



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUK ŚCISŁYCH I PRZYRODNICZYCH

DYSCYPLINA NAUKI CHEMICZNE

ROZPRAWA DOKTORSKA

Wpływ składu chemicznego, lokalnego nieporządku oraz charakteru wiązań chemicznych na ruchliwość jonów miedzi i właściwości transportowe materiałów termoelektrycznych o strukturze tetraedrytu

Autor: Krzysztof Kapera

Promotor rozprawy: Prof. dr hab. inż. Andrzej Koleżyński

Praca wykonana: Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Kraków, 2024

Podziękowania

Chciałbym po pierwsze podziękować mojemu promotorowi, mentorowi oraz opiekunowi naukowemu, profesorowi Andrzejowi Koleżyńskiemu. To dzięki niemu, ponad 8 lat temu, odkryłem fascynujący świat chemii kwantowej i obliczeń teoretycznych. Profesor zawsze angażował się w mój rozwój naukowy, stawiał mi wyzwania, wspierał radą i był niesamowicie cierpliwy. Nie jestem w stanie wyrazić jak cenię sobie przekazaną mi przez niego wiedzę, pasję i doświadczenie życiowe.

Szczere podziękowania należą się także moim rodzicom, za cały trud który włożyli w moje wychowanie, które ukierunkowało mnie na ścieżkę naukową. Ich wsparcie i przekazane fundamenty były dla mnie nieocenione.

Pragnę także podziękować mojej ukochanej Julii za motywowanie mnie oraz wsparcie emocjonalne. Jej obecność w moim życiu była wyjątkową siłą napędową, która pozwoliła mi pokonać największe wyzwania i dążyć do sukcesu.

Abstract

Thermoelectric materials allow for direct, reversible conversion of waste heat to electricity. Tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{Sb}_{13}$ is promising thermoelectric material due to its intrinsic, very low thermal conductivity and moderately high power factor. Low thermal conductivity is connected to Cu(12e) atoms, exhibiting strong, anharmonic vibrations with low frequency and high amplitude (*rattling*) in the direction perpendicular to S_3 plane, which scatters heat-carrying phonons. Mechanism of this rattling is currently not fully understood, with two main concepts. One is that nearby Sb 5s free electron pairs are responsible for rattling, where Cu(12e) are able to create weak Cu — Sb bond (however only with one Sb atom at the time). Second concept is that Cu(12e) rattling is due to “chemical pressure”, ie. S_3 atoms being too close to Cu(12e), thus driving its out-of-plane motion. One of the current limitations of this material group is virtual absence of tetrahedrites exhibiting n-type conductivity, which is necessary to construct thermoelectric generator.

In this work, quantum mechanical *ab initio* calculations were carried out to investigate tetrahedrite doped with either Mg or Li into structural voids with Wyckoff positions 6b and 24g, $\text{Mg/Li}_x(6b/24g)\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{Sb}_{13}$. Mg and Li were not previously studied as dopants as most other works were focused on transition metals occupying copper sublattice. Introduction of 1st and 2nd group elements should induce new, ionic-type of bonds into structure, in turn lowering tetrahedrite’s thermal conductivity. Additionally, Mg and Li carry respectively 2 and 1 extra electrons, which after reaching certain limit should allow for creating n-type material.

Total of 43 different tetrahedrite structures with various atom arrangement were created. Lattice parameter of tetrahedrite’s unit cell increases approximately linearly with addition of Mg/Li, with greater increase for Mg and 24g structural void. Larger increase of lattice parameter for Mg cannot be explained by their ionic radii, rather topological volume should be used. Based on enthalpy of formation results, introduction of both Mg and Li into tetrahedrite structural voids should be possible. For Mg, 6b site is clearly more energetically favorable, while for Li both 6b and 24g sites are almost equally probable to be occupied (though 24g is slightly more favorable). Results of mentioned S_3 area (which translates to “chemical pressure” induced on rattler) give insight into Cu(12e) rattling. Structures with dopant at 6b site increase S_3 area and thus should decrease atomic displacement parameter (ADP) and result in lesser phonon scattering. Structures with dopants at 24g site have opposite effect, with increased ADP/rattling, however too high pressure/small area S_3 results in Cu(12e) being forced into new position out-of-plane, where it does not vibrate anymore. Cu(12e) rattling has also been investigated via calculated freeze-frames in its motion. Differences in tetrahedrite properties doped into 6b/24g structural voids come from their local environment. Structural void 24g has much lower

symmetry than 6b, which results in higher degree of disorder and mismatch between ideal and observed bond lengths. Calculated topological results suggests that tetrahedrite is closed-shell, ionic system with some degree of covalency. The most strained bonds are Cu(12e) — Sb(8c) and Mg/Li — S(24g), which also are the weakest in tetrahedrite structure. Increasing dopant concentration results in higher deviations of bond lengths. Global instability index is in agreement with enthalpy of formation, confirming that Mg(6b) up to $x = 1.0$ and Li(24g/6b) up to $x = 2.0$ structures should be inside stable region, while stability of slightly higher dopant concentrations is not precisely determined. These slightly higher dopant concentrations ($x > 1.0$ for Mg and $x > 2.0$ for Li) would allow for obtaining *n*-type material, as predicted by calculated electronic band structures. Overall, experimental verification and synthesis of Mg/Li-doped tetrahedrite is necessary to gain further insight, however Li(24g) structure with $x > 2.0$ should enhance Cu(12e) rattling (thus lowering thermal conductivity) and possibly improve Seebeck coefficient, giving rise to *n*-type thermoelectric material with improved transport properties.

Streszczenie

Materiały termoelektryczne pozwalają na bezpośrednią, odwracalną przemianę ciepła utraconego w energię elektryczną. Tetradryt, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{Sb}_{13}$ jest obiecującym materiałem termoelektrycznym ze względu na jego niskie przewodnictwo cieplne oraz umiarkowanie wysoki współczynnik mocy (*power factor*). Niskie przewodnictwo cieplne jest związane z atomami Cu(12e), które wykazują silne, anharmoniczne drgania o niskiej częstotliwości i wysokiej amplitudzie, w kierunku prostopadłym do płaszczyzny S_3 , które rozpraszają fonony odpowiadające za transport ciepła. Mechanizm tych drgań jest aktualnie niecałkiem poznany, istnieją dwie koncepcje. Pierwsza opiera się o wolne pary elektronowe 5s pobliskich atomów antymonu. Wg tej koncepcji Cu(12e) jest w stanie tworzyć słabe wiązania Cu — Sb, które odpowiada za drgania, jednakże tylko jedno wiązanie może istnieć w danym momencie. Druga koncepcja jest związana z “ciśnieniem chemicznym” wywieranym na Cu(12e) przez trzy pobliskie atomy siarki, które znajdują się na tej samej płaszczyźnie (S_3) co atom miedzi. Ciśnienie chemiczne oznacza tutaj, że atomy siarki są zbyt blisko Cu(12e), stąd sprawiają, że jest on wyrzucany z płaszczyzny S_3 w formie drgań. Jednym z aktualnych ograniczeń tetradrytu jest także praktyczny brak modyfikacji pozwalających na uzyskanie przewodnictwa typu n , które jest wymagane do stworzenia generatora termoelektrycznego.

W tej pracy wykonano obliczenia kwantowomechaniczne *ab initio* aby zbadać tetradryt domieszkowany magnezem lub litem w luki strukturalne o pozycjach Wyckoffa 6b lub 24g, $\text{Mg/Li}_x(6b/24g)\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{Sb}_{13}$. Magnez oraz lit nie były wcześniej badane jako domieszki tetradrytu, a większość prac skupiała się na metalach przejściowych w podsięci miedzi. Wprowadzenie atomów 1 i 2 grupy powinno sprawić, że w strukturze pojawią się nowe wiązania o charakterze jonowym, które powinny obniżyć przewodnictwo cieplne materiału. Dodatkowo, Mg oraz Li wprowadzają do struktury odpowiednio 2 oraz 1 dodatkowy elektron, co po przekroczeniu pewnego limitu powinno pozwolić na uzyskanie materiału typu n .

Stworzono ogółem 43 struktury tetradrytu z różnymi modyfikacjami oraz ułożeniem atomów. Parametr komórki elementarnej tetradrytu wzrasta w przybliżeniu liniowo z dodatkiem Mg/Li, przy czym większy wzrost obserwuje się dla Mg oraz pozycji 24g – czego nie można wytłumaczyć na podstawie promieni jonowych Mg/Li, lecz objętość topologiczna tych atomów tłumaczy różnice. Bazując na entalpii tworzenia, wprowadzenie zarówno Mg jak i Li do struktury tetradrytu powinno być możliwe. Dla magnezu, luka strukturalna 6b jest wyraźnie bardziej korzystna energetycznie, jednakże dla domieszki litu luki 6b jak i 24g powinny być jednakowo prawdopodobnie obsadzone (przy czym luka 24g jest nieznacznie bardziej preferowana). Wyniki pola

powierzchni wspomnianego trójkąta S_3 (przekładającego się na ciśnienie chemiczne) daje wgląd w drgania Cu(12e). Struktury z domieszką w pozycji 6b zwiększają pole powierzchni S_3 , przez co obniżają parametr przemieszczenia atomowego ADP, co powinno zwiększyć przewodnictwo cieplne. Z drugiej strony, struktury z domieszką w pozycji 24g wywierają przeciwny efekt, zwiększając ADP oraz drgania Cu(12e), obniżając przewodnictwo cieplne. Jednakże, zbyt duże ciśnienie chemiczne/małe pole powierzchni S_3 może spowodować, że Cu(12e) zostanie wypchnięty do nowej pozycji poza płaszczyznę, gdzie nie wykazuje już drgań. Drgania Cu(12e) zostały także zbadane poprzez wykonanie obliczeń dla “zamrożonych” struktur, w których miedź jest w trakcie ruchu, poza płaszczyznę S_3 . Różnice we właściwościach tetraedrytu domieszkowanego w luki strukturalne 6b/24g wynikają z ich lokalnego otoczenia. Luka 24g ma znacznie niższą symetrię niż 6b, co skutkuje większym stopniem nieporządku i niedopasowaniem obserwowanych długości wiązań w porównaniu do długości wiązań idealnych. Obliczone wyniki topologiczne sugerują, że tetraedryt jest zamkniętopowłokowym materiałem jonowym, z niewielkim stopniem kowalencyjności. Wiązania wykazujące najwyższy stopień naprężeń to Cu(12e) — Sb(8c) oraz Mg/Li — S(24g), które są również najsłabszymi w strukturze tetraedrytu. Zwiększenie zawartości domieszki prowadzi do większych odchyłeń długości wiązań. Globalny wskaźnik niestabilności potwierdza wyniki entalpii tworzenia, tj. struktury Mg(6b) do $x = 1.0$ oraz Li(24g/6b) do $x = 2.0$ powinny znajdować się w obszarze stabilnym, podczas gdy stabilność nieznacznie wyższych stężeń domieszki nie jest precyzyjnie określona. Te nieznacznie wyższe stężenia domieszki ($x > 1.0$ dla Mg oraz $x > 2.0$ dla Li) pozwoliłyby na uzyskanie materiału typu n , co zostało potwierdzone obliczonymi elektronowymi strukturami pasmowymi. Ogólnie, doświadczalna weryfikacja oraz synteza tetraedrytu domieszkowanego Mg/Li jest konieczna by uzyskać dalszy wgląd w funkcjonowanie tetraedrytu. Struktura Li(24g), dla $x > 2.0$ powinna zwiększyć drgania Cu(12e) obniżając przewodnictwo cieplne, a także potencjalnie zwiększyć współczynnik Seebecka i pozwolić na uzyskanie materiału typu n z lepszymi właściwościami transportowymi.

Spis treści

Spis rysunków	xi
1 Wprowadzenie	1
1.1 Termoelektryczność	1
1.1.1 Parametry wpływające na ZT	5
1.1.2 Strategie optymalizacji ZT	6
1.1.3 Strategie zwiększania wydajności materiałów termoelektrycznych	10
1.1.4 Główne grupy materiałów termoelektrycznych	12
1.2 Tetradryt	16
1.2.1 Otrzymywanie tetradrytu	20
1.2.2 Wpływ modyfikacji tetradrytu na właściwości termoelektryczne	22
2 Opis teoretyczny	27
2.1 Metody obliczeniowe <i>ab initio</i>	27
2.1.1 Teoria funkcjonału gęstości	32
2.1.2 Energia korelacji-wymiany	36
2.1.3 Obliczenia w układach periodycznych	38
2.2 Kwantowa Teoria Atomów w Cząsteczkach (QTAiM)	44
2.3 Teoria walencyjności wiązań Browna	48
2.4 Szczegóły obliczeniowe	50
2.4.1 Program WIEN2k	50
2.4.2 Program Critic2	52
3 Cel i zakres pracy	53
4 Metodologia	57
5 Wyniki	61
5.1 Optymalizacja geometrii	61
5.2 Entalpia tworzenia	65
5.3 Średnie pole powierzchni trójkąta S_3	67
5.4 Lokalne zmiany położenia atomów	69
5.5 Położenie atomu Cu(12e)	70
5.6 Topologia gęstości elektronowej	73

5.7	Indeksy stabilności	93
5.8	Gęstość stanów i elektronowa struktura pasmowa	95
6	Podsumowanie i wnioski	99
	Bibliografia	101

Spis rysunków

1.1	Schemat generatora termoelektrycznego zbudowanego z szeregowo połączonych półprzewodników typu n oraz p	2
1.2	Schematyczne przedstawienie zamiany współczynnika Seebecka S , przewodnictwa elektrycznego σ , dobroci termoelektrycznej ZT oraz składowych elektronowej λ_{ele} i sieciowej λ_{lat} przewodnictwa cieplnego w zależności od koncentracji nośników n . Maksimum ZT przypada na koncentrację nośników występującą w domieszkowanych półprzewodnikach (rzędu $10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) ^[1]	4
1.3	Komórka elementarna tetraedrytu $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ zawierająca 58 atomów.	17
1.4	Jednostki strukturalne występujące w tetraedrycie.	18
3.1	Struktura tetraedrytu z wielościanami koordynacyjnymi zbudowanymi na przykładowych lukach strukturalnych o pozycjach Wyckoffa 6b (kolor niebieski) oraz 24g (kolor zielony).	54
3.2	Wielościany koordynacyjne przedstawiające jednostki strukturalne w tetraedrycie. Czarne, małe kule oznaczają pozycje potencjalnych atomów domieszek w lukach strukturalnych 6b (kolor niebieski wielościanu) oraz 24g (kolor zielony wielościanu).	55
4.1	Zmiana całkowitej energii układu oraz gradientu pola elektrycznego w funkcji liczby punktów \mathbf{k} oraz parametru RK_{max} dla niedomieszkowanego tetraedrytu. Na podstawie tych wyników przyjęto parametry: $RK_{max} = 8.0$ oraz 1000 punktów \mathbf{k}	58
5.1	Przykładowy rezultat optymalizacji objętości komórki elementarnej dla jednej ze struktur. Dopasowaną do punktów paraboliczną krzywą jest równanie stanu Murnaghana ^[2] : $E(V) = E_0 + K_0 V_0 \left[\frac{1}{K'_0(K_0-1)} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-K'_0} + \frac{1}{K'_0} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{K'_0-1} \right]$	61
5.2	Parametr komórek elementarnych struktur tetraedrytu domieszkowanych magnezem lub litem w pozycję 6b/24g	62
5.3	Parametr komórek elementarnych struktur tetraedrytu o różnej stechiometrii i/lub położeniu atomu miedzi	63
5.4	Parametr komórek elementarnych struktur tetraedrytu, w których nastąpiły wzajemne zamiany pozycji wakancji po miedzi, atomu miedzi oraz domieszki	64
5.5	Entalpia tworzenia obliczona zgodnie ze wzorem 5.1, dla struktur o innej stechiometrii lub położeniu atomów miedzi	65
5.6	Entalpia tworzenia obliczona zgodnie ze wzorem 5.1, dla struktur domieszkowanych magnezem	66
5.7	Entalpia tworzenia obliczona zgodnie ze wzorem 5.1, dla struktur domieszkowanych litem	67

