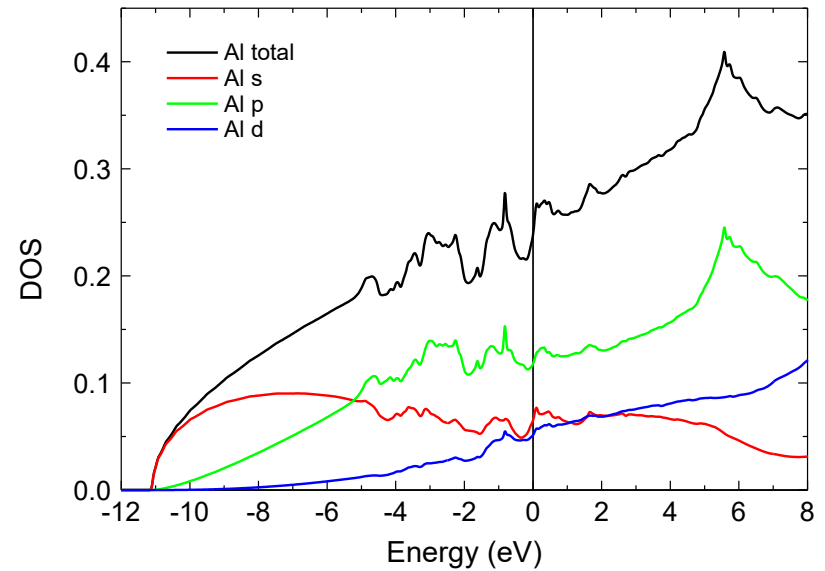
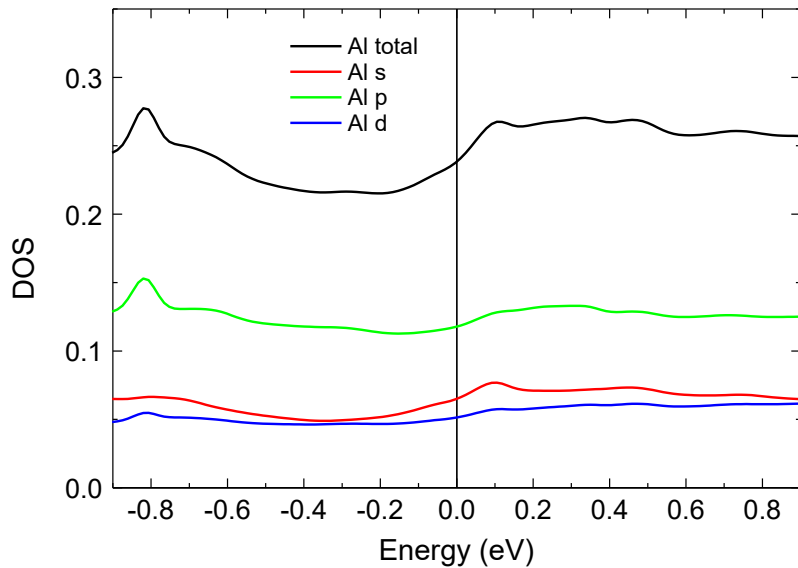
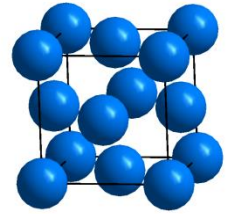
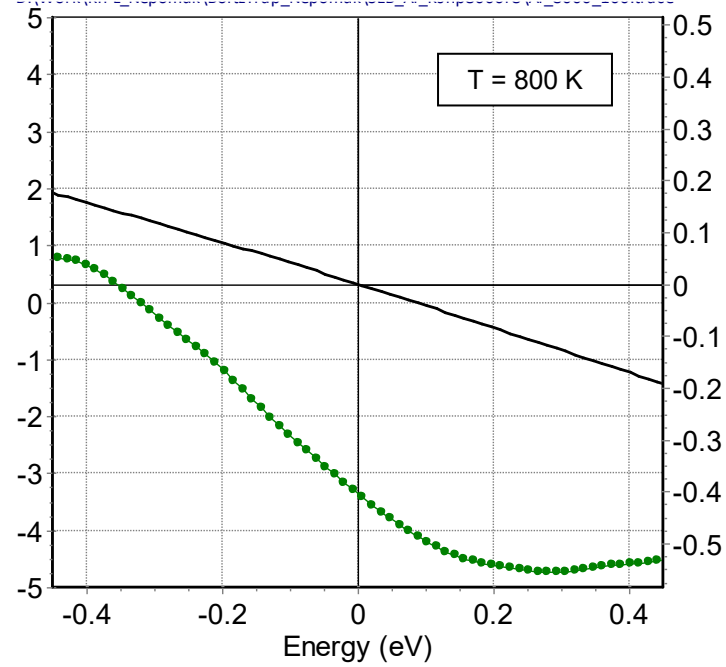
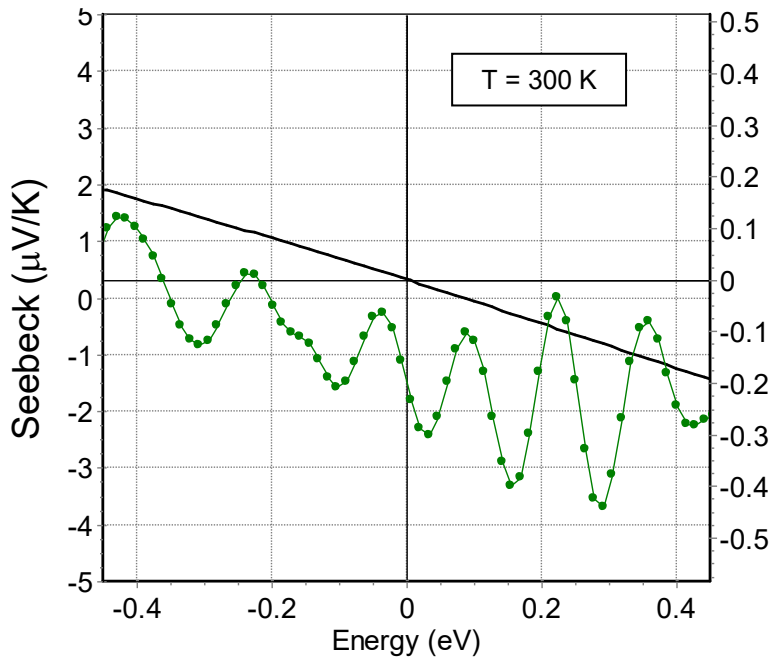
$$L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ (V}^2\text{K}^{-2}\text{)}$$