5.8	Średnie pole powierzchni trójkąta S_{tri} dla struktur tetraedrytu domieszkowanego magnezem lub litem	68
5.9	Zmiana odległości pomiędzy atomem domieszki, a atomami sąsiadującymi z nią. (a) Domieszka magnezu wprowadzona w pozycję 6b, (b) domieszka litu wprowadzona w pozycję 6b, (c) domieszka magnezu wprowadzona w pozycję 24g, (d) domieszka litu wprowadzona w pozycję 24g.	69
5.10	Poglądowe przedstawienie zmiany położenia atomów w otoczeniu atomu domieszki, po wprowadzeniu jej do układu. Bardziej nasycony kolor atomów oznacza położenie atomu po wprowadzeniu domieszki.	70
5.11	Pozycje wytrąconego atomu Cu(12e) dla struktur a) <i>Wyjściowa</i> , <i>Li(24g) v1</i> oraz b) <i>Li(6b)</i> - najciemniejszym odcieniem niebieskiego przedstawiono pozycję równowagową (znajdującą się na płaszczyźnie S_3). Pozostałe pozycje są oddalone od pozycji równowagowej o a) $\pm 0.09, 0.18, 0.27$ oraz 0.36 \AA oraz o b) $-0.18, -0.36, +0.36, +0.72$ oraz $+0.8 \text{ \AA}$	71
5.12	Zbiorcze przedstawienie różnicy w entalpii tworzenia oraz sił działających na atom Cu(12e) dla struktur z atomem Cu(12e) wytrąconym z pozycji równowagowej	71
5.13	Wektory sił działające na atom Cu(12e) po wytrąceniu z pozycji równowagowej dla struktury (a) <i>Wyjściowej</i> , (b) <i>Li(24g) v1</i> , (c) <i>Li(6b)</i> , (d) <i>Li(24g) v2</i> . Analogicznie do Rysunku 5.11, najciemniejszym odcieniem niebieskiego przedstawiono atom Cu(12e) w pozycji równowagowej, zmniejszono jednak rozmiar atomów Cu by poprawić czytelność rysunku.	72
5.14	Średnie długości poszczególnych grup wiązań w obrębie badanych struktur. Zacienione powierzchnie obrazują odchylenie standardowe.	90
5.15	Zmiany pozycji atomowych po wprowadzeniu atomu domieszki (Mg) w lukę strukturalną 6b. Ciemniejszym odcieniem przedstawiono pozycję atomów po wprowadzeniu atomu domieszki, strzałki zaś pomagają prześledzić najważniejsze i największe zmiany położenia (części atomów antymonu).	91
5.16	Wartość indeksu naprężenia wiązania obliczona dla wszystkich wiązań występujących w strukturach domieszkowanego tetraedrytu. Przerwana linia została dodana w celu poprawienia czytelności wykresu.	94
5.17	Wartość globalnego indeksu niestabilności obliczona dla domieszkowanych struktur tetraedrytu. Przerwana linia została dodana w celu poprawienia czytelności wykresu.	94
5.18	Elektronowa struktura pasmowa dla tetraedrytu domieszkowanego magnezem w lukę strukturalną 6b. Dla przejrzystości rysunku, przedstawiono na wykresie jedynie dwa poziomy HOMO oraz dwa poziomy LUMO dla każdej ze struktur.	95
5.19	Elektronowa struktura pasmowa dla tetraedrytu domieszkowanego litem w lukę strukturalną 6b. Dla przejrzystości rysunku, przedstawiono na wykresie jedynie dwa poziomy HOMO oraz dwa poziomy LUMO dla każdej ze struktur.	96

- 5.20 Wykresy częściowej gęstości stanów elektronowych dla struktury $\text{Mg}_1(6b)\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (dla gęstości stanów litu użyto struktury z $x = 2.0$) oraz wykres całkowitej gęstości stanów dla struktury wyjściowej. 97
- 5.21 Wykres całkowitej gęstości stanów elektronowych (DOS) w pobliżu poziomu Fermiego (zaznaczony czarną przerywaną linią) dla struktur domieszkowanych **magnezem**. Dla wszystkich gęstości stanów obliczono jej pochodną w punkcie E_F , oznaczoną na wykresie jako $f'(x)|_{E=E_F}$ 98
- 5.22 Wykres całkowitej gęstości stanów elektronowych (DOS) w pobliżu poziomu Fermiego (zaznaczony czarną przerywaną linią) dla struktur domieszkowanych **litem**. Dla wszystkich gęstości stanów obliczono jej pochodną w punkcie E_F , oznaczoną na wykresie jako $f'(x)|_{E=E_F}$. 98

Rozdział 1

Wprowadzenie

1.1 Termoelektryczność

Gwałtowny wzrost liczby ludności na świecie, mający swój początek w XIX wieku, wraz z rewolucją przemysłową i rozwojem nowych technologii sprawia, że zapotrzebowanie energetyczne świata ciągle rośnie. Według raportu bp^[3], w 2021 roku zużycie energii pierwotnej na świecie wyniosło 176 PWh (wzrost o 5.8% w stosunku do poprzedniego roku). Jeszcze 50 lat temu, światowe zużycie energii osiągało 69 PWh. Jednocześnie 82% energii jest obecnie wytwarzane przy użyciu paliw kopalnych, a emisja dwutlenku węgla związana ze zużyciem energii i procesami przemysłowymi wyniosła 39.0 GtCO₂e w 2021 roku.

I chociaż użycie paliw kopalnych było konieczne dla szybkiego rozwoju, obecny wykładniczy trend wzrostu populacji i zużycia energii nie może trwać w nieskończoność. Nieodnawialne źródła energii są wyczerpywane. Dodatkowo, prawie dwie trzecie energii jest tracone przy konwersji z energii pierwotnej na wtórną, głównie jako ciepło^[4]. Materiały termoelektryczne są obiektem zainteresowania wielu grup badawczych z uwagi na ich właściwości pozwalające na bezpośrednią, odwracalną przemianę ciepła utraconego w energię elektryczną. Zbudowane z nich generatory termoelektryczne są przyjazne środowisku, ciche, małych rozmiarów oraz (z uwagi na brak jakichkolwiek części ruchomych) praktycznie bezawaryjne. Dodatkowo nie wymagają chłodzenia lub dostępu do tradycyjnych paliw, mogą pracować w przestrzeni kosmicznej czy głębinach oceanów i można je zintegrować z istniejącymi technologiami^[5].

W ramach zjawiska termoelektryczności wyróżnia się trzy efekty – Seebecka, Peltiera i Thomsona. Efekt Seebecka objawia się poprzez powstanie siły termoelektrycznej w zamkniętym układzie złożonym z dwóch różnych półprzewodników, pod wpływem gradientu temperatury. Gradient temperatury jest powiązany z gradientem koncentracji nośników ładunku. Sprawia on, że elektrony poruszają się w sposób ukierunkowany od końca gorącego do zimnego. Efekt Peltiera jest efektem odwrotnym do Seebecka. Polega on na pochłanianiu lub wydzielaniu się ciepła na dwóch końcach materiału, wskutek przepływającego przez niego ładunku. Ostatecznie efekt Thomsona jest połączeniem efektów wcześniejszych – opisuje wydzielanie się ciepła w jednorodnym materiale podczas przepływu przez niego ładunku, w warunkach gradientu temperatury. Równania odpowiadające powyższym efektom są następujące^[6]:

$$U = -S\nabla T \quad (1.1)$$

$$\dot{Q} = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I \quad (1.2)$$

$$\dot{q} = -\mathcal{K}J \cdot \nabla T \quad (1.3)$$

gdzie S [$\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$] to współczynnik Seebecka, Π [V] to współczynnik Peltiera, \mathcal{K} [$\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$] to współczynnik Thomsona, \dot{Q} to wygenerowane ciepł w jednostce czasu, zaś \dot{q} oznacza wygenerowane ciepło w jednostce objętości.

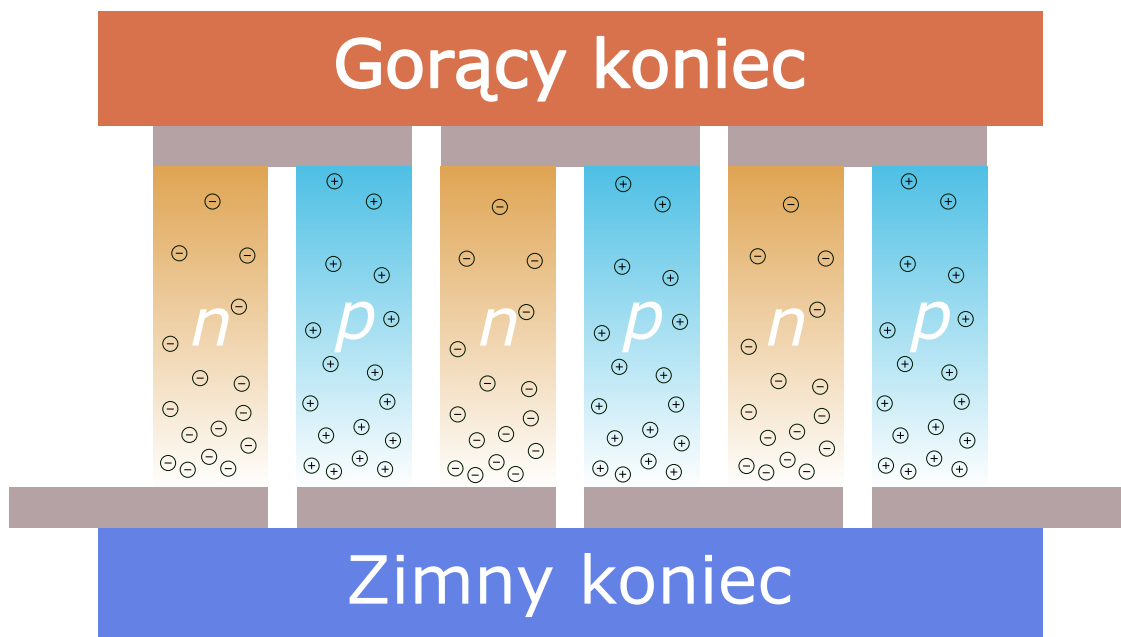
Relacje Thomasona opisują zależności pomiędzy współczynnikami:

$$\mathcal{K} \equiv \frac{d\Pi}{dT} - S \quad (1.4)$$

$$\Pi = TS \quad (1.5)$$

$$\mathcal{K} = T \frac{dS}{dT} \quad (1.6)$$

Generatory termoelektryczne są zbudowane z termopar składających się z dwóch materiałów półprzewodnikowych typu p oraz typu n . Wytwarzane przez nie prądy są relatywnie duże, jednakże napięcia małe. Elektrycznie szeregowe połączenie termopar (równocześnie termicznie równoległe), pozwala na uzyskanie większego sumarycznego napięcia (zgodnie z zasadą sumowania napięć w obwodach szeregowych).



Rysunek 1.1: Schemat generatora termoelektrycznego zbudowanego z szeregowo połączonych półprzewodników typu n oraz p

Do oceny materiałów termoelektrycznych pod kątem ich efektywności w konwersji energii służy bezwymiarowy współczynnik dobroci ZT (ang. *figure of merit*):

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\lambda} \quad (1.7)$$

gdzie σ [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$] to przewodnictwo elektryczne, a λ [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] to przewodnictwo cieplne materiału. λ posiada składową elektronową oraz sieciową $\lambda = \lambda_{ele} + \lambda_{lat}$.

Dla modułu złożonego z półprzewodnika typu p oraz n , ZT wyraża się jako:

$$ZT = \frac{\sigma_{pn} S_{pn}^2 T}{\lambda_{pn}} \quad (1.8)$$

gdzie $\sigma_{pn} = \frac{\sigma_p \sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n}$, $S_{pn} = S_p - S_n$ oraz $\lambda_{pn} = \lambda_p + \lambda_n$.

Na podstawie ZT można obliczyć sprawność generowania energii:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \left[\frac{\sqrt{1 + ZT_{avg}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{avg}} + T_c/T_h} \right] \quad (1.9)$$

gdzie T_h i T_c oznaczają odpowiednio temperaturę gorącego i zimnego końca materiału. Przykładowo, dla $T_c = 400$ K, $T_h = 700$ K i $ZT = 2$, sprawność $\eta = 13.6\%$. Czasem by poprawić “efektywną sprawność” generatora termoelektrycznego tworzy się układy, które jednocześnie wykorzystują inne zjawisko (np. fotowoltaiczne), lub tworzy się generatory gradientowe - złożone z kilku różnych materiałów osiągających maksimum ZT w trochę innych temperaturach^[7].

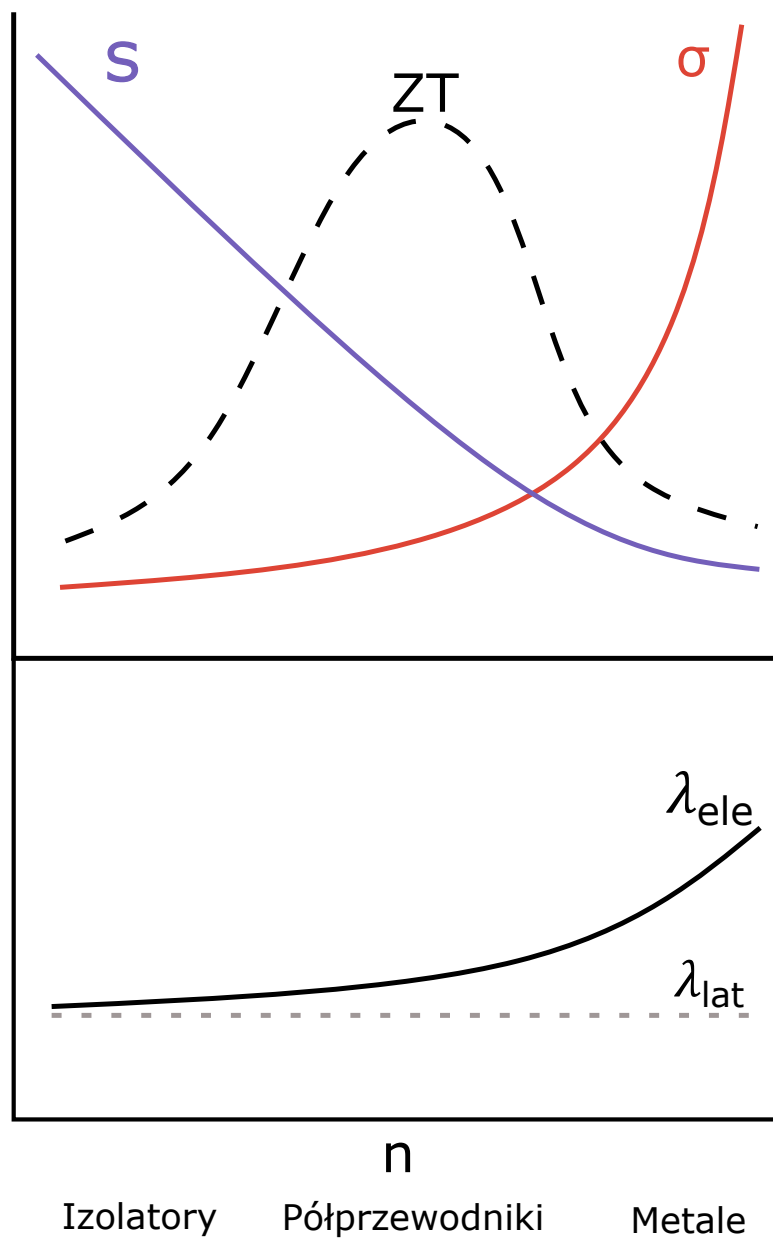
Generalnie, zgodnie z równaniem 1.7, dobry materiał termoelektryczny odznacza się wysokim współczynnikiem Seebecka oraz przewodnictwem elektrycznym, przy równocześnie niskim przewodnictwie cieplnym. Wysoki współczynnik Seebecka gwarantuje duże napięcie termoelektryczne, dobre przewodnictwo elektryczne minimalizuje wydzielane ciepło Joule’a-Lenza, a niskie przewodnictwo cieplne pozwala utrzymać gradient temperatury pomiędzy okładkami generatora termoelektrycznego. Jednakże optymalizacja tych parametrów nie jest prosta - prawo Wiedemanna-Franza^[8, 9] głosi, że składowa elektronowa przewodnictwa cieplnego jest proporcjonalna do przewodnictwa elektrycznego. Dodatkowo relacja Pisarenki^[10] ogranicza jednoczesny wzrost współczynnika Seebecka i przewodnictwa elektrycznego. Zależności te przedstawiają równania:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (1.10)$$

$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (1.11)$$

$$\lambda = \lambda_{lat} + \lambda_{ele} = \lambda_{lat} + L\sigma T \quad (1.12)$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmanna, h stałą Plancka, m^* masą efektywną, n koncentracją nośników ładunku, e ładunkiem elementarnym elektronu, μ ruchliwością nośników ładunku, τ czasem relaksacji, natomiast L to liczba Lorentza.



Rysunek 1.2: Schematyczne przedstawienie zmiany współczynnika Seebecka S , przewodnictwa elektrycznego σ , dobroci termoelektrycznej ZT oraz składowych elektronowej λ_{ele} i sieciowej λ_{lat} przewodnictwa cieplnego w zależności od koncentracji nośników n . Maksimum ZT przypada na koncentrację nośników występującą w domieszkowanych półprzewodnikach (rzędu $10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)^[1]

1.1.1 Parametry wpływające na ZT

Koncentracja nośników ładunku wpływa na składową elektronową przewodnictwa cieplnego, przewodnictwo elektryczne oraz współczynnik Seebecka. Pomiar efektu Halla pozwala na określenie koncentracji nośników, ich ruchliwości oraz rodzaju, zarówno w przewodnikach typu n oraz p ^[11]. Koncentracja nośników ładunku w materiałach termoelektrycznych jest proporcjonalna do temperatury, oraz może również być optymalizowana poprzez domieszkowanie lub tworzenie stopów^[12]. Ruchliwość nośników ładunku również jest kluczowa i wpływa na przewodnictwo elektryczne (zgodnie z równaniem 1.11). Ruchliwość może być optymalizowana poprzez domieszkowanie, tworzenie stopów, granice ziaren, wtrącenia, dodatek drugiej fazy oraz gęstość materiału^[12, 13, 14, 15, 16].

Dobry materiał termoelektryczny powinien posiadać wysoki **współczynnik Seebecka** ($>200 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$). Współczynnik Seebecka zależy od temperatury, koncentracji nośników ładunku, elektronowej struktury pasmowej, składu chemicznego i struktury krystalicznej^[17, 18, 19, 20, 21]. Pomiar współczynnika Seebecka powinien spełniać kilka kryteriów: temperatura oraz napięcie powinno być mierzone jednocześnie gdy układ jest w stanie stacjonarnym; odpowiedź napięcia na gradient temperatury powinna być liniowa; pomiar temperatury oraz napięcie powinien być przeprowadzany w tym samym punkcie^[22, 23, 24, 25].

Masa efektywna (m^*) odzwierciedla krzywiznę pasma oraz może być optymalizowana poprzez domieszkowanie^[26]. Właściwości elektronowe i transportowe materiałów termoelektrycznych mogą być szacowane na podstawie modelu parabolicznego pasma^[27]. W wysoce zdomieszkowanych półprzewodnikach, dla danej koncentracji nośników i temperatury, termosila rośnie wraz z masą efektywną (jak zostało przedstawione w równaniu 1.10 wynikającym z przybliżenia stałego czasu rozpraszania^[26] (ang. *Constant Scattering Time Approximation*)).

Przewodnictwo elektryczne zależy od ruchliwości i koncentracji nośników ładunku, zgodnie z równaniem 1.11. Ruchliwość jest odwrotnie proporcjonalna do masy efektywnej, i pomimo zwiększenia współczynnika Seebecka czasem obniżenie m^* (by zwiększyć ruchliwość nośników) jest bardziej korzystne dla ZT ^[26]. Jak wspomiano wcześniej, ruchliwość nośników zależy także od ich rozpraszania w materiale. Amplituda drgań sieci krystalicznej zwiększa się wraz z temperaturą, co obniża przewodnictwo elektryczne. Chociaż rozpraszanie na wtrąceniach wykazuje odwrotną zależność (zmniejsza się wraz z temperaturą)^[28], to ogólnie wzrost temperatury oznacza spadek przewodnictwa elektrycznego dla półprzewodników. Poza temperaturą, takie parametry jak rozmiar ziarna, gęstość materiału, parametr komórki elementarnej, domieszkowanie i wtrącenia wpływają na przewodnictwo elektryczne^[28, 29, 30, 31].

Przewodnictwo cieplne, jak zostało przedstawione w równaniu 1.12, posiada składową sieciową oraz elektronową. Przewodnictwo cieplne materiału jest zależne od zachowania się fononów, a co za tym idzie drgań sieci krystalicznej. Składowa sieciowa przewodnictwa cieplnego zależy od struktury krystalicznej, parametrów komórki elementarnej, gęstości materiału czy anharmoniczności drgań sieci krystalicznej, zgodnie z równaniem^[14]:

$$\lambda_{lat} = \frac{k_B^3}{h^3} \frac{a^4 \rho \theta_D^3}{\gamma^2 T} \quad (1.13)$$

gdzie k_B to stała Boltzmannna, h to stała Plancka, a parametr komórki elementarnej, ρ gęstość materiału, θ_D temperatura Debye'a, a γ parametr Grüneisena dla fononów akustycznych (mierzy on anharmoniczność drgań sieci krystalicznej). Techniki konsolidacji materiałów proszkowych w procesie spiekania, takie jak

SPS (ang. *Spark Plasma Sintering*) lub HP (ang. *High Pressure*), również mają wpływ na przewodnictwo cieplne, jako że zależy ono od gęstości (równanie 1.13) i mikrostruktury materiału. Przykładowo materiały otrzymane przy pomocy SPS mają większą gęstość niż w przypadku użycia HP. Dodatkowo materiały z mniejszym rozmiarem ziarna posiadają mniejsze przewodnictwo cieplne z uwagi na mechanizm rozpraszania fononów na granicach ziaren^[30]. Stąd obróbka cieplna (czas i temperatura wygrzewania) wpływająca na rozrost ziaren musi być odpowiednio kontrolowana. W przypadku stopów, skład chemiczny również ma wpływ na przewodnictwo cieplne z uwagi na zmianę parametrów komórki elementarnej, przykładowo dla stopu $Ti_x(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{1-x}$, w zakresie $0 \leq x \leq 0.5$ parametr komórki elementarnej zmienia się od 6.1 do 6.025 Å, a składowa sieciowa przewodnictwa cieplnego od 2.5 do 2.28 W·m⁻¹·K⁻¹^[32].

1.1.2 Strategie optymalizacji ZT

Istnieje wiele strategii zwiększania ZT, przy czym zazwyczaj korzysta się z kilku równocześnie. Zmniejszenie przewodnictwa cieplnego, zwłaszcza składowej sieciowej (która jest parametrem niezależnym, tj. zmiana innych parametrów takich jak S , σ , λ_{ele} nie wpływa na λ_{lat}) jest jedną ze strategii. λ_{lat} można opisać teoretycznym równaniem^[33]:

$$\lambda_{lat} = \frac{1}{3}C_v V_g l = \frac{1}{3}C_v V_g^2 \tau \quad (1.14)$$

gdzie C_v to pojemność cieplna w stałej objętości, V_g to prędkość grupowa wibracji fononów, l to średnia droga swobodna zaś τ oznacza czas relaksacji fononów.

Defekty punktowe są w stanie efektywnie rozpraszać fonony o krótkich długościach fali, zaś nanostruktury (np. wtarcenia innej fazy) lub dyslokacje, te o średnich długościach. W materiałach polikrystalicznych, granice ziaren lub faz mogą efektywnie rozpraszają fonony o większych długościach fali, gdzie rozpraszanie jest odwrotnie proporcjonalne do rozmiaru ziarna^[34, 35, 36].

Jednakże często badania zaczynają się od poszukiwania materiału o naturalnie niskim przewodnictwie cieplnym^[33]. Zazwyczaj materiały takie odznaczają się słabymi wiązaniami chemicznymi i silną anharmonicznością, jony materiału zachowują się jak ciecz, charakteryzuje je wysoka masa cząsteczkowa związku czy też skomplikowana struktura krystaliczna.

Niektóre związki kobaltu^[37] mają budowę warstwową oraz niską symetrię, co także prowadzi do obniżenia przewodnictwa cieplnego^[38, 39]. W wysokich temperaturach, jony miedzi w strukturach chalcogenków^[40, 41] (Cu_2S , Cu_2Se) mogą migrować na dalekie odległości, zachowując się prawie jak ciecz zamknięta w podsieci anionowej. W takich materiałach deformacja struktury krystalicznej oraz pojawienie się znacznych asymetrii prowadzi do wystąpienia anharmoniczności i rozpraszania modów fononowych, bez większego wpływu na ruchliwość elektronów. Klatraty^[42, 43, 44] to materiały charakteryzujące się występowaniem struktur przypominających klatki, do których można wprowadzić obce atomy wykazujące tzw. rattling (ang. *rattle* – grzechotać), tj. charakterystyczne drgania atomów rozpraszające fonony.

Składowa sieciowa przewodnictwa cieplnego jest proporcjonalna do prędkości rozchodzenia się fali dźwiękowej w materiale, ta zaś jest odwrotnie proporcjonalna do siły wiązania. Jest to naturalną konsekwencją tego, że atomy takie mają więcej miejsca na drgania wokół pozycji równowagowej, a chmura elektronowa

jest bardziej rozmyta. Przykładem może być SnSe, o silnej anizotropii długości/siły wiązań - monokryształ SnSe^[45] uzyskał przewodnictwo cieplne w kierunku a równe $0.23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ w 973 K. Anharmoniczność lub obniżona symetria wiązań chemicznych bądź równowagowych pozycji atomowych również może wpłynąć na przewodnictwo cieplne. Efekt ten jest związany z zaburzonym przenoszeniem fononów, których droga może ulec odchyleniu. Struktura materiałów z wolnymi parami elektronowymi wykazuje zazwyczaj nierównomierny rozkład chmury elektronowej. Związki antymonu są dobrym przykładem, gdzie dwa wolne elektrony na 5s często zaburzają przenoszenie fononów, skutkując niższym przewodnictwem cieplnym (przykładowo AgSbSe₂)^[46]. Podobnie związki bizmutu wykazują ten sam efekt (np. BiCuSeO)^[47].

Pojemność cieplna C_v ma duże znaczenie dla przewodnictwa cieplnego. Według modelu Debye'a^[48], za przewodnictwo cieplne głównie odpowiada gałąź akustyczna pasma fononowego, której częstość drgań (a zarazem energia) zależy od masy ($\sim m^{-1/2}$). Stąd im więcej cięższych atomów w komórce elementarnej, tym materiał powinien wykazywać niższe przewodnictwo cieplne. Yb₁₄MnSb₁₁, które osiąga masę cząsteczkową 3783 g/mol może być przykładem takiego materiału^[49]. Często wysoka masa cząsteczkowa jest powiązana ze skomplikowaną strukturą krystaliczną, która dodatkowo zmniejsza prędkość grupową gałęzi akustycznej fononów. Ag₉TlTe₅ posiada 298 atomów w komórce elementarnej oraz z uwagi na słabe wiązania chemiczne - niskie moduły odkształcalności (liniowej i postaciowej). To przekłada się na przewodnictwo cieplne rzędu $0.25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[50].

W pracy Cahilla, Watsona i Pohla^[51] przedstawiony został model przewodnictwa cieplnego, który łączył model Einsteina oraz Debye'a. Model Einsteina zakłada, że transport ciepła w kryształach odbywa się na zasadzie losowych interakcji pomiędzy sąsiadującymi atomami, gdzie oscylacje atomów są sinusoidalne, ale posiadają losową fazę. Dodając do tego model drgań sieci pożyczony od Debye'a, Cahill i in. uzyskali równanie:

$$\Lambda_{min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} \sum_i v_i \left(\frac{T}{\Theta_i}\right)^2 \int_0^{\Theta_i/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.15)$$

gdzie v_i to prędkość dźwięku, Θ_i to częstotliwość odcięcia dla każdej polaryzacji ($\Theta_i = v_i(\hbar/k_B)(6\pi^2 n)^{1/3}$), a n to gęstość atomów.

Powyższe równanie opisuje tzw. *minimalne przewodnictwo cieplne* (koncept zaproponowany przez Slacka^[52]), które oznacza teoretyczny limit przewodnictwa cieplnego dla ciał szklanych. Warto wspomnieć, że dane eksperymentalne dla szkieł (np. α -SiO₂) pokrywały się z teoretycznymi obliczeniami na podstawie tego modelu. Cahill i in. badali przewodnictwo cieplne w bardzo nieuporządkowanych kryształach. Wiele z nich, wraz ze wzrostem nieuporządkowania zbliżało się do teoretycznego limitu Λ_{min} , co zostało nazwane szklopodobnym przewodnictwem cieplnym (ang. *glasslike thermal conductivity*).

Proste jednoatomowe podstawienia, np. dla KCl_{1-x}Br_x, KBr_{1-x}I_x lub stopu Si-Ge nie są w stanie wytworzyć w materiale wystarczającego nieporządku by przewodnictwo cieplne zbliżyło się do Λ_{min} . Układ (KBr)_{1-x}(KCN)_x ($0.19 < x < 0.41$), gdzie molekula CN⁻ zastępuje jon Br⁻ jest przykładem w którym osiągnięto szklopodobne przewodnictwo. Podobnie udało się uzyskać ten efekt dla (NaCl)_{1-x}(NaCN)_x. Dużo materiałów o strukturze fluorytu pozwala na znaczną liczbę podstawień atomami o różnym ładunku (co prowadzi do pojawienia się wakancji lub defektów międzywęzłowych), również skutkując otrzymaniem przewodnictwa cieplnego zbliżającego się do Λ_{min} . Przykładami mogą być Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2} (gdzie dwa jony

Y^{3+} podstawiają dwa jony Zr^{4+} , zostawiając jedną wakancję po tlenie) oraz $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ (gdzie każde podstawienie Ba^{2+} przez La^{3+} dodaje jeden międzywęzłowy fluor).