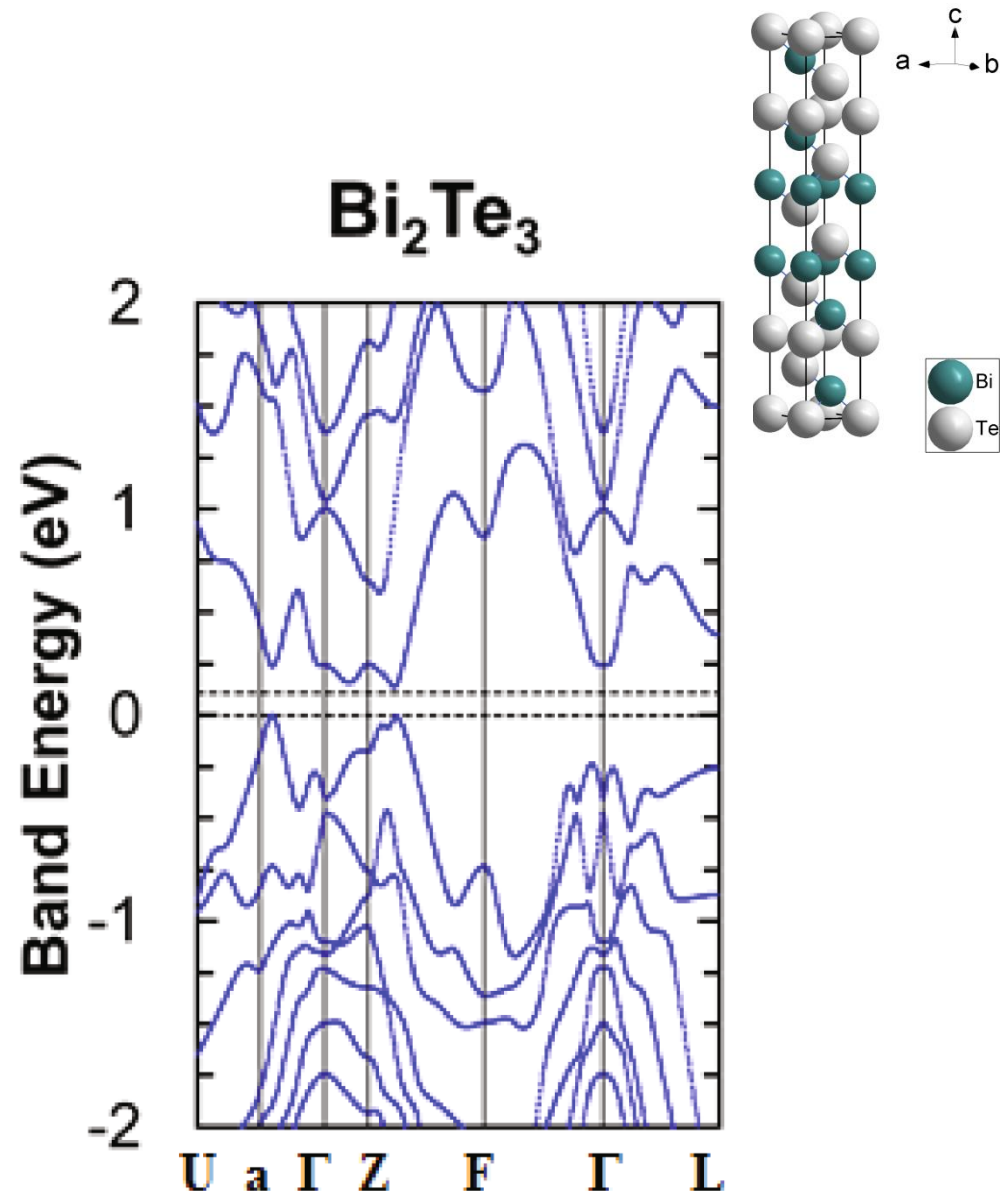
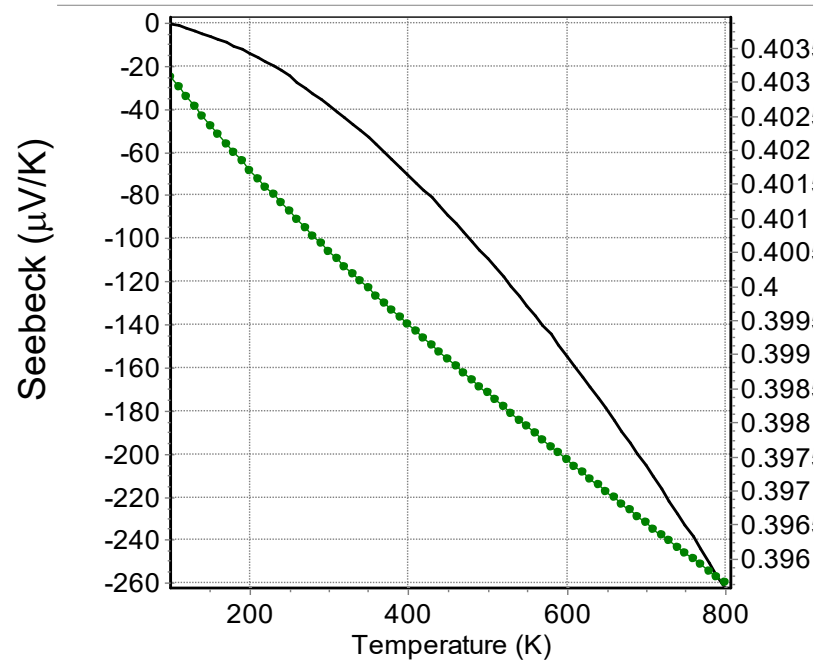
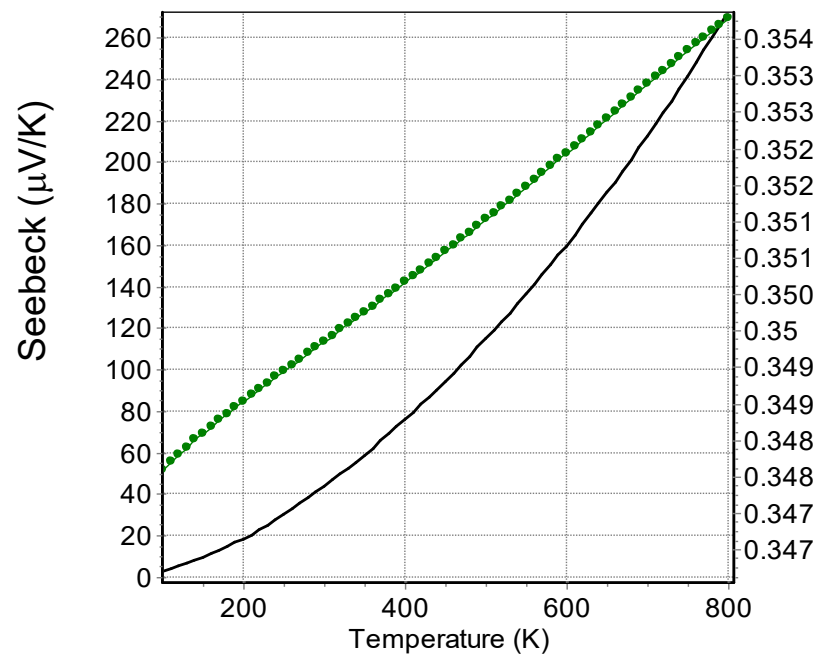