Rodzina skalení również dobrze demonstruje nieporządek i wynikające z niego niskie przewodnictwo cieplne. W tych glinokrzemianach trójwartościowy atom glinu podstawia czterowartościowy atom krzemu w SiO_4 , zaś neutralność ładunku zapewniają jony K, Na, Ca i Ba w pozycjach międzywęzłowych. Albit, anortyt i ortoklaz tworzą roztwór stały dla dowolnej ich zawartości. Rozkład kationów w pozycjach międzywęzłowych jest odpowiedzialny za lokalne zniekształcenia szkieletu glinokrzemianowego, co prowadzi do średniej drogi swobodnej fononów porównywalnej do odległości międzyatomowych, skutkując ekstremalnie niskim przewodnictwem cieplnym.

Kolejną strategią jest inżynieria pasm energetycznych poprzez domieszkowanie^[33]. Jest to powszechna strategia dzięki której można zoptymalizować ilość nośników ładunku oraz ich ruchliwość – zwiększając przewodnictwo elektryczne. Domieszkowanie oczywiście modyfikuje strukturę oraz wprowadza do niej defekty co często silnie zmienia właściwości materiału.

Chociaż zgodnie z równaniem 1.10 współczynnik Seebecka jest odwrotnie proporcjonalny do koncentracji nośników, zwiększanie n prowadzi do degeneracji pasm i zwiększania masy efektywnej m^* , zgodnie z wyrażeniem na koncentrację nośników ładunku Halla^[53]:

$$n_H = \frac{1}{eR_H} = A^{-1} \frac{N_v (2m_b^* k_B T)^{3/2}}{3\pi^2 h^3} F_0^{3/2} \quad (1.16)$$

gdzie N_v jest degeneracją pasm, a F_0 to całka Fermiego-Diraca. Z tego powodu często zwiększa się koncentrację nośników w celu zoptymalizowania ZT ^[54, 55, 13].

W materiałach z grup PbTe oraz PbSe niektóre domieszki zniekształcają strukturę pasmową poprzez wprowadzenie do niej stanów rezonujących, co zwiększa współczynnik Seebecka bez wpływu na przewodnictwo elektryczne (zaobserwowano to między innymi dla układów Tl:PbTe, Cr:PbTe oraz Al:PbSe)^[56, 57, 58]. Wprowadzenie do materiału sferycznie symetrycznych nanocząstek typu *core-shell* o zoptymalizowanej masie efektywnej pozwoliło na uzyskanie tzw. efektu *anty-rezonansowego*^[59]. Autorzy nazwali tę strategię *niewidzialnymi częstkami*, z uwagi na występowanie ostrego spadku w zależności przekroju poprzecznego rozpraszania elektronów od energii, gdzie ostry spadek występuje w okolicy poziomu Fermiego. Pozwoliło to na uzyskanie domieszkowanego materiału, w którym nośniki ładunku w paśmie przewodnictwa praktycznie nie odczuwają wpływu domieszki, zaś współczynnik Seebecka oraz przewodnictwo elektryczne wzrosło. Dodatkowo z uwagi na niedopasowanie gałęzi akustycznej pasma fononowego nanocząstek do materiału matrycy, autorzy sugerowali obniżenie przewodnictwa cieplnego.

Ruchliwość nośników ładunku jest istotna dla uzyskania optymalnego przewodnictwa elektrycznego. Jest ona odwrotnie proporcjonalna do masy efektywnej ($\mu = e\tau/m^*$), i chociaż współczynnik Seebecka jest proporcjonalny do m^* , często poprawną strategią jest utrzymanie niskiej masy efektywnej materiału^[26]. Zazwyczaj ruchliwość nośników ładunku jest większa gdy różnica elektrojemności pomiędzy pierwiastkami występującymi w związku jest mniejsza. Zwiększenie ruchliwości również może być skutkiem wprowadzenia domieszek w pozycje międzywęzłowe (np. PbTe domieszkowane CuTe^[60]). Ciekawym rozwiązaniem prowadzącym do zwiększenia ruchliwości nośników jest także domieszkowanie modulacyjne (ang. *modulation doping*)^[61, 62, 63]. Polega ono na stworzeniu dwufazowego materiału złożonego z fazy czystej,

bez domieszek oraz wysoce zdomieszkowanej lub o znacznie wyższej koncentracji nośników ładunku. Faza o wysokiej koncentracji nośników ładunku działa jako donor dla fazy niedomieszkowanej, która zaś odznacza się wysoką mobilnością nośników. Przykładem fazy czystej i wysoce zdomieszkowanej jest chociażby układ $\text{BiCuSeO} - \text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{CuSeO}$ ^[63], ale może to być też na przykład układ FeSb_2 z nanocząstkami miedzi^[62]. Poziom Fermiego fazy niedomieszkowanej jest zazwyczaj w połowie przerwy energetycznej, jednakże dla fazy domieszkowanej znajduje się głęboko w paśmie walencyjnym (w przypadku materiału typu p) lub przewodnictwa (w przypadku materiału typu n). Z uwagi na różnicę energii pomiędzy fazami, nośniki ładunku przepływają z fazy domieszkowanej do czystej, znacznie zwiększając ruchliwość nośników.

Strategią również związaną z pasmami energetycznymi jest lokalne zwiększenie gęstości stanów $g(E)$ w wąskim obrębie energii w pobliżu E_F , które według teorii Mahana i Sofo^[64], zwiększa współczynnik Seebecka (co zostało również zaobserwowane eksperymentalnie)^[65]. Taka sytuacja może na przykład nastąpić gdy pasmo walencyjne i przewodnictwa rezonuje z poziomem energetycznym pochodzącym od obcego atomu^[13, 66]. Efekt wpływu lokalnego zwiększenia gęstości stanów na współczynnik Seebecka jest opisane przez formułę Motta^[56]:

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{q} k_B T \left\{ \frac{d[\ln(\sigma(E))]}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad (1.17)$$

co oznacza, że współczynnik Seebecka zależy od pochodnej przewodnictwa elektrycznego $\sigma(E) = n(E)q\mu(E)$ w poziomie Fermiego E_F , gdzie $n(E) = g(E)f(E)$, a $f(E)$ to funkcja Fermiego. Równanie to pokazuje, że są dwie możliwości zwiększenia S - poprzez zwiększenie zależności od energii $\mu(E)$ (choćby na skutek jakiegoś mechanizmu rozpraszania, które silnie zależy od energii nośników ładunku), lub poprzez zwiększenie zależności od energii $n(E)$, na przykład przez lokalne zwiększenie gęstości stanów elektronowych $g(E)$ ^[64].

W praktyce oznacza to szansę na znaczne zwiększenie współczynnika Seebecka w przypadku: pasm silnie zdegenerowanych, w jakichś sposób zniekształconych przez domieszkowanie, ze zwiększoną ilością stanów rezonujących czy z hybrydyzacją przerwy energetycznej. Zwłaszcza silna degeneracja pasm N_v , jest istotna gdyż pozwala na uzyskanie wyższych mas efektywnych m_{DOS}^* bez znacznego wpływu na ruchliwość nośników ładunku. N_v jest powiązane z symetrią struktury – aktualnie dobre materiały termoelektryczne posiadają wysoką symetrię i związaną z nią wyższą degenerację^[67]. W przypadku struktur z wysoką symetrią, wysoka degeneracja zazwyczaj występuje w punkcie o niskiej symetrii w sieci odwrotnej, z uwagi na występowanie wielu ekwiwalentnych operacji symetrii. Struktury pasmowe materiałów z budową warstwową również często wykazują nagromadzenie pasm w pobliżu poziomu Fermiego^[68]; modyfikacja struktury pasmowej za pomocą domieszkowania lub temperatury także pozwala na uzyskanie degeneracji^[69]. Li i in.^[70] stopniowo obniżali symetrię GeTe z regularnej do trygonalnej poprzez domieszkowanie Pb i Bi, co pozwoliło na nałożenie się dwóch pasm. Dodatkowo celowe nakładanie na siebie różnych pasm (np. lekkiego i ciężkiego pasma w paśmie przewodnictwa), chociażby poprzez tworzenie roztworów stałych o określonym składzie^[71], jest sposobem na zwiększenie N_v , a przez to m_{DOS}^* oraz S .

1.1.3 Strategie zwiększania wydajności materiałów termoelektrycznych

W jednorodnych ciałach stałych, wzrost współczynnika Seebecka może być przypisany tzw. efektowi *filtrowania energii*^[72]. Podstawę tego efektu stanowi fakt, że wkłady do współczynnika Seebecka od nośników ładunku o energii większej i mniejszej od energii Fermi'ego odejmują się od siebie, efektywnie się anulując. Do uzyskania wysokiego współczynnika Seebecka potrzebna jest asymetria $g(E)\tau(E)$, co wyjaśnia dlaczego metale pomimo wysokiego przewodnictwa elektrycznego posiadają niski S (zarówno $g(E)$ jak i $\tau(E)$ jest bardzo płaskie w okolicy E_F). Na granicach międzyziarnowych nośniki ładunku napotykać barierę potencjału, działającą niczym taki właśnie *filter*, który zwiększa asymetrię $g(E)\tau(E)$. Dodatkowo nośniki ładunku które pokonają taką barierę energii wykazują oczywiście wyższą energię (w porównaniu do nośników, które zatrzymują się na niej), co prowadzi do uzyskania wyższego współczynnika Seebecka^[72].

W złożonych materiałach termoelektrycznych, dodatek pierwiastków stopowych może wpływać na wydajność materiałów termoelektrycznych inaczej niż domieszkowanie. Pierwiastki stopowe mogą zwiększać człon σS^2 (tzw. *power factor*) oraz jednocześnie obniżać przewodnictwo cieplne. Taki efekt może być głównie obserwowany w wielu fazach pół-Heuslera, skutterudytach oraz klatratkach. Zwłaszcza w przypadku skutterudytów istotny jest koncept PGEC Slacka^[73] (ang. *phonon glass and electron crystal*), w którym ciężki atom "gościa" w matrycy "gospodarza" wykazuje silne drgania, które rozpraszają fonony, jednocześnie będąc ścieżką przewodzącą dla elektronów^[74, 75, 76]. W fazach pół-Heuslera pierwiastki stopowe mogą wprowadzić do struktury lokalny nieporządek poprzez fluktuacje atomowe lub efekt pola naprężenia (ang. *strain field effect*), obniżając przewodnictwo cieplne^[77, 78].

Nanostruktury mogą być efektywnym sposobem na obniżenie przewodnictwa cieplnego z uwagi na wprowadzenie niejednorodności nanodispersji. Kwantowe uwięzienie (ang. *quantum confinement*) oraz efekt filtrowania energii stają się tym bardziej istotne gdy rozmiar układu obniża się, a skala struktur jest porównywalna do średniej drogi swobodnej elektronu lub jego długości fali^[79, 80, 81]. Efekty te zwiększają współczynnik Seebecka, a rozpraszanie fononów na nanostrukturach obniża przewodnictwo cieplne^[82, 83]. To podejście okazało się być trafne dla supersieci (ang. *superlattice*), nanodrutów, kropek kwantowych i układów cienkowarstwowych^[84, 85, 86]. W przypadku materiałów takich jak PbTe, LAST ($\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$) oraz LASTT ($\text{AgPb}_m\text{Sn}_n\text{SbTe}_{2+m+n}$) efekty nanoskali mogą być kontrolowane poprzez obniżenie rozmiaru ziarna do nanometrów lub użycie nanocząstek. Obecność wielu granic międzyziarnowych lub granic między matrycą a nanocząstką jest kluczowa do obniżenia przewodnictwa cieplnego^[87, 88, 89, 90]. Zhou i in.^[87] badali efekt wyżarzania na właściwości termoelektryczne. Ich wyniki sugerują, że wyżarzanie zwiększa nanoskopowe niejednorodności w obrębie ziaren, co przekłada się na zwiększone rozpraszanie fononów i zmniejszone przewodnictwo cieplne w porównaniu do niewyżarzanej próbki (zwiększając ZT o 50% po 30 dniach wyżarzania w 300 K).

Nanokompozyty oraz nanocząstki drugiej fazy, które wpływają na rozpraszanie fononów oraz właściwości transportowe również są efektywnym sposobem na poprawienie wydajności materiałów termoelektrycznych. Murai i Kita^[91] rozproszyli nanocząstki drugiej fazy w matrycy materiału termoelektrycznego co przyczyniło się do zwiększenia średniej drogi swobodnej dla nośników ładunku oraz zmniejszenia dla fononów. Sahoo i in.^[92] stworzyli układ z kropkami kwantowymi będącymi fazą Heuslera w matrycy materiału typu p pół-Heuslera ($\text{Ti}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{CoSb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$), co drastycznie obniżyło gęstość dziur elektronowych. Autorzy

tłumaczyli to utworzeniem heterozłącza z różnicą energii na granicy fazowej. Ta różnica energii działała jak bariera potencjału, efektem czego było uwięzienie dziur o niskich energiach, znacząco zwiększając ruchliwość i masę efektywną dziur. Chen i in.^[93] badali nanokompozyt na bazie fazy pół-Heuslera ZrNiSn stanowiącej matrycę z rozproszonymi nanocząstkami ZrO₂. Ich wyniki również potwierdziły znaczne obniżenie przewodnictwa cieplnego wskutek rozpraszania fononów, co przyczyniło się do zwiększania ZT .

Nanokompozyty mogą być otrzymane przy użyciu rozkładu spinodalnego^[94]. W tym procesie oba składki w układzie faz mają ten sam typ sieci, oraz pozwala on na uzyskanie materiału o fluktuacjach składu chemicznego w nanoskali. Gwałtowne studzenie materiału sprawia, że zarodki drugiej fazy nie mają czasu na wzrost i osiągają rozmiary nanometryczne. Wyżarzanie materiału może pozwolić na uzyskanie lepszej krystaliczności i właściwości termoelektrycznych.

Wydajność materiałów termoelektrycznych jest silnie uzależniona od struktury krystalicznej, mikrostruktury, zagęszczenia materiału oraz orientacji i rozmiaru ziaren.

Przykładem wpływu struktury krystalicznej może być Cu₂Se^[95, 96]. W tym materiale, niskotemperaturowa faza α krystalizuje w strukturze jednoskośnej, która jest stabilna do 127 °C. W wyższych temperaturach stabilna jest faza β , o regularnej, ściennie-centrowanej strukturze. Przewodnictwo cieplne Cu₂Se gwałtownie zmienia się po przemianie fazowej z 0.86 W·m⁻¹·K⁻¹ dla fazy α do 1.05 W·m⁻¹·K⁻¹ dla fazy β . Jeszcze większa różnica pojawia się dla składu Cu_{1.98}Se^[96].