$$\phi_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_C}{T_H}}$$



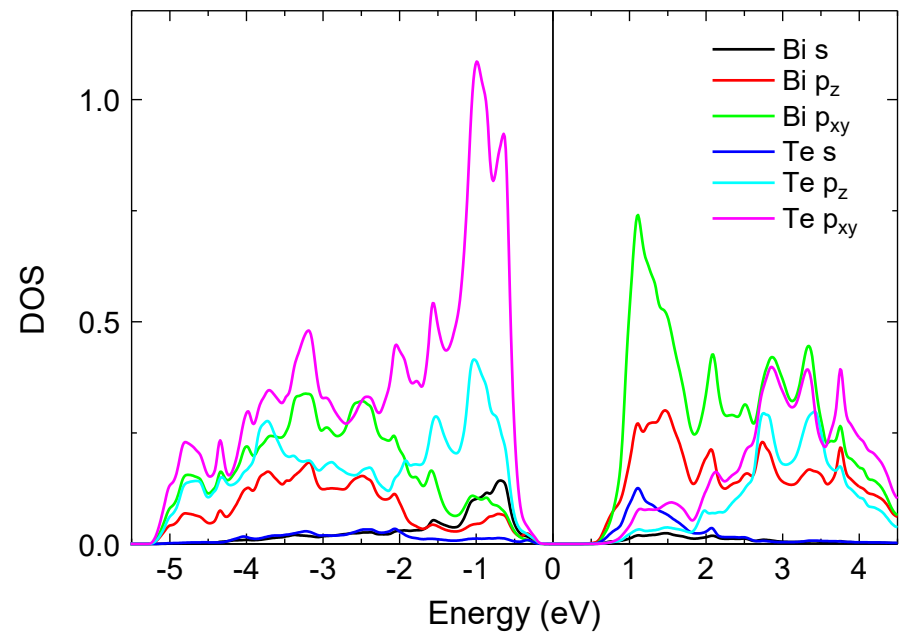
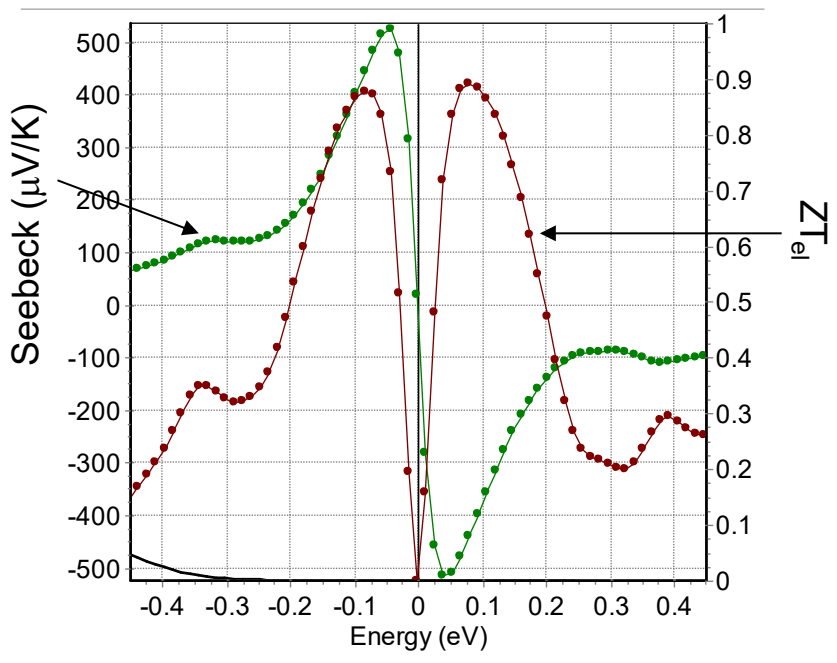
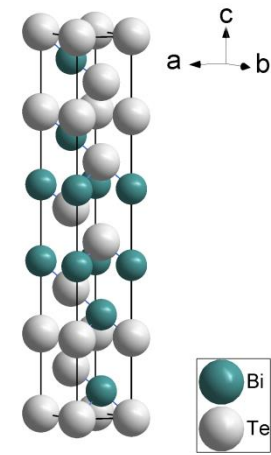
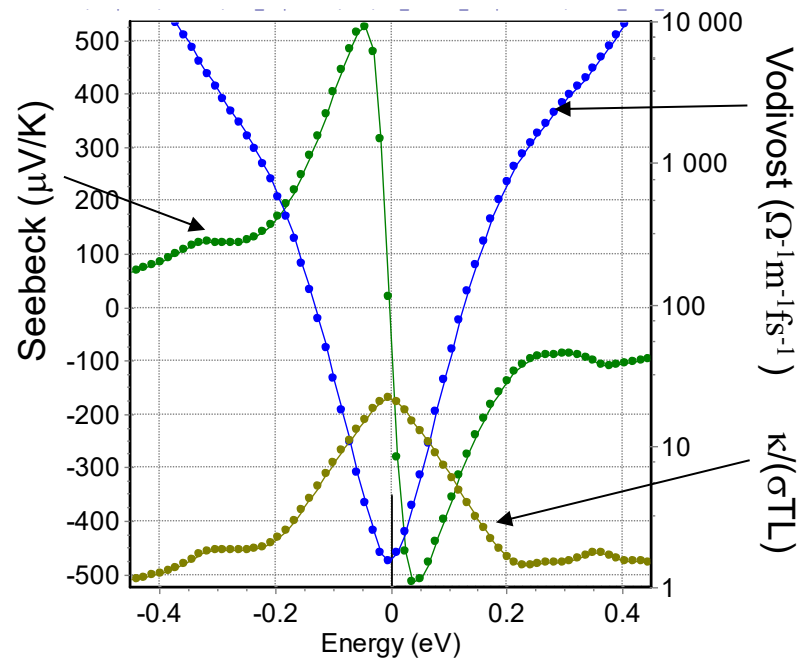
Příklad výpočtu pásové struktury pro sérii CuCr_2X_4 a) X=S, b) X=Se, c) X=Te. Tvaru „pudding mold“ nejlépe odpovídá tvar pásu pro a) X=S. Pro optimalizaci termoelektrických vlastností je ještě potřeba posunout Fermiho mez E_F do vyšších energií, tzn. doplnit elektrony. Toho se dá dosáhnout další substitucí, např. $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Cl}_x$.

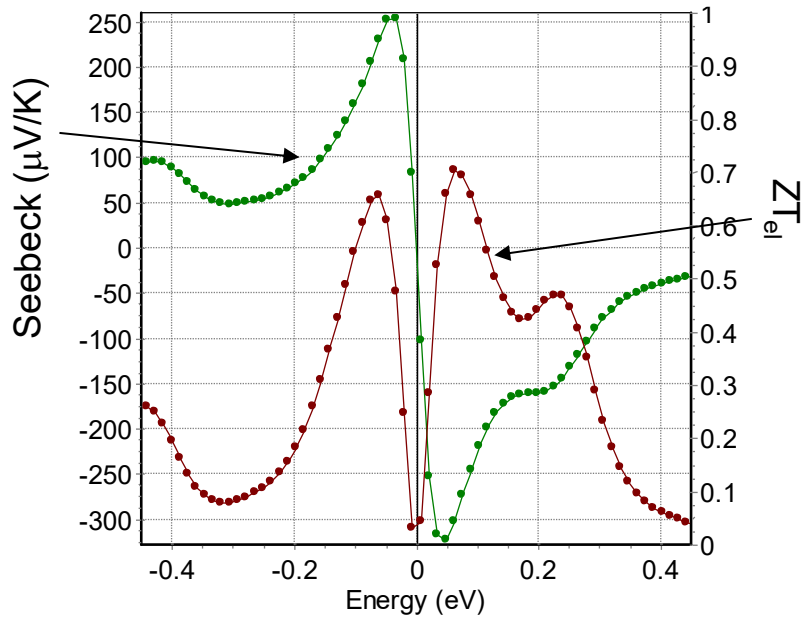




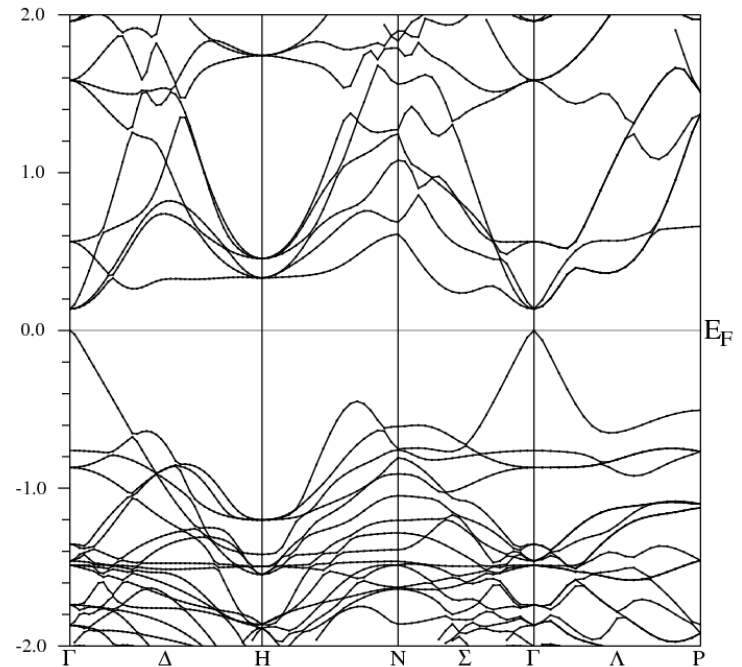
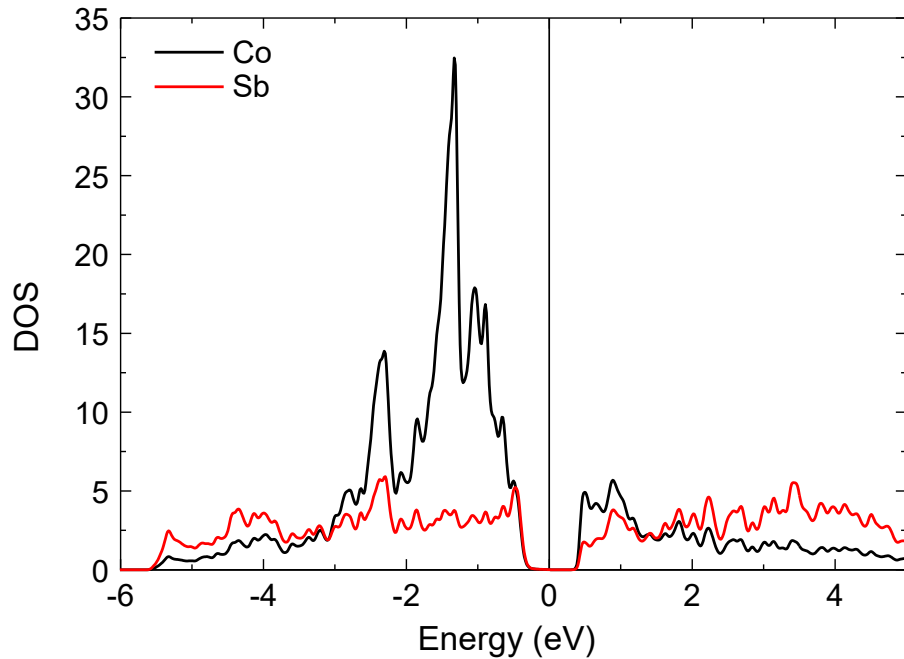
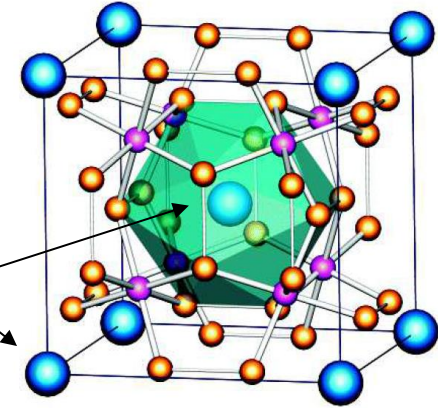
Bi₂Te₃ (R-3m)

Výpočty termoelektrických vlastností z elektronových struktur



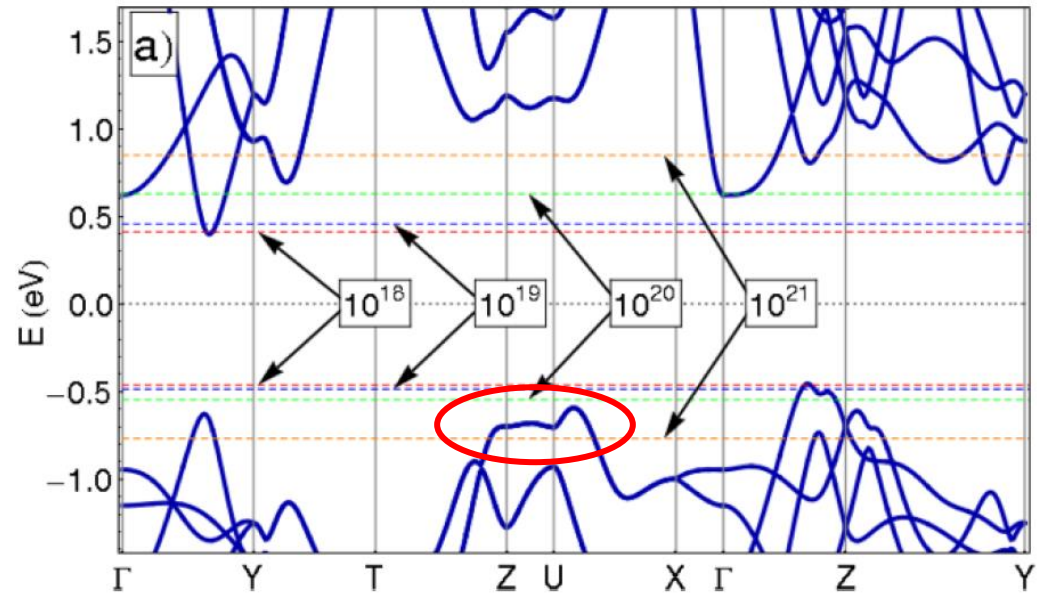
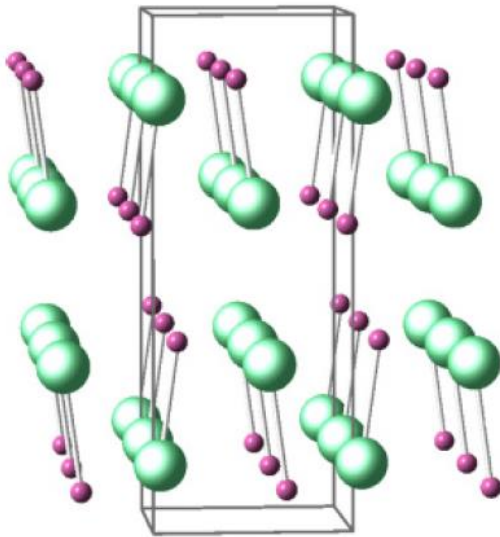


Snížení mřížkové tepelné vodivosti κ_p substitucí atomu do větší dutiny \rightarrow vibrace relativně volného atomu

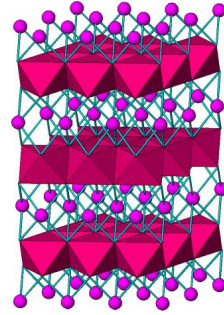


Tvar pásu „pudding-mould“ (forma na puding)