Optymalizacja mikrostruktury materiału jest kluczowa dla otrzymania dobrego materiału termoelektrycznego. Materiały o ziarnach nanometrycznych posiadają względnie niższą składową sieciową przewodnictwa cieplnego oraz wyższe ZT . Jest to związane ze względnie dłuższą średnią drogą swobodną dla nośników ładunku, a krótszą dla fononów. Mogą być one obliczone przy pomocy równań:

$$l_c = \frac{\mu m^* \nu}{e} \quad (1.18)$$

$$l_p = \frac{3\lambda_{lat}}{C_p \nu_a} \quad (1.19)$$

gdzie l_c to średnia droga swobodna dla nośników ładunku, l_p to średnia droga swobodna dla fononów, μ to ruchliwość nośników, m^* to masa efektywna, ν to prędkość nośników, e ładunek elektronu, λ_{lat} to składowa sieciowa przewodnictwa cieplnego, C_p to pojemność cieplna w stałym ciśnieniu, a ν_a to prędkość rozchodzenia się dźwięku w materiale.

Nanometryczne niejednorodności, takie jak zwiększona ilość granic międzyziarnowych, mogą poprawić właściwości termoelektryczne takich materiałów jak SiGe czy BiSeTe^[97, 98], z uwagi na niższe przewodnictwo cieplne.

Orientacja ziaren znacząco wpływa na właściwości transportowe, jeżeli posiadają one preferencyjne ułożenie wynikające z tekstury. Sui i in.^[99] otrzymali Bi_{0.875}Ba_{0.125}CuSeO w procesie kucia na gorąco, który posiadał znacząco teksturę. Ruchliwość nośników ładunku w kierunku prostopadłym do tłoczenia została znacząco zwiększona, co przełożyło się na zwiększenie ZT o prawie 30%. Shi i in.^[100] badali wysoce stekstrowany (Ca_{0.87}La_{0.03}Ag_{0.1})₃Co₄O₉ otrzymany przez odlewanie taśmy, a następnie kontrolowane spiekanie. Z uwagi na znaczną orientację ziaren, power factor w kierunku równoległym do kierunku odlewania taśmy był trzykrotnie większy niż w kierunku prostopadłym.

Zmniejszenie rozmiaru ziarna sprawia, że gęstość granic międzyziarnowych wzrasta co efektywnie zwiększa rozpraszanie fononów, tym samym obniżając przewodnictwo cieplne^[101]. Heremans i in.^[102] badali efekt zmiany rozmiaru ziarna na współczynnik Seebecka. Autorzy w swoim patencie twierdzą, że pożądana wielkość ziaren d może być ustalona przy użyciu prostej zależności obliczonej dla objętości materiału:

$$\frac{l_c}{2} < d < 5l_c \quad (1.20)$$

gdzie l_c to średnia droga swobodna nośników ładunku “ograniczona przez fonony”. Autorzy twierdzą, że gdy rozmiar ziarna zawiera się w tym zakresie, zależność rozpraszania od energii ulega zmianie, co skutkuje znaczną poprawą współczynnika Seebecka.

1.1.4 Główne grupy materiałów termoelektrycznych

W dziedzinie materiałów termoelektrycznych istnieje wiele różnych grup, które osiągają podobne wartości parametru ZT w różnych temperaturach, od temperatury pokojowej do 1000 °C.

Skutterudyt to arsenek kobaltu (CoAs_3), którego komórka elementarna posiada układ regularny oraz 32 atomy^[103]. Skutterudyt posiada zniekształconą strukturę typu AB_3 perowskitu (gdzie $\text{A}=\text{Co}$, Rh , Ir ; $\text{B}=\text{P}$, As , Sb), tj. oktaedru z pustą przestrzenią w środku, która jest wystarczająco duża by pomieścić większe atomy metali. Atomy wypełniające skutterudyty mogą działać zarówno jako donor i akceptor elektronów, zmieniając koncentrację nośników ładunku. Dodatkowo działają jako centra rozpraszające fonony. Zwłaszcza mniejsze i cięższe atomy znacznie zniekształcają lokalnie strukturę skutterudyty, obniżając przewodnictwo cieplne^[103, 104]. Faza δ CoSb_3 , stabilna do 874 °C, jest półprzewodnikiem ze skośną przerwą elektronową 0.57 eV. Zmieniając proporcje Co oraz Sb w CoSb_3 można uzyskać półprzewodnik typu n lub p . Właściwości CoSb_3 można zmieniać m.in. przez podstawienia $\text{Co} - \text{Fe}$ lub $\text{Co} - \text{Ni}$, oraz $\text{Sb} - \text{Sn}$ lub $\text{Sb} - \text{Te}$ ^[75, 76].

Czysty CoSb_3 posiada power factor $6.5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ oraz wysokie przewodnictwo cieplne $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (27 °C), co przekłada się na niską wartość $ZT \approx 0.1$ (323 °C)^[105]. Domieszkowanie Yb ^[106] pozwala na uzyskanie $ZT \approx 1.0$ (327 °C). Obniżenie rozmiaru ziarna lub wprowadzenie nanostruktur pozwala na dalszą poprawę właściwości CoSb_3 ; spiekanie SPS z nanoproszku otrzymanego w syntezie hydrotermalnej pozwoliło na uzyskanie przewodnictwa cieplnego $1.61 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[106, 107]. Skutterudyty spełniają też założenia konceptu PGEC Slacka – periodyczna struktura klatek pozwala elektronom na swobodny ruch niczym w idealnym kryształ, zaś ciężkie, słabo związane atomy wypełniające puste przestrzenie klatek rozpraszają fonony. Wprowadzenie różnych rodzajów atomów do klatek skutterudyty jest jeszcze bardziej efektywne; $\text{Ba}_{0.08}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{0.05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ otrzymane przy użyciu SPS uzyskało $ZT \approx 1.8$ (900 K)^[108].

Materiały termoelektryczne bazujące na tellurze, obejmujące głównie PbTe oraz Bi_2Te_3 , to kolejna duża i popularna grupa. Materiały z tej grupy posiadają niskie przewodnictwo cieplne ($2.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla PbTe oraz $1.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla Bi_2Te_3) oraz wysoki współczynnik Seebecka ($500 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ w temperaturze pokojowej).

PbTe jest od lat rozwijającym materiałem, który pracuje w średnim zakresie temperatur (327 – 527 °C). Krystalizuje on w układzie regularnym oraz z uwagi na wartość przerwy wzbronionej 0.32 eV, może być domieszkowany do półprzewodnika typu n oraz p (sama zmiana proporcji Pb do Te także pozwala na

zmianę typu przewodnictwa). Znanymi strategiami poprawy właściwości termoelektrycznych PbTe są: wprowadzenie nowych stanów elektronowych przez domieszkowanie^[109]; wprowadzenie stanów rezonujących do struktury pasmowej^[110]; wprowadzenie nanostruktur^[111]; optymalizacja mikrostruktury oraz ziaren i granic międzyziarnowych^[112]; wprowadzenie struktur hierarchicznych^[113]; zwiększanie degeneracji pasm poprzez zbieganie się pasm przewodnictwa^[114] czy tworzenie nanokompozytów^[115].

Bi_2Te_3 jest niskotemperaturowym materiałem termoelektrycznym (operuje do 227 °C), który krystalizuje w heksagonalnej, warstwowej strukturze połączonej wiązaniami van der Waalsa w osi c (pomiędzy warstwami) oraz wiązaniami kowalencyjnymi pomiędzy atomami Te i Bi^[116]. Bi_2Te_3 posiada wysoki współczynnik Seebecka ($\approx 220 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$), dobre przewodnictwo elektryczne ($\approx 400 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) oraz niskie przewodnictwo cieplne ($\approx 1.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). W temperaturze pokojowej przerwa wzbroniona osiąga wartość 0.13 eV.

Techniki wytwarzania i obróbki Bi_2Te_3 obejmują między innymi przedzenie ze stopu, SPS, metodę hydrotermalną z HP, mielenie kulowe do nanokrystalitów czy topienie strefowe^[117, 31, 97, 118]. Synteza stopu BiSbTe poprzez ściskanie na gorąco nanoproszków pozwoliła na uzyskanie $ZT = 1.4$ (100 °C)^[97]. Wprowadzenie do materiału nanostruktur obniżyło znacząco przewodnictwo cieplne bez dużego wpływu na przewodnictwo elektryczne, dzięki czemu otrzymano $ZT = 1.5$ (117 °C)^[118]. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ z wielkością ziaren 20 – 50 nm osiągnęło $ZT = 1.36$ (87 °C), głównie dzięki zmniejszeniu przewodnictwa cieplnego do $0.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[119]. Dodatek nanocząstek SiO_2 do $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.8}$ zwiększył ZT o 25% w porównaniu do materiału bez dodatku^[120], zaś dodatek 0.4% objętościowych SiC do $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ zwiększył ZT o 11% (do 1.33 w 100 °C)^[121]. Wprowadzenie gęstej sieci dyslokacji do $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sprawiło, że materiał posiadał bardzo niskie przewodnictwo cieplne ($0.65 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) przy minimalnie niższym przewodnictwie elektrycznym, efektywnie uzyskując $ZT = 1.86$ (47 °C)^[122].

Materiały termoelektryczne z grupy AgSbTe_2 mają zastosowanie w niskich i średnich temperaturach. Struktura AgSbTe_2 jest złożona; diagram fazowy Ag — Sb — Te to mieszanka metastabilnych faz $\text{AgSbTe}_2/\text{Sb}_2\text{Te}/\text{Ag}_2\text{Te}$ ^[123]. AgSbTe_2 krystalizuje w strukturze typu NaCl, jednakże dużo dokładniejszych informacji o strukturze, składzie czy rozmieszczeniu atomów jest trudne do uzyskania, między innymi z uwagi na bardzo podobne współczynniki rozpraszania^[123, 124, 125, 126]. Z drugiej strony, skomplikowana struktura tych materiałów pociąga za sobą duży stopień nieuporządkowania, co ogrywa rolę w ich niskim przewodnictwie cieplnym.

Reakcja pomiędzy AgSbTe_2 oraz PbTe prowadzi do otrzymania $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$, nazywanego także *LAST*. Zarówno AgSbTe_2 jak i PbTe posiadają tę samą strukturę, jednakże złożony diagram fazowy *LAST* wskazuje, że warunki otrzymywania i obróbki w znacznym stopniu determinują właściwości termoelektryczne. Nanometryczne wtarcenia innych faz w $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ wprowadzają dodatkowe granice do materiału. Zarówno Ag oraz Pb okupują pozycję Na w strukturze NaCl, zaś chalkogenki pozycję Cl. Rodzina $\text{Ag}_n\text{Pb}_m\text{M}_n\text{Te}_{m+2n}$ ($M = \text{Sb/Bi}$) posiada kilka porządkanych cech, takich jak: wysoka symetria, izotropowa morfologia, niskie przewodnictwo cieplne oraz możliwość kontroli koncentracji nośników ładunku^[124, 126, 127, 104, 90]. Obecność atomów Sb jest raczej bardziej preferowana niż Bi, z uwagi na niższe przewodnictwo cieplne^[127]. $ZT = 2.2$ (800 K) zostało otrzymane dla $\text{Ag}_2\text{Pb}_18\text{Sb}_2\text{Te}_{20}$ ^[128].

Rodzina materiałów termoelektrycznych o ogólnym wzorze $\text{AgPb}_m\text{Sn}_n\text{SbTe}_{2+m+n}$ (zwana także *LASTT*) została rozwinięta poprzez dodatek atomów Sn do *LAST*^[104]. W materiałach *LASTT* Sn zastępuje atomy Pb,

zmieniając stosunek Pb:Sn można sterować ich właściwościami transportowymi. *LASTT* również posiada strukturę typu NaCl, gdzie parametr komórki elementarnej zmniejsza się wraz z dodatkiem Sn^[90]. Powstał także materiał z tej grupy, który całkowicie wyeliminował ołów, osiągając $ZT = 0.99$ (427 °C) dla składu $\text{AgSn}_4\text{SbTe}_6$ ^[129].

Materiały z grupy Cu_2X ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) posiadają bardzo niskie przewodnictwo cieplne ($0.4 - 0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ w 1000 K^[95]) będące wynikiem *ciekło-podobnego* zachowania się jonów miedzi w wyższych temperaturach. Pozwoliło to osiągnąć $ZT = 1.9$ w bardzo wysokiej temperaturze 970 K^[130]. Te materiały posiadają statystyczne rozmieszczenie jonów miedzi, które zmienia się ze składem chemicznym i temperaturą^[131, 132]. Jony miedzi nie posiadają periodyczności długiego zasięgu oraz zachowują się jak lepka ciecz zamknięta w podsieci siarki/selenu (o czym świadczy poszerzanie pików na dyfraktogramie rentgenowskim oraz pojemność cieplna malejąca z temperaturą poniżej wartości $3R$)^[132, 133]. Analogicznie do PGEC, $\text{Cu}_2\text{S} / \text{Cu}_2\text{Se}$ zaczęto określać mianem PLEC (ang. *phonon liquid and electron crystal*)^[95]. Niestety jony miedzi w tych materiałach są zbyt mobilne, co w warunkach pracy prowadzi do degradacji materiału^[134, 135, 136]. Próby stabilizacji układu były podejmowane^[137, 138], jednakże wysoka wartość ZT przy jednoczesnej stabilności nie została jeszcze uzyskana.

Stopy Si-Ge tworzą fazy międzymetaliczne o regularnej strukturze diamentu (grupa przestrzenna $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$), zaś parametr komórki elementarnej zmienia się wraz ze składem chemicznym^[139]. Mają one potencjalne zastosowanie jako materiał termoelektryczny z uwagi na bardzo wysoki *power factor*, jednakże ich wadą jest wysokie przewodnictwo cieplne^[140]. Zwiększenie proporcji germanu do krzemu oraz zwiększenie gęstości granic międzyziarnowych rozpraszających fonony obniża przewodnictwo cieplne^[141]. Stop $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ który uzyskano poprzez mielenie kulowe proszków przez 72 godziny, a następnie prasowanie na gorąco pod wysokim ciśnieniem uzyskał rekordowo niską wartość przewodnictwa cieplnego ($0.93 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) oraz wysokie $ZT = 1.84$ ^[140]. Tak niska wartość przewodnictwa cieplnego wynikała z wytworzenia się gęstej sieci dyslokacji w proszku podczas mielenia, które następnie spięrzyły się podczas prasowania. Dla Si-Ge ważne jest opracowanie mikrostruktury, która rozprasza całe spektrum fononów – w skali atomowej poprzez różnicę w masach Si/Ge, oraz w skali nano i mezo poprzez wytworzenie mikrostruktury z dyslokacjami i granicami międzyziarnowymi/międzyfazowymi.