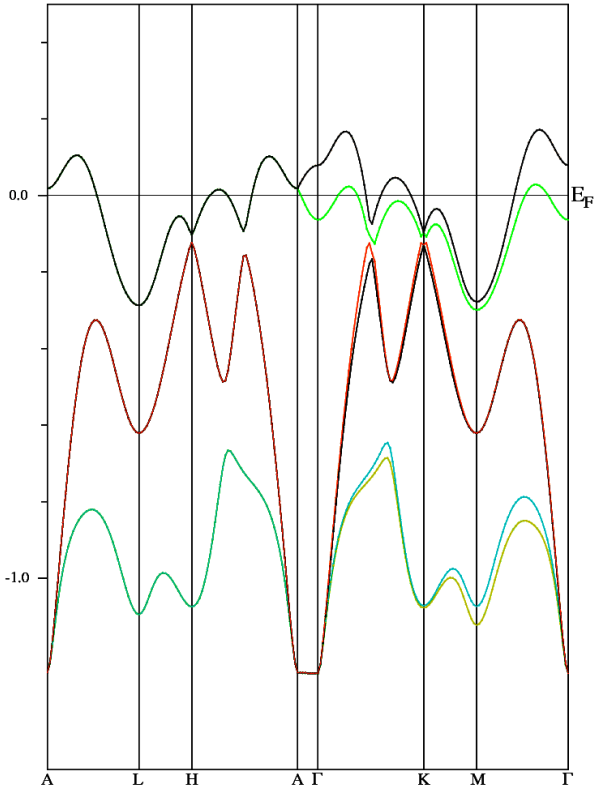
Velká Fermiho rychlost v_F i Fermiho plocha \rightarrow zvýšení $S = \kappa^{(1)}/\kappa^{(0)}$ i $\sigma = \kappa^{(0)}$



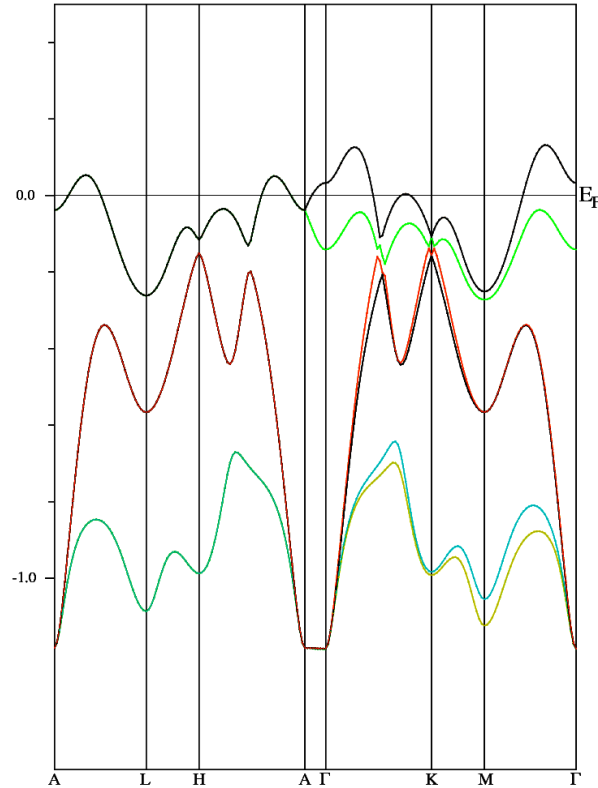
Na_xCoO₂, dopování změnou koncentrace Na: valence Co^{(4-x)+}



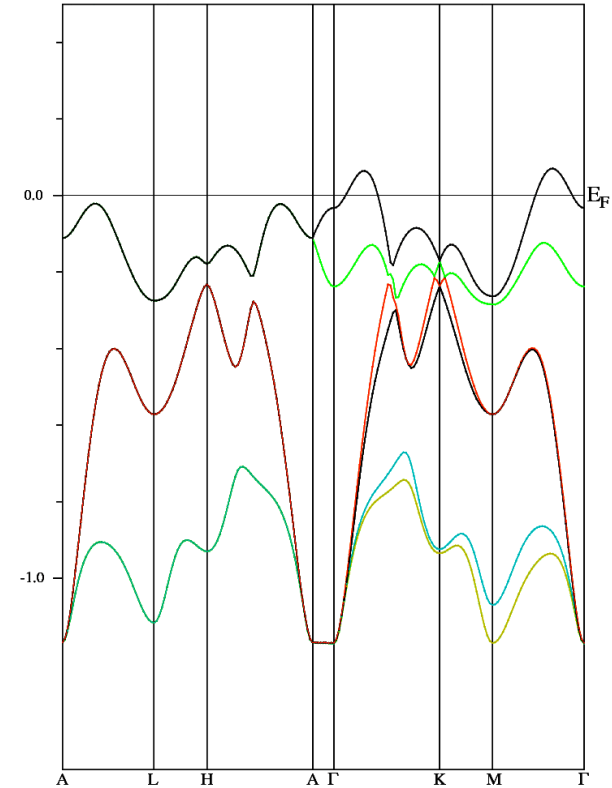
na50 BAND atom 0 size 0.50



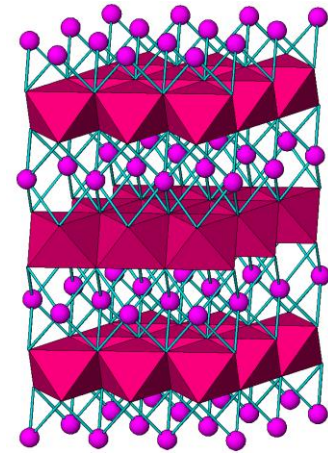
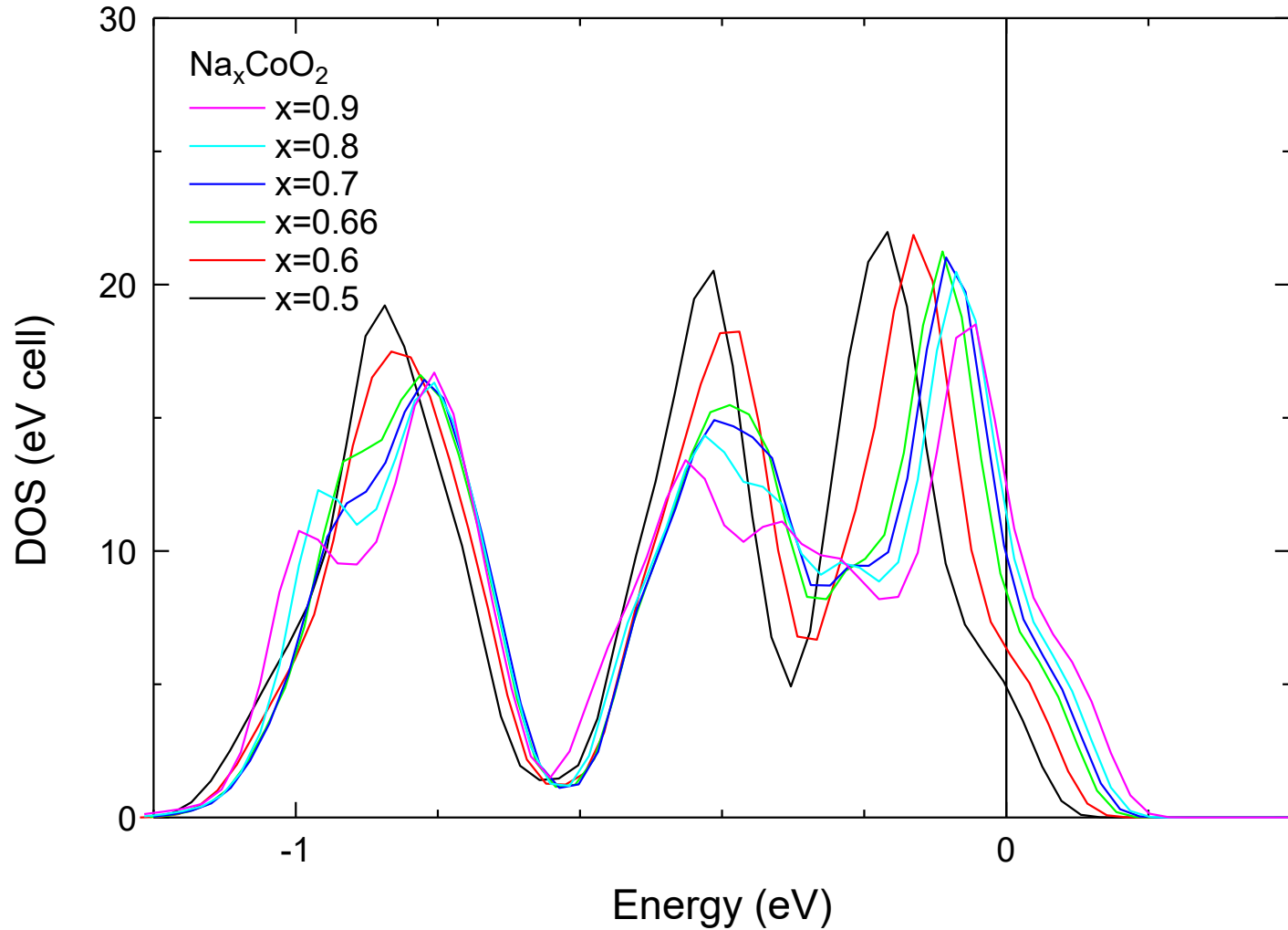
na70 BAND atom 0 size 0.50



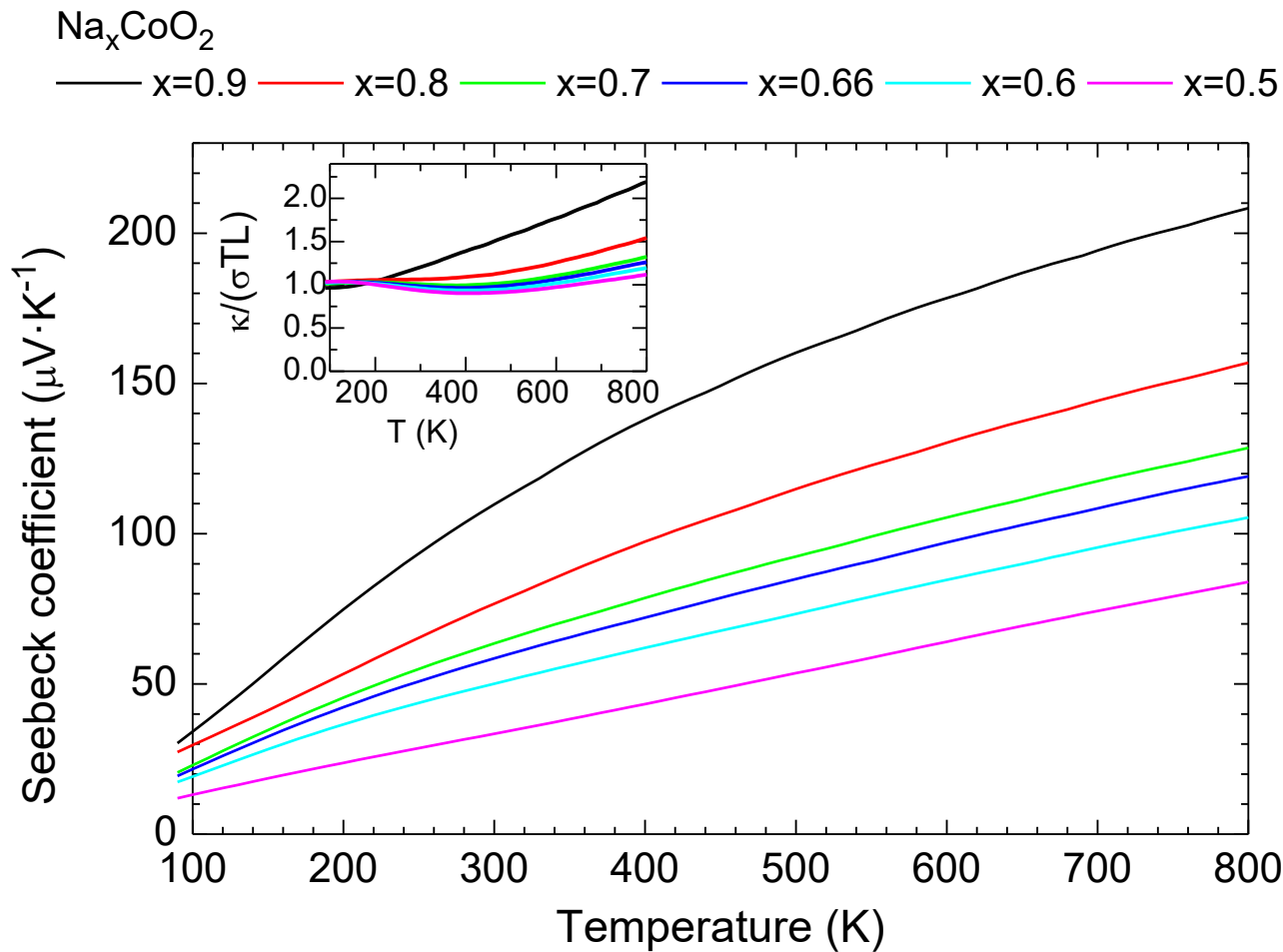
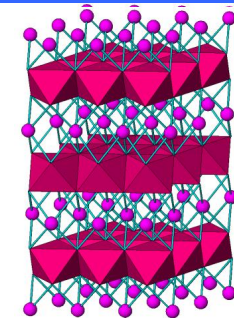
na90 BAND atom 0 size 0.50



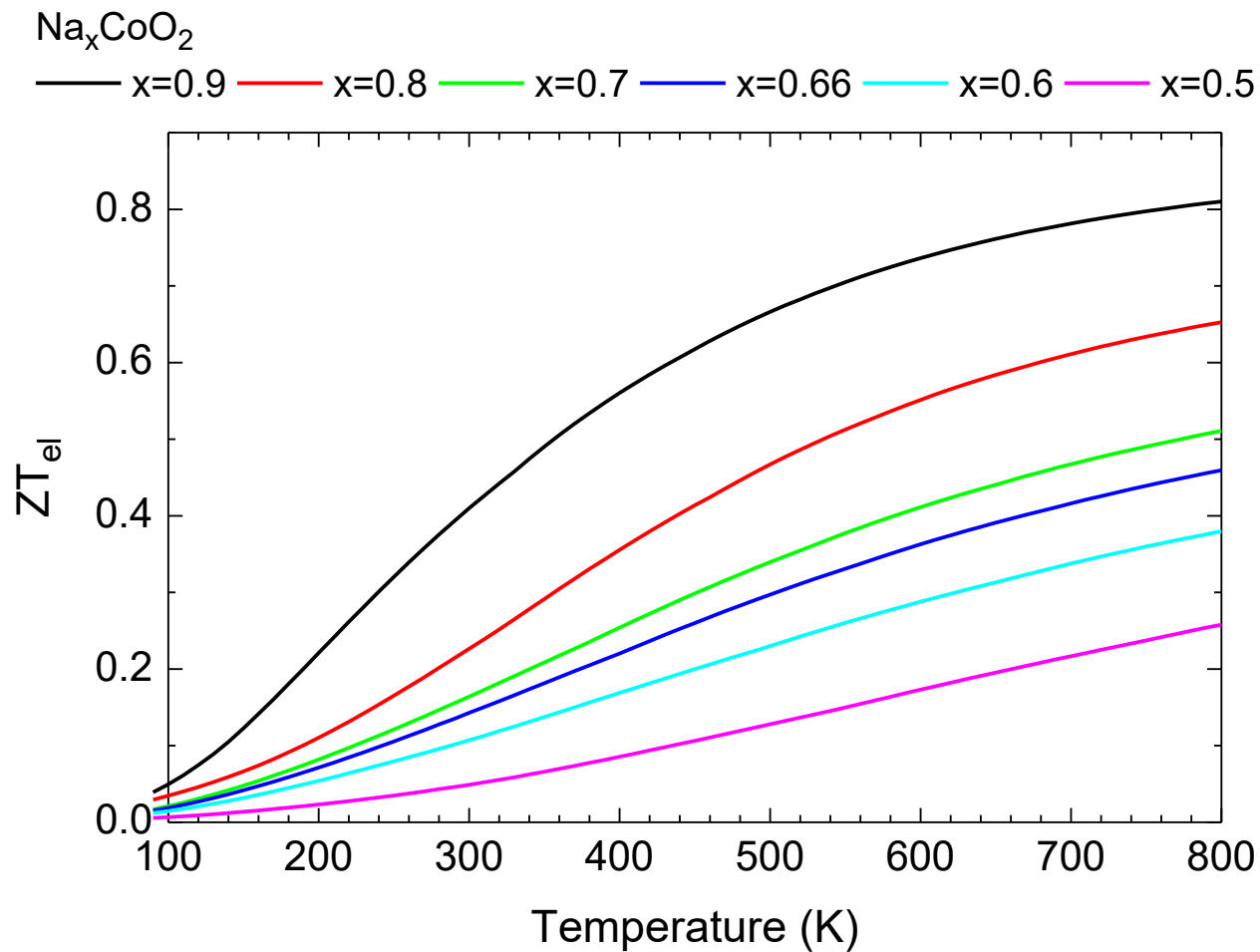
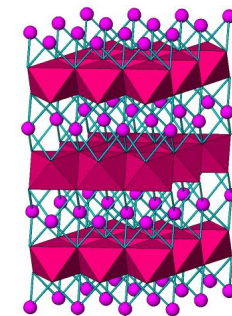
Na_xCoO₂, dopování změnou koncentrace Na: valence Co^{(4-x)+}