Fazy pół-Heuslera (ang. HH, *Half-Heusler*) to fazy międzymetaliczne, które posiadają regularną strukturę (grupa przestrzenna $\text{F}\bar{d}3\text{m}$) oraz wzór ogólny XYZ, gdzie X to metal przejściowy, szlachetny lub pierwiastek ziem rzadkich; Y to metal przejściowy lub szlachetny, a Z to metal lub półmetal^[77, 78]. Właściwości faz HH mogą być dobrze przewidywane na podstawie ilości elektronów walencyjnych, wartość przerwy wzbronionej może być zmieniana od wartości 0 do 4 eV przez modyfikację składu, a wakancje w strukturze HH prowadzą do utworzenia wąskich pasm, hybrydyzacji orbitalu *d* i właściwości półprzewodnikowych^[142]. Fazy HH charakteryzuje wysoki współczynnik Seebecka (do $300 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$) oraz przewodnictwo elektryczne ($\sim 10^3 - 10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) w temperaturze pokojowej, niestety także wysokie przewodnictwo cieplne ($\sim 10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[142]. Są one stabilne termicznie do $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, klasyfikując się jako wysokotemperaturowe materiały termoelektryczne^[143]. Przewodnictwo cieplne może być obniżone jeśli metal przejściowy w HH różni się masą od pozostałych atomów^[144, 145]. Jedną z wyższych otrzymanych wartości ZT było 1.5 (527 °C) dla stopu $\text{Ti}_{0.5}(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ otrzymanego poprzez topienie łukowe składników

stopu, a następnie mielenie kulowe i prasowanie na gorąco. Podstawienie Ti za (Zr, Hf) pozwoliło zredukować przewodnictwo cieplne do $3.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ oraz zwiększyć współczynnik Seebecka, zaś domieszka Sb zwiększyła przewodnictwo elektryczne^[146]. Nieregularne kształty nano- i mikrostruktur w topionym lutowo roztworze stałym $\text{Ti}_{0.37}\text{Zr}_{0.37}\text{Hf}_{0.26}\text{NiSn}$ sprawiły, że osiągnięto przewodnictwo cieplne $\approx 2.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, głównie za sprawą rozpraszanie fononów z uwagi na fluktuacje masy atomowej i efekt pola naprężeń^[147]. Makongo i in.^[148] badali wpływ ścieżki otrzymywania i warunków obróbki na właściwości termoelektryczne stopu $\text{HH Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.75}\text{NiSn}_{0.975}\text{Sb}_{0.025}$. Próbki otrzymane przez wysokotemperaturową reakcję w fazie stałej (ang. SS, *solid state synthesis*) były jednofazowe, zaś te otrzymane w wyniku syntezy mechanicznej (ang. MA, *mechanical alloying*) posiadały nanowtrącenia metaliczne. Nanowtrącenia znacznie zwiększały koncentrację nośników ładunku, obniżały współczynnik Seebecka oraz nieznacznie obniżały przewodnictwo cieplne. Wszystkie próbki otrzymane w wyniku SS posiadały jednakowe współczynniki Seebecka, niezależnie od procesu obróbki (SPS, HP). Synteza mechaniczna wprowadza do materiału dużą ilość defektów strukturalnych, które zwiększają rozpraszanie elektronów i fononów - obniżając ruchliwość nośników oraz w znacznym stopniu składową sieciową przewodnictwa cieplnego.

Klatraty to związki posiadające budowę klatkową oraz sieć typu *gość-gospodarz*. Atomy *gościa* lokujące się w klatkach są centrami rozpraszającymi fonony, co znacznie obniża przewodnictwo cieplne tych materiałów (zgodnie z oczekiwaniami, cięższe atomy silniej obniżają przewodnictwo cieplne)^[149, 150]. Najniższe wartości przewodnictwa cieplnego uzyskują klatraty ze szkieletem bazującym na Sn (poniżej $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), co pokazuje że nie tylko atomy *gościa* mają znaczenie^[150]. Materiały te mają skompikowaną strukturę oraz zazwyczaj więcej niż jedną fazę, a ich właściwości transportowe mogą być sterowane domieszkowaniem^[149, 151]. $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ otrzymany przy pomocy metody Czochralskiego uzyskał $ZT = 1.63$ (827 °C).

Aby materiały termoelektryczne mogły konkurować z innymi technologiami, np. opartymi o obieg Rankine'a, wymagane jest osiągnięcie wartości $ZT \geq 4.0$ ^[152]. Obieg Rankine'a jest odpowiednikiem obiegu Carnota dla procesów w których zachodzi parowanie i skraplanie, również może on służyć do ustalenia teoretycznej sprawności obiegu. Chociaż aktualny rekord wynosi $ZT = 3.5$ przy temperaturze 580 K (układ z kropkami kwantowymi PbSeTe/PbTe ^[153]), komercyjnie dostępne rozwiązania oferują maksymalnie wartości $ZT = 1.4$ przy temperaturze 373 K (w przypadku nanokrystalicznego BiSbTe ^[154]). Ponadto, należy zauważyć, że wartość ZT reprezentuje maksymalną wartość osiągniętą przez dany materiał, podczas gdy rzeczywiste materiały pracują w pewnym zakresie temperatur. Ostatecznie trzeba pamiętać, że generatory termoelektryczne wymagają zarówno półprzewodnika typu *n* oraz *p* - opracowanie materiału z wysokim ZT o danym typie przewodnictwa jest tylko połową sukcesu.

Większość strategii zwiększania ZT można zredukować do dwóch podejść. W przypadku materiałów o naturalnie niskim przewodnictwie cieplnym próbuje zwiększać się przewodnictwo elektryczne oraz współczynnik Seebecka, zaś materiały o wysokim współczynniku Seebecka i przewodnictwie elektrycznym zazwyczaj cierpią z powodu wyższego przewodnictwa cieplnego. Każda grupa materiałowa, z uwagi na charakterystyczne właściwości i budowę, wymaga indywidualnego podejścia do problemów z jakimi się zmagają. Dobór metody otrzymywania, optymalizacja obróbki i mikrostruktury, zmiana składu chemicznego, wprowadzanie defektów, wtrąceń, nano- i mezostruktur czy inżynieria struktury pasmowej są typowymi, popularnymi metodami podniesienia efektywności materiałów termoelektrycznych.

1.2 Tetraedryt

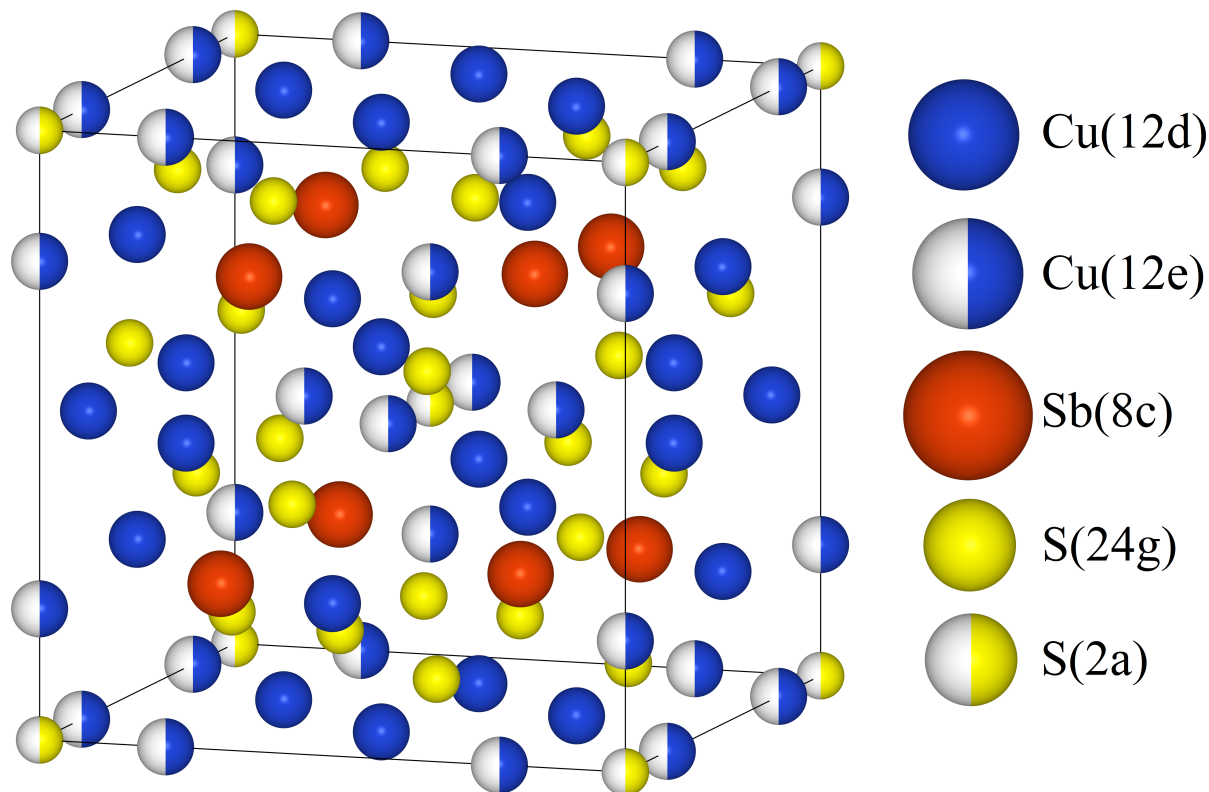
Tetraedryt, materiał który jest przedmiotem zainteresowania w tej pracy, to antymonowa siarkosól miedzi $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Tetraedryt jest przewodnikiem typu p , badanym intensywnie pod kątem zastosowania jako termoelektryk z uwagi na wiele jego cech: jest to naturalnie występujący minerał (a zarazem najbardziej rozpowszechniona siarkosól na ziemi), który można zarówno uzyskać syntetycznie, jak i bezpośrednio przetworzyć minerał do materiału termoelektrycznego^[155], potencjalnie obniżając koszty produkcji generatora termoelektrycznego^[156]; posiada również zastosowanie jako pochłaniacz energii słonecznej^[157], co można połączyć z termoelektrycznością; posiada dość skomplikowaną strukturę krystaliczną z dużą liczbą atomów w komórce elementarnej (58); jednocześnie odznacza się wysoką, regularną symetrią; wykazuje naturalnie niskie przewodnictwo cieplne w szerokim zakresie temperatur ($1.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ w 723 K dla czystego, syntetycznego tetraedrytu. Tetraedryt utworzony z proszków tetraedrytu syntetycznego oraz naturalnego osiąga przewodnictwo cieplne poniżej $0.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ w 300 – 700 K, przy czym składowa sieciowa wynosi $0.2 - 0.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[155]. Niedomieszkowany tetraedryt ma charakter metaliczny oraz przewodnictwo elektryczne rzędu $10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ (300 K)^[155]. Czysty syntetyczny tetraedryt posiada $ZT = 0.56$ (673 K)^[155], jednakże różne modyfikacje sprawiły, że uzyskano $ZT \approx 1$ ^[158, 159, 160, 161].

Dokładna budowa tetraedrytu była znana od 1964 roku^[162] (jego komórkę elementarną można zobaczyć na Rysunku 1.3). Krystalizuje on w układzie regularnym (grupa przestrzenna $I\bar{4}3m$), a atomy okupują pięć różnych pozycji Wyckoffa:

- Cu(1) — pozycja Wyckoffa 12d (współrzędne $1/4, 1/2, 0$)
- Cu(2) — pozycja Wyckoffa 12e (współrzędne $x, 0, 0$)
- Sb — pozycja Wyckoffa 8c (współrzędne x, x, x)
- S(1) — pozycja Wyckoffa 24g (współrzędne x, x, z)
- S(2) — pozycja Wyckoffa 2a (współrzędne $0, 0, 0$)

Tetraedryt posiada również dwie luki strukturalne o pozycjach Wyckoffa 6b oraz 24g. Symbol \square jest w tej pracy użyty jako oznaczenie luki strukturalnej, natomiast odpowiednia pozycja Wyckoffa będzie zawarta w nawiasie, np. $\square(6b)$ lub Cu(12e). Wzór stechiometryczny tetraedrytu można zapisać jako $\text{Cu}(12d)_6\text{Cu}(12e)_6\text{Sb}(8c)_4\text{S}(24g)_{12}\text{S}(2a)$. Dodatkowo z sześciu kationów Cu(12d), cztery posiadają ładunek Cu^+ , zaś dwa ładunek Cu^{2+} , z losową dystrybucją (ang. *valency-imposed double-site occupancy*). Stąd po uwzględnieniu ładunku otrzymujemy wzór $\text{Cu}(12d)_2^{2+}\text{Cu}(12d)_4^+\text{Cu}(12e)_6^+\text{Sb}(8c)_4^{3+}\text{S}(24g)_{12}^{2-}\text{S}(2a)^{2-}$ ^[163]. Tetraedryt jest stabilny (z uwagi na ładunek) w zakresie składów $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13} - \text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4.67}\text{S}_{13}$, tj. w zakresie 204 – 208 elektronów walencyjnych w komórce elementarnej^[164]; w zależności od ilości elektronów tetraedryt może posiadać charakter metaliczny lub być półprzewodnikiem. Pomiar spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego^[165] (ang. EPR, *Electron Paramagnetic Resonance*) wykazały, że niektóre atomy miedzi są w pseudo-dwuwartościowym stanie, pomiędzy +1 a +2. Atomy te mogą posiadać wysoką mobilność oraz przyczyniać się do występowania przewodnictwa jonowego^[166], które jest nieporządkane

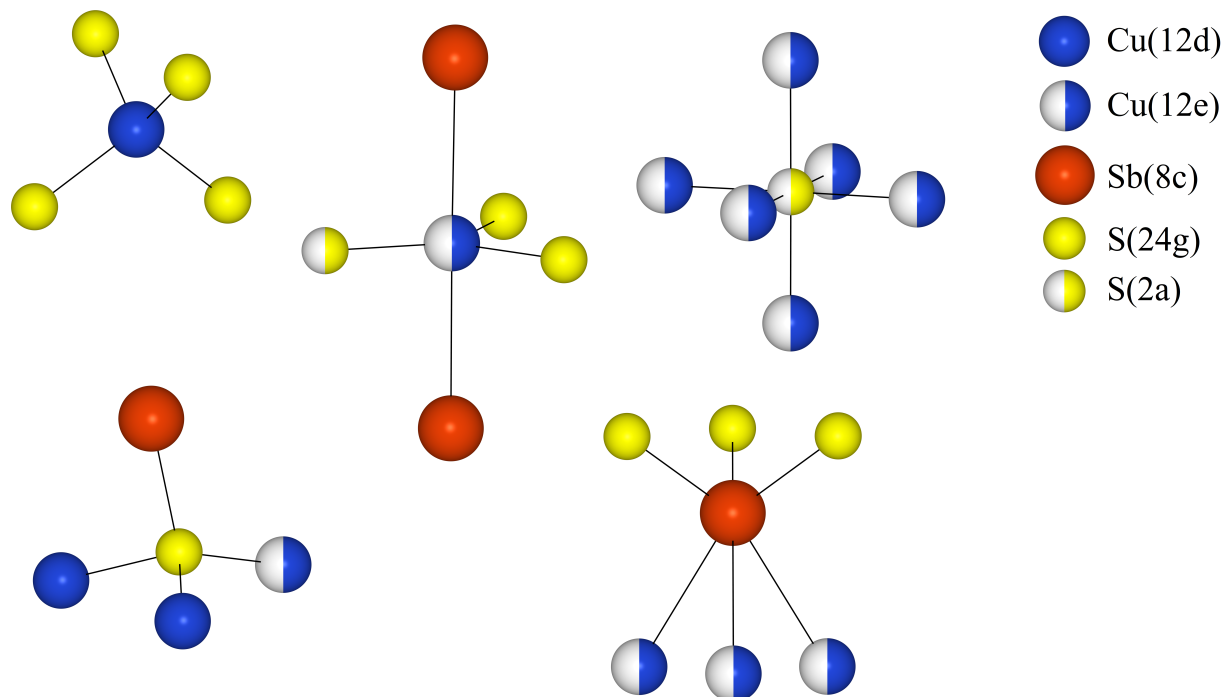
w materiałach termoelektrycznych. Podstawienie tych pseudo-dwuwartościowych atomów miedzi przez atomy metali przejściowych (takich jak Zn) tłumi przewodnictwo jonowe, co tłumaczy się blokowaniem ścieżek przewodnictwa^[167]. Warto również dodać, że naturalnie występujący tetraedryt nie wykazuje przewodnictwa jonowego, a praktycznie zawsze występują w nim metale przejściowe lub inne domieszki.