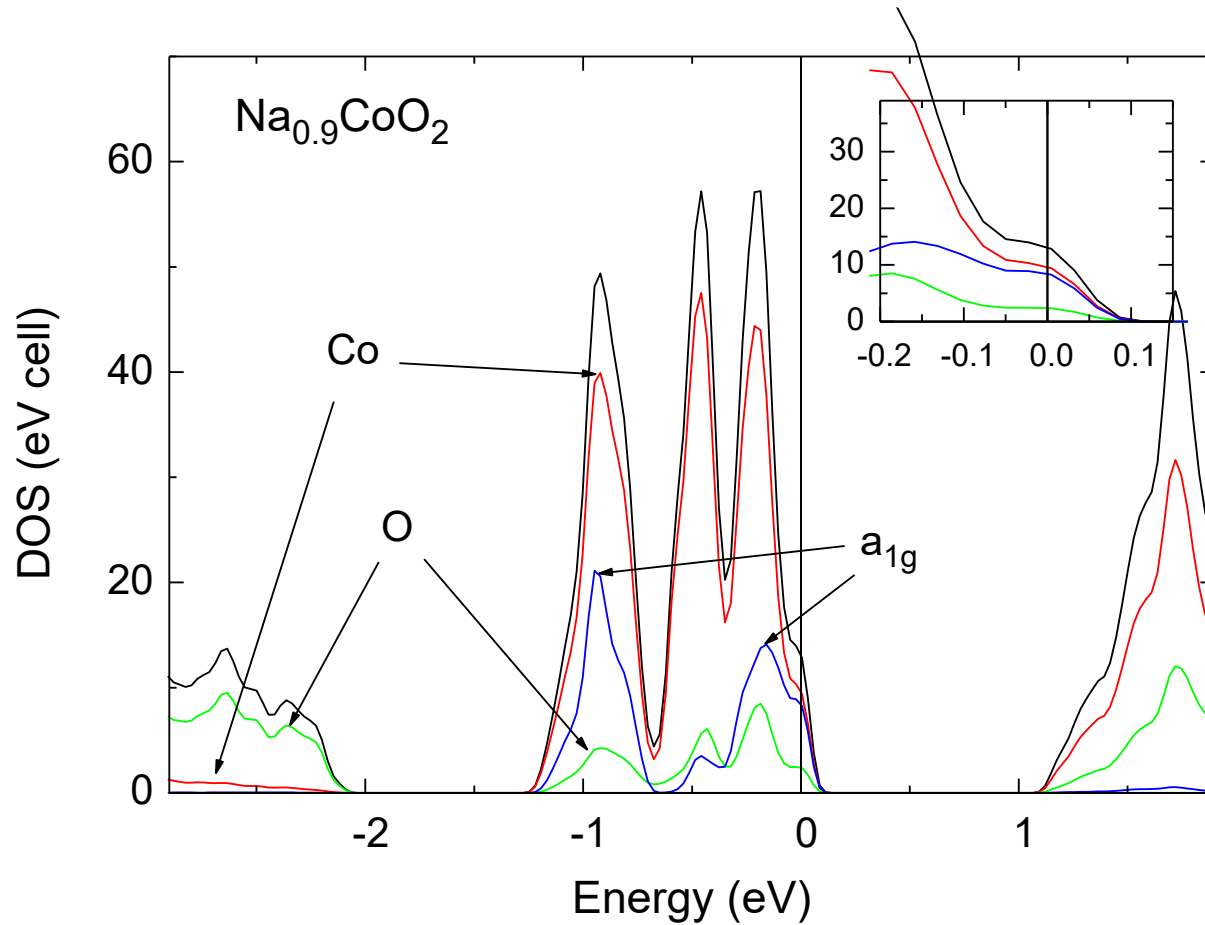
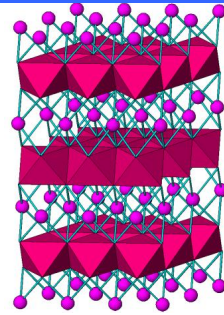
Na_xCoO₂, dopování změnou koncentrace Na: valence Co^{(4-x)+}