Rysunek 1.3: Komórka elementarna tetraedrytu $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ zawierająca 58 atomów.

Każdy z atomów Cu(12d) jest otoczony przez cztery atomy S(24g), tworząc czworościan. Atomy Cu(12e) są silnie związane z trzema atomami siarki (dwoma S(24g) oraz jednym S(2a), położonymi na tej samej płaszczyźnie), a dwa atomy antymonu znajdują się po obu stronach płaszczyzny $\text{Cu}(12\text{e})\text{S}_3$, tworząc bipiramidę trygonalną $\text{Cu}[\text{Sb}_2\text{S}_3]$. Atomy S(8c) tworzą trzy wiązania z pobliskimi atomami S(24g) (piramida trygonalna), natomiast wolna para elektronowa Sb 5sp^3 jest skierowana w stronę trzech atomów Cu(12e). Oddziaływanie pomiędzy wolną parą elektronową, a atomami Cu(12e) nie jest całkowicie jasne, jednakże jeśli założymy, że istnieje pomiędzy nimi wiązanie, oznacza to utworzenie trygonalnego antygraniastosłupa jako wielościanu koordynacyjnego dla antymonu, S_3SbCu_3 . Atomy S(24g) tworzą zniekształcony czworościan z dwoma atomami Cu(12d), jednym atomem Cu(12e) oraz atomem Sb(8c). Ostatecznie, atomy S(2a) tworzą ośmiościan koordynacyjny, z sześcioma atomami Cu(12e). Jednostki strukturalne tetraedrytu przedstawiono na Rysunku 1.4.

Tetraedryt jest materiałem który spełnia założenia materiału PGEC Slacka^[73], o czym wspomniano w podrozdziale 1.1. Posiada on naturalnie niskie przewodnictwo cieplne, głównie z uwagi na silne, anharmoniczne drgania atomu Cu(12e) o niskiej częstotliwości i dużej amplitudzie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny $\text{Cu}(12\text{e}) - \text{S}_3$ ^[168, 169, 170]. Parametr przesunięcia atomowego (ang. ADP, *Atomic Displacement Parameter*) $U_{\perp} = 0.13 \text{ \AA}^{[170]}$, sprawia że Cu(12e) zachowuje się niczym *rattler* w związkach klatkowych,



Rysunek 1.4: Jednostki strukturalne występujące w tetraedrycie.

rozpraszając fonony (pomimo braku tradycyjnie rozumianej “klatki”). Dodatkowo wraz ze zwiększaniem temperatury tetraedrytu, zwiększa się energia modów drgań^[171]. Amplituda drgań atomu Cu(12e) zwiększają się naturalnie z temperaturą, a zarazem pozwalają skrócić średni dystans Cu(12e) — Sb(8c), co przekłada się na silniejsze wiązanie/interakcję z wolną parą elektronową antymonu oraz większą energią drgań. Wysoka wartość parametru przesunięcia atomowego ADP była obiektem kilku badań.

Lai i in.^[169] przeprowadzili symulacje *ab initio* oraz pomiary synchrotronem. Według ich wyników znaczna część atomów Cu(12e) znajduje się na płaszczyźnie S_3 , jednakże wychylenie z tej płaszczyzny może osiągać nawet wartości 0.8 Å, przy czym średnią wartością jest 0.27 Å (odchylenie standardowe 0.18 Å). Zbliżanie się atomu Cu(12e) do atomu Sb sprawia, że rząd wiązania Cu(12e) — Sb wzrasta z 0.1 do 0.35 (naturalnie rząd wiązania dla drugiego atomu Sb, od którego Cu(12e) się oddala maleje). Symulacje wykazały, że wiązanie Cu(12e) — Sb oscyluje w czasie, tj. atom Cu(12e) może tworzyć wiązanie z obydwojoma atomami Sb, jednakże tylko jedno wiązanie istnieje w danej chwili. Według autorów wysoka wartość ADP wynika z interakcji Cu(12e) — Sb(8c). Oznaczałoby to występowanie w tetraedrycie “klatki” $\text{Cu}[\text{Sb}_2\text{S}_3]$ oraz słabego wiązania pomiędzy Cu(12e) oraz jednym z atomów Sb(8c).

Bouyrie i in.^[172] badali $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ oraz $\text{Cu}_{12}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ przy pomocy nieelastycznego rozpraszania neutronów oraz spektroskopii Ramana. W przypadku telluru, wolna para elektronowa $5s^2$ jest nieaktywna, a oryginalna symetria sferyczna jest zachowana przy tworzeniu wiązania Te — S. W przypadku antymonu para elektronowa jest aktywna, a hybrydyzacja Sb(5s) — S(3p) łamie symetrię sferyczną. Ta różnica sprawia, że w $\text{Cu}_{12}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ nie występują znaczne drgania Cu(12e), a zależność przewodnictwa cieplnego od temperatury wygląda jak w konwencjonalnym ciele krystalicznym. Uogólniona wibracyjna gęstość stanów wyraźnie pokazuje, że dla $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ występują stany poniżej energii 6 meV, które są powiązane z drganiami miedzi (których dla $\text{Cu}_{12}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ się nie obserwuje).

Umeo i in.^[173] badali wpływ ciśnienia na rattling w tetraedrycie i klatratach typu I. Wyniki sugerowały, że drgania Cu(12e) są spowodowane “ciśnieniem chemicznym”, tj. siłami działającymi na atom miedzi pochodzącymi od interakcji z pobliskimi atomami, które naturalnie zwiększają się wraz ze zmniejszającą odległością pomiędzy atomami. Powyżej ciśnienia 2.4 GPa, anharmoniczne drgania Cu(12e) ustawały i przechodził on do pozycji Wyckoffa 24g, nie będąc już na płaszczyźnie S_3 . Ciśnienie do 0.7 GPa zmniejszało E_R (ang. rattling energy – energia drgań), jednakże dla zakresu $1 \leq P \leq 2.4$ GPa następował wzrost E_R oraz wzrost ν_{max} (dla wibracyjnej gęstości stanów), co według autorów świadczy o wzroście harmonicznego drgań Cu(12e). Dodatkowo znaleziono tylko słabą zależność pomiędzy dystansem Cu(12e) – Sb(8c) a E_R . Suekuni i in.^[170] badali strukturę krystaliczną i dynamikę fononów w związkach z rodziny tetraedrytów. Nie znaleźli oni zależności pomiędzy drganiami Cu(12e) a odległością do Sb/As(8c), jednakże opisali odwrotnie proporcjonalną zależność pomiędzy E_R a ADP. Warto jednak zaznaczyć, że ta praca opierała się na wynikach uzyskanych dla czterech związków ($Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, $Cu_{10}Zn_2As_4S_{13}$ oraz $Cu_{12}As_4S_{13}$). Trzy pierwsze związki posiadały podobne wartości ADP, i bazując tylko na wynikach dla nich trudno byłoby się pokusić o wyciągnięcie jakichkolwiek wniosków. Wyniki dla $Cu_{12}As_4S_{13}$ wyraźnie odstawały od pozostałych na wykresach, przez co łatwiejsze było wyznaczenie liniowej zależności.

Li i in.^[171] badali $Cu_{10.5}NiZn_{0.5}Sb_4S_{13}$ przy pomocy obliczeń teoretycznych dynamiki molekularnej. Ich wyniki wyjaśniają obniżanie się z temperaturą energii modów drgań o niskiej energii (4 meV), tzw. *phonon softening* (ang. softening – zmiękczenie). Poniżej 200 K na wibracyjnej gęstości stanów dla Cu(12e), pik dla energii 4 meV zamienia się na dwa piki (3.5 oraz 5.5 meV). Pik dla energii 5.5 meV koresponduje do Cu(12e), które jest połączone z jednym z atomów antymonu (odległość 2.9 Å) oraz nie wykazuje znaczących drgań. Pik dla energii 3.5 meV koresponduje do drgającego Cu(12e), posiadającego rząd wiązania 0.1 z antymonem. W wyższych temperaturach wszystkie atomy Cu(12e) drgają, a zwiększona energia cieplna pozwala im być bliżej antymonu (odległość zmienia się z 2.7 Å w 50 K do 2.5 Å w 300 K). Krótszy dystans Cu(12e) – Sb zwiększa rząd wiązania, a przez to także prowadzi do zwiększenia energii drgań (oraz analogicznie obniżanie temperatury prowadzi do *softeningu*).

Mukherjee i in.^[174] badali właściwości transportowe tetraedrytu przy pomocy nieelastycznego rozpraszania neutronów oraz symulacji dynamiki molekularnej, porównując $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ oraz fazę bogatą w miedź, $Cu_{14}Sb_4S_{13}$. Faza bogata w miedź wykazuje znacznie silniejsze przewodnictwo jonowe. Wyniki symulacji ukazują ciekawy mechanizm dyfuzji miedzi w tetraedrycie bogatym w miedź. Jony Cu(24g) (pozycja międzywęzłowa) drgają oraz po jakimś czasie wypierają pobliski atom Cu(12e), zajmując jego miejsce. Atom miedzi wcześniej obsadzający pozycję 12e przechodzi do pozycji międzywęzłowej, gdzie również drga i w przyszłości wypiera inny atom z pozycji 12e. W temperaturze 200 K atomy miedzi zaczynają efektywnie poruszać się pomiędzy narożami ośmiościanu $S(2a)Cu(12e)_6$. Ten ruch dyfuzyjny nie jest ograniczony do obrysu jednego ośmiościanu, jednakże przemieszczanie pomiędzy sąsiadującymi ośmiościanami jest znacznie utrudnione. Faza bogata w miedź ma większą komórkę elementarną i występują wąskie “ścieżki” transportu jonów pomiędzy ośmiościanami. W przypadku tetraedrytu $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, dane pokazują że praktycznie w ogóle nie występuje dyfuzja dalekiego zasięgu.

1.2.1 Otrzymywanie tetraedrytu

Wiele badań poświęcono czystemu, syntetycznemu tetraedrytowi oraz optymalizacji procesu jego otrzymywania. Jedną z metod otrzymywania jest topienie pierwiastków w stechiometrycznych proporcjach^[175]. Niestety temperatura wrzenia siarki jest poniżej temperatury topnienia miedzi, co nie ułatwia tego procesu. Lu i in.^[175] otrzymali próbki poprzez topienie/przetrzymanie/chłodzenie pod obniżonym ciśnieniem (10^{-5} Tr), które łącznie trwało 3 dni. Następnie materiał był mielony kulowo przez 5 minut, prasowany na zimno i wyżarzany przez 2 tygodnie w $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, by ostatecznie jeszcze raz zmielić (30 min) wyżarzony materiał i prasować na gorąco w atmosferze argonu (80 MPa, 30 min, 430 °). Proces taki jest czaso- i energochłonny. Krótsze czasy topienia i wyżarzania pozwoliły na uzyskanie tetraedrytu o podobnych właściwościach^[176], jednakże dalej około 13% materiału stanowiły inne fazy (Cu_3SbS_4 , CuSbS_2). Sun i in.^[177] otrzymali tetraedryt poprzez syntezę mechaniczną (450 rpm, 10 godzin), której produkt był następnie spiekany iskrowo-plazmowo w 723 K przez 10 minut (ang. SPS, Spark-Plasma Sintering), mielony oraz ponownie spiekany SPS w 573 K przez 10 min pod ciśnieniem 100 MPa. Końcowy materiał posiadał jedynie 1.6% udziału objętościowego fazy Cu_3SbS_4 oraz $ZT = 0.65$ (723 K). Kim i in.^[178] również przeprowadzili proces syntezy mechanicznej (24 godziny, 350 rpm), a jej produkt był następnie prasowany na gorąco (723 K, 2 godziny, 70 MPa, próżnia). Uzyskane w ten sposób próbki były całkowicie jednofazowe, posiadały gęstość na poziomie 99.2% gęstości teoretycznej oraz $ZT = 0.87$ (723 K). Warto wspomnieć, że w obu pracach, w których użyto syntezy mechanicznej rzeczywisty skład tetraedrytu wykazywał niewielki deficyt siarki. Leszczyński i in.^[179] otrzymali tetraedryt domieszkowany magnezem poprzez topienie pierwiastków w 940 K przez 24 h w atmosferze beztlenowej, a następnie wygrzewanie w 720 K przez tydzień, kruszenie i dalsze wygrzewanie przez 2 tygodnie. Temperatura wygrzewania została dobrana z uwagi na rozkład tetraedrytu na Cu_3SbS_4 oraz Cu_3SbS_3 powyżej 720 K. Jako optymalne warunki spiekania proszku domieszkowanego tetraedrytu metodą SPS autorzy przedstawili $400 - 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura zmieniała się w zależności od koncentracji domieszki), 30 MPa oraz 15 – 20 min (w zależności od obserwowanej krzywej spiekania). Otrzymany materiał zawierał niewielkie zanieczyszczenia MgS, Sb oraz Cu_2S .

Oprócz standardowych metod otrzymywania tetraedrytu udało się uzyskać ten materiał też metodami mokrymi, które co prawda pozwalają na lepszą kontrolę rozmiaru ziarna oraz są przeprowadzane w niższych temperaturach, ale za to jakiegokolwiek pozostałości organiczne w materiale pogorszają właściwości termoelektryczne oraz skalowanie procesu do większych objętości produktu jest trudniejsze.

Wei i in.^[180] zastawali metodę koloidalną, używając sproszkowanej siarki, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, SbCl_3 i oleiloaminy. Wybrano trzy temperatury reakcji: 573, 583 i 593 K. Otrzymany proszek był następnie spiekany metodą SPS (673 K, 45MPa, 5 min). Zwiększając temperaturę reakcji otrzymano większą zawartość fazy tetraedrytu bogatej w miedź, $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (odpowiednio 31, 51 i 64%), co autorzy tłumaczą większą dekompozycją prekursora miedzi w wyższej temperaturze. Uzyskany materiał charakteryzuje się budową nanokrystaliczną, o wielkościach ziaren 50 – 200 nm. Teoretycznie nanokrystaliczna budowa zwiększająca ilość granic międzyziarnowych może obniżyć przewodnictwo cieplne, jednakże uzyskane wyniki były podobne jak dla $\text{Cu}_{13.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ otrzymanego przez Yana i in.^[181]. Niemniej jednak, metoda koloidalna pozwala na otrzymanie tetraedrytu o dość dobrze kontrolowanych proporcjach fazy ubogiej i bogatej w miedź, bez żadnych wtrąceń innych faz. W 723 K uzyskano $ZT = 1.15$.