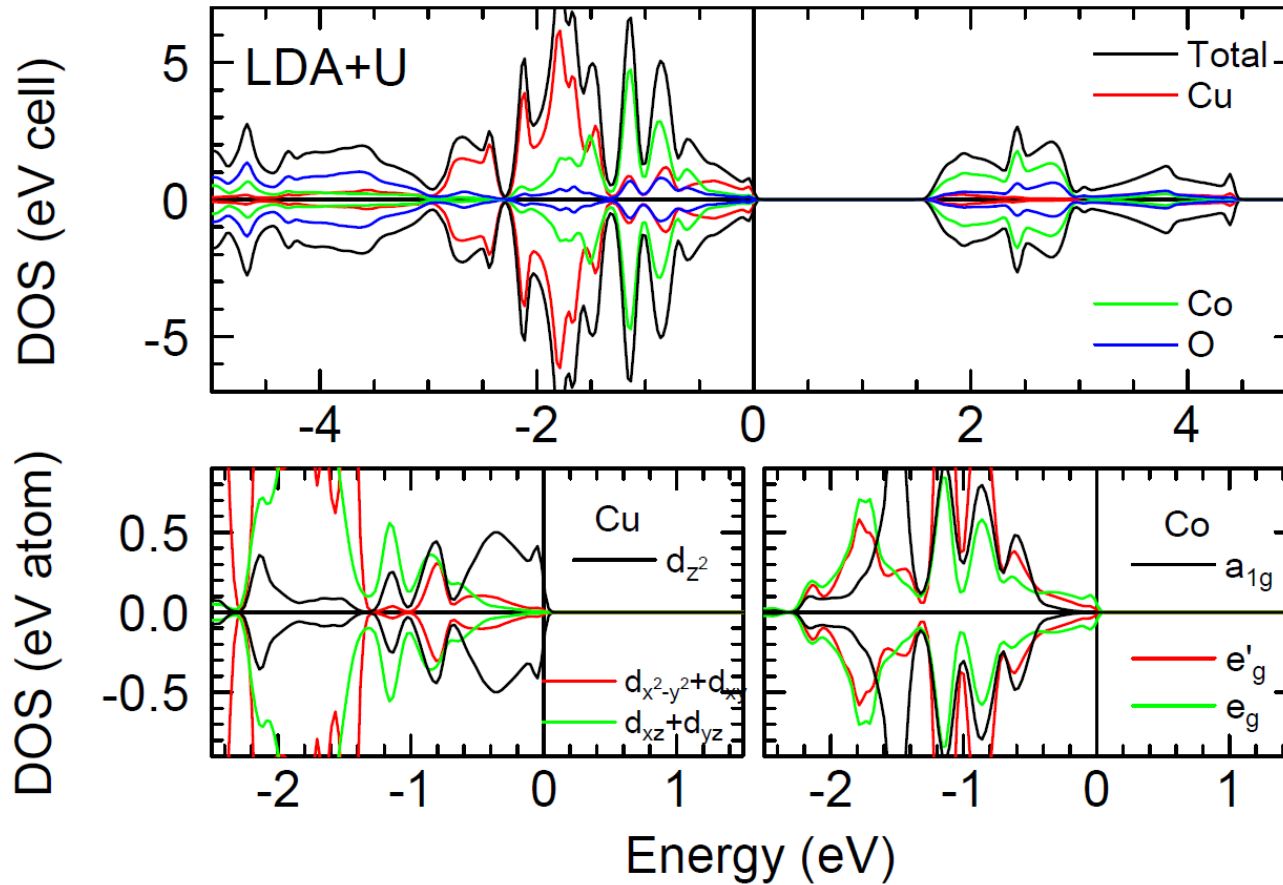
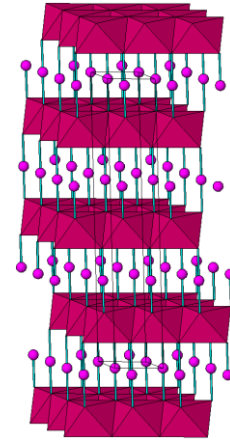


Na_xCoO₂, dopování změnou koncentrace Na: valence Co^{(4-x)+}

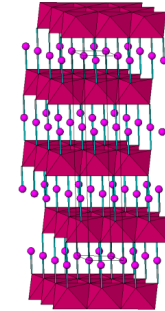
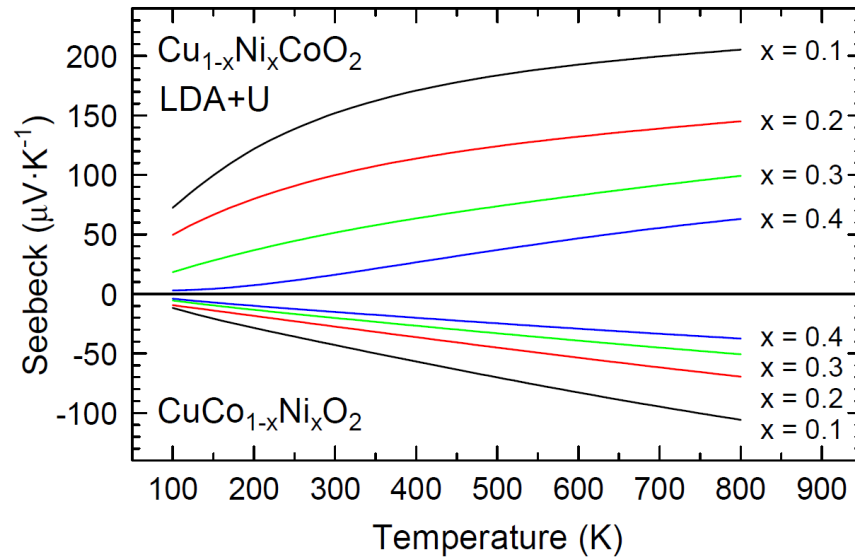


Na_xCoO_2 , dopování změnou koncentrace Na: valence $\text{Co}^{(4-x)+}$

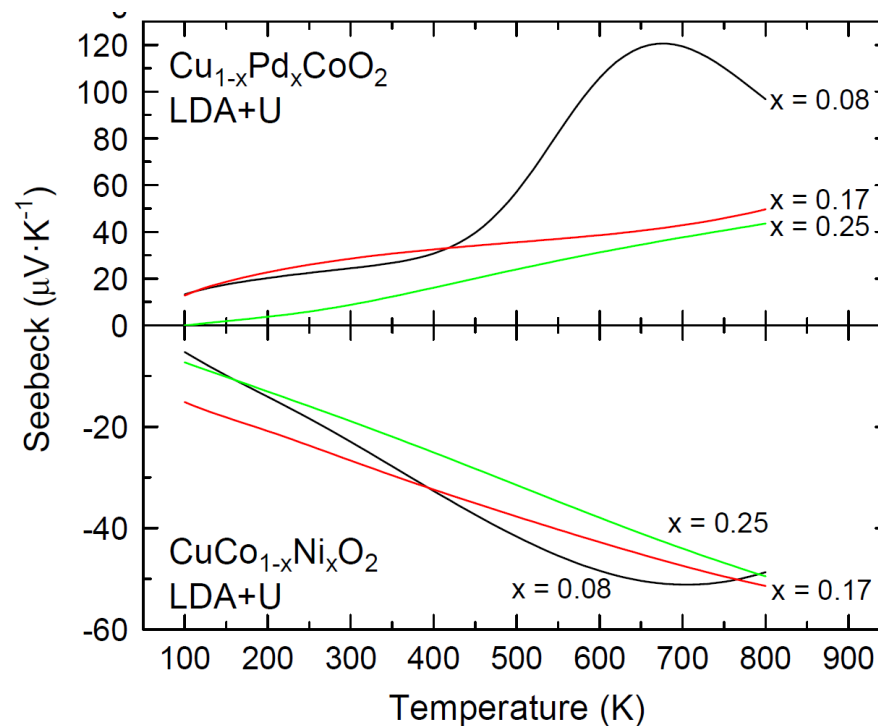


CuCoO₂, dopování substitucí za Cu i Co.

Aproximace dopování pomocí metody „virtuálního atomu“



Aproximace dopování pomocí superbuňky



Výpočty elektronových struktur mohou být užitečným nástrojem pro predikci a vysvětlení transportních vlastností termoelektrických materiálů.

Pomocí výpočtů metodou DFT a programu BoltzTrap můžeme spočítat „elektronovou část“ faktoru ZT_{el} , tj. Seebeckův koeficient a poměr elektrické vodivosti ku elektronové části tepelné vodivosti, která odpovídá ideální ZT při nulové mřížkové tepelné vodivosti.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma / \tau}{\kappa_e / \tau} \cdot \frac{\kappa_e}{\kappa_e + \kappa_p}$$

$S, \sigma / \tau, \kappa_e / \tau$ - BoltzTrap

κ_p – z výpočtu fononových spekter

τ – střední doba mezi srážkami

V DFT metodách nelze zadat smíšené obsazení jedné krystalografické polohy (tuhé roztoky).

1. Snížení symetrie a vytvoření superbuňky – jen pro diskrétní hodnoty obsazení
2. Metoda virtuálního atomu – pro atomy s iontovými vazbami, jejichž hustota stavů není na Fermiho mezi.
3. Aproximace „Rigid band“