Regulacio i in.^[182] zastosowali metodę solwotermalną, używając $\text{Cu}(\text{dedtc})_2$, $\text{Sb}(\text{dedtc})_3$, olailoaminy (OM), 1-dodekanetiolu (DDT) i kwasu 3-merkaptopropionowy (dedtc to ditiokarb, sól sodowa dietyloditiokarbaminianu). Reakcja przebiegała w autoklawie, a czas i temperatura były powiązаныmi parametrami. Dla najniższej temperatury pozwalającej na otrzymanie tetradrytu, 80 °C, reakcja musiała przebiegać 16 godzin. Dla temperatury 200 °C wystarczyła jedynie godzina. Autorzy podkreślają, że stosunek OM do DDT musi być ściśle kontrolowany w celu uzyskania tetradrytu bez wtrąceń innych faz. Otrzymane nanokrystaliny posiadały rozmiar 37 nm (± 6 nm) oraz wgłębienia/pustki w zakresie 3 – 20 nm. Zwiększenie temperatury reakcji sprawia, że krystaliny są bardziej za sobą złączone i tworzą gęstsze agregaty, a ich powierzchnia jest gładzsza. Materiał nie był dalej spiekany, a właściwości termoelektryczne nie były badane.

Weller i in.^[183] zastosowali zmodyfikowaną metodę polioli używając jako reagentów monohydratu octanu miedzi (II), octanu antymonu (III), sproszkowanej siarki oraz borowodorku sodowego, oraz jako rozpuszczalnika glikolu tetraetylenowego i bezwodnego etanolu. Metoda ta pozwoliła również na uzyskanie tetradrytu domieszkowanego cynkiem, poprzez dodatek octanu cynku (II). Reakcja przebiegała w 220 °C przez godzinę. Proszek był spiekany iskrowo-plazmowo w temperaturze 300 °C, pod ciśnieniem 40 MPa przez 20 minut, osiągając gęstość 92%. Uzyskany materiał był całkowicie jednofazowy oraz posiadał ziarna o rozmiarze 50 – 200 nm, co pozwoliło obniżyć przewodnictwo elektryczne oraz przewodnictwo cieplne w porównaniu do tetradrytu otrzymanego metodami suchymi. Tetradryt domieszkowany cynkiem uzyskany przez Wellera i in. uzyskał $ZT = 1.09$ w 723 K, co jest wartością wyższą niż dla materiałów uzyskanych innymi metodami.

Stechiometria tetradrytu może się zmieniać, a w objętości materiału mogą występować fazy ubogie ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) i bogate ($\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) w miedź. Wyniki Vaqueiro i in.^[184] dla $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($0 < x \leq 2$) pokazują, że dla $x > 0$ w objętości występują dwie regularne fazy tetradrytu z parametrami komórki elementarnej 10.32 oraz 10.44 Å, odpowiadającymi fazie ubogiej i bogatej w miedź. Dyfuzyjność termiczna dla fazy bogatej w miedź obniżyła się do poziomu porównywalnego z przewodnikami superjonowymi ($0.2 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), a całkowite przewodnictwo cieplne z poziomu 1.3 do $0.44 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Yan i in.^[185] uzyskał $ZT = 1$ dla $\text{Cu}_{13.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, przy składowej sieciowej przewodnictwa cieplnego $\lambda = 0.25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, gdzie również główną przyczyną było zjawisko eksolucji (tj. separacji faz w jednorodnym materiale).

1.2.2 Wpływ modyfikacji tetraedrytu na właściwości termoelektryczne

W celu poprawy właściwości termoelektrycznych tetraedrytu próbowano m.in. domieszkowania jednym lub dwoma różnymi pierwiastkami, wprowadzenia nanostruktur, tworzenia kompozytów lub innych modyfikacji struktury. Znanymi modyfikacjami są:

- domieszki wprowadzone w podsięć miedzi
 - **Nb**^[186], **Fe**^[187, 188, 189, 190, 191, 192, 193], **Cd**^[194, 195], **Pb**^[196], **Zn**^[197, 198, 192, 199, 200, 195, 201, 191, 175], **Ni**^[197, 198, 202, 203, 192, 199], **Mn**^[192, 199, 204, 205], **Co**^[192, 199, 193, 158], **Cr**^[206], **Mg**^[200, 207], **Ge**^[208] oraz **Sn**^[208]
- domieszki wprowadzone w podsięć antymonu
 - **Bi**^[209, 210, 211], **Te**^[212], **Sn**^[213, 214]
- domieszki wprowadzone w podsięć siarki
 - **Se**^[215]
- nadmiar miedzi wprowadzony w luki strukturalne^[181, 166]
- domieszka magnezu wprowadzona w luki strukturalne^[179]

Już dawno zaobserwowano, że naturalny tetraedryt może posiadać różnorodny skład, a wzór sumaryczny tetraedrytu może być zapisany jako $(\text{Cu,Ag})_6\text{Cu}_4(\text{Fe,Zn,Cu,Hg,Cd})_2(\text{Sb,As,Bi,Te})_4(\text{S,Se})_{13}$ ^[216]. Suekuni i in.^[191] badali właściwości termoelektryczne dla tetraedrytu o składach $\text{Cu}_{10}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (gdzie $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ oraz $x \leq 2$), jednakże najwyższa uzyskana wartość ZT wyniosła 0.15 dla $\text{Cu}_{10}\text{Ni}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ w 340 K. Rok później, Lu i in.^[175] przeprowadzili pomiary właściwości termoelektrycznych dla $\text{Cu}_{10.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ w wyższych temperaturach, a materiał uzyskał $ZT \sim 1$ w temperaturze 720 K. Dodatkowo w wielu pracach^[217, 218, 219] wykazano, że umiarkowane domieszkowanie osłabia możliwość tworzenia się wtrąceń/zanieczyszczeń w objętości tetraedrytu.

W przypadku większości dwu- i trójwalencyjnych atomów metali przejściowych, podstawienie jest preferowane dla pozycji Wyckoffa $\text{Cu}^+(12d)$. Czasami jednak przy podstawieniu bardziej korzystne energetycznie jest zamiana $\text{Cu}^{2+}(12d)$ na $\text{Cu}^+(12d)$. Możliwa jest również jednoczesne podstawienie $\text{Cu}(12d)$ i $\text{Cu}(12e)$. Vaqueiro i in. badali tetraedryt z nadmiarową miedzią, $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, i odkryli że dla $\text{Cu}(3)$ preferowaną pozycją Wyckoffa jest 24g (0.28, 0.28, 0.041). Levinski i in. w pracy poświęconej $\text{Mg}_x\text{Cu}_{12-x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ zaobserwowali, że atomy magnezu zajmują pozycję $\text{Cu}(12d)$.

Warto pamiętać, że zazwyczaj w publikacjach badane są materiały wytworzone różnymi metodami, o różnej gęstości (co przekłada się na różne wartości dyfuzyjności cieplnej), różnej mikrostrukturze, różnym udziale faz, i różnym rzeczywistym składzie. Wszystko to przekłada się na różne właściwości termoelektryczne, co sprawia że trudno jest porównywać między sobą różne domieszki i wyciągać wnioski na podstawie ograniczonej liczby danych (zwłaszcza gdy PF tetraedrytu różni się wartością trzykrotnie^[204]). Ogólne trendy oraz dodatkowe informacje zebrane z publikacji są przedstawione poniżej.

Większość domieszek wprowadzonych w podsić miedzi podobnie jakościowo wpływa na właściwości termoelektryczne. Domieszki obsadzają pozycję Cu(12d) oraz kompensują dziury elektronowe, co naturalnie znacznie obniża przewodnictwo elektryczne materiału. Samo przewodnictwo elektryczne najpierw rośnie wraz z temperaturą (z uwagi na aktywację termiczną nośników ładunku), by koło 400 K stać się płaskie, a w wyższych temperaturach (> 600 K), gdy wszystkie nośniki ładunku są już aktywne i dominuje rozpraszanie nośników z fononami, przewodnictwo elektryczne maleje. Podobną zależność wykazuje składowa elektronowa przewodnictwa cieplnego. W większości przypadków obniżenie koncentracji nośników ładunku zwiększa współczynnik Seebecka. Zakładając, że dwa pasma są odpowiedzialne za transport elektronowy, całkowity współczynnik Seebecka jest średnią ważoną współczynnika Seebecka tych dwóch pasm. Zazwyczaj pasmo o wyższym przewodnictwie elektrycznym, które ma więcej nośników ładunku oraz niższy współczynnik Seebecka, posiada większą wagę, co obniża całkowity współczynnik Seebecka. Często domieszkowanie sprawia, że poziom Fermi'ego przesuwa się z pasma walencyjnego w kierunku środka przerwy energetycznej (czy materiał stanie się półprzewodnikiem zależy od koncentracji domieszki). Zazwyczaj *Power Factor* ($PF = S^2\sigma$) obniża swoją wartość z koncentracją domieszki. Obie składowe przewodnictwa cieplnego maleją - składowa elektronowa na skutek obniżenia koncentracji nośników ładunku, a składowa sieciowa na skutek rozpraszania fononów na atomach domieszki (jednakże to składowa elektronowa jest głównym przyczynkiem do obniżenia całkowitego przewodnictwa cieplnego). Przy optymalnej koncentracji domieszki i w wysokich temperaturach (550 – 700 K) ZT materiału zwiększa się w porównaniu do nie-domieszkowanego tetradrytu, osiągając wartości 0.7 – 0.9.

W przypadku domieszki **Fe** obserwuje się zmianę stopnia utlenienia żelaza. Dekady temu, Makovicky i in.^[187] użyli prostego modelu liczenia elektronów by wysnuć przypuszczenie, że dla $0 < x \leq 1$ występuje jedynie Fe^{3+} , dla $1 < x < 2$ występuje obszar przejściowy, gdzie współistnieją zarówno Fe^{3+} oraz Fe^{2+} , zaś dla $x = 2$ w materiale występuje jedynie Fe^{2+} . Według ich wyników, stabilność układu $Fe^{3+} - Cu^+$ jest większa niż układu $Fe^{2+} - Cu^{2+}$ ^[187]. Dokładniejsze badania spektroskopią mössbauerowską^[220] wykazały jednak, że dla nawet dla $x = 1.2$, w materiale obecne było jedynie Fe^{3+} , zaś dla $x = 2.0$ wykryto zarówno Fe^{3+} jak i Fe^{2+} . Energia aktywacji przeskoku ładunku (hoppingu) jest skorelowana z zawartością żelaza^[188]. W zakresie 80 – 310 K tetradryt domieszkowany żelazem ($x = 1.5$) wykazuje przewodnictwo typu n ^[190]. Autorzy spekulują, że hopping ładunku pomiędzy Fe^{3+} i Fe^{2+} przeciwdziała tworzeniom się dziur, co pozwala elektronom być dominującymi nośnikami ładunku.

Ołów został wprowadzony do tetradrytu w zakresie $0 \leq x \leq 1.5$ ^[196]. Wyniki sugerują, że ołów nie tworzy roztworu stałego w całym zakresie badanych stężeń; dla $x = 1.5$ udział objętościowy $CuPbSbS_3$ wyniósł prawie 19%, przy jednoczesnym wyeliminowaniu z materiału fazy Cu_3SbS_4 . Monotoniczna, systematyczna zmiana właściwości transportowych z koncentracją domieszki sugeruje, że wtarcenia innych faz nie mają na nie znacznego wpływu.

Materiały domieszkowane **cynkiem** ($0 \leq x \leq 2.0$)^[191, 199, 192, 200, 175] wykazują podobne tendencje co wcześniej omawiane domieszki. Stany pochodzące od elektronów 3d cynku lokują się 7 eV poniżej poziomu Fermi'ego, co świadczy że cynk posiada konfigurację d^{10} (Zn^{2+}).

Nikiel został zbadany jako domieszka tetradrytu w zakresie $0 \leq x \leq 2.0$ ^[202, 203, 192, 199]. Tetradryt domieszkowany nikiem jest jednofazowy oraz stabilny termicznie do ~ 800 K. Stany elektronowe pochodzące

od elektronów 3d niklu mają tylko trochę wyższą energię od stanów pochodzących od elektronów 3d miedzi, co sprawia że elektrony Ni 3d silnie hybrydują z pasmem przewodnictwa oraz tworzą częściowo puste pasma^[201]. Każdy atom niklu na wzór sumaryczny wprowadza do układu dodatkową dziurę elektronową, a materiał ma charakter metaliczny nawet dla $x = 2.0$. Nikiel w tetraedrycie przyjmuje pierwszy stopień utlenienia (Ni^+ , konfiguracja $[\text{Ar}]3d^9$) oraz posiada spinowy moment magnetyczny^[201].

W dwóch pracach domieszkowano tetraedryt jednocześnie **cynkiem i nikiem**^[201, 197]. Normalnie, przy wprowadzaniu do podsieci miedzi tetraedrytu domieszki (np. cynku) występuje kompensacja dziur elektronowych, a przy wyższych koncentracjach domieszki materiał staje się izolatorem elektrycznym (co jest niekorzystne dla właściwości termoelektrycznych). Nikiel, wprowadzając do tetraedrytu dodatkowe dziury elektronowe pozwala na całkowite zwiększenie zawartości domieszki. Podejście takie skutkuje praktycznie niezmiennym *Power Factorem* przy znacznym obniżeniu przewodnictwa cieplnego.

Mangan był badany w zakresie $0 \leq x \leq 2.0$ ^[192, 199, 204, 205]. Posiada on konfigurację $3d^5$ (Mn^{2+}) oraz wykazuje podobne tendencje co większość metali przejściowych.

Kobalt był badany w zakresie $0 \leq x \leq 2.0$ ^[192, 199, 193, 158]. Kobalt posiada konfigurację d^7 (Co^{2+}). Pasmo 3d dla spinu skierowanego do góry znajduje się w paśmie walencyjnym (2 eV poniżej poziomu Fermi'ego), a dla spinu skierowanego w dół w przerwie wzbronionej.

Istnieje jedna publikacja w której autorzy domieszkowali tetraedryt **chromem** ($0 \leq x \leq 1.0$)^[206]. Atomy Cr podstawiają miedź zarówno w pozycji Cu(12d) jak i Cu(12e), a całkowita rozpuszczalność Cr w tetraedrycie wynosi $x = 0.75$ (co autorzy określili na podstawie zmiany parametru komórki elementarnej). W materiale występował głównie chrom na trzecim stopniu utlenienia, jedynie dla $x = 0.75$ pojawiły się ślady Cr^{4+} .

Magnez został wprowadzony do podsieci miedzi w zakresie $0 \leq x \leq 1.5$ ^[207]. Zwiększa on parametr komórki elementarnej bardziej niż można byłoby przypuszczać na podstawie promienia jonowego Mg. Wpływ domieszki magnezu na właściwości termoelektryczne jest mniejszy niż w przypadku metali bloku d. Najwyższa uzyskana wartość ZT wyniosła 0.55 w 673 K, dla $x = 1.5$.

German i cyna zostały zbadane w jednej pracy^[208] w zakresie $0 \leq x \leq 0.6$. Oba te pierwiastki występują na czwartym stopniu utlenienia i wykazują podobne tendencje zmiany właściwości termoelektrycznych co metale przejściowe.

Najwyższe uzyskane wartości ZT dla wyżej wymienionych domieszek wprowadzonych w podsieć miedzi wyniosły: **Fe** $x = 0.2$, $ZT = 0.8$ (723 K)^[189]; **Cd** $x = 0.75$, $ZT = 0.9$ (623 K)^[194]; **Pb** $x = 1.0$, $ZT = 0.8$ (723 K)^[196]; **Zn** $x = 1.0$, $ZT \approx 1.0$ (720 K)^[175]; **Ni** $x = 1.6$, $ZT = 0.8$ (700 K)^[202]; **Ni** $x = 1.0 + \text{Zn}$ $x = 0.5$, $ZT = 1.03$ (723 K)^[201]; **Mn** $x = 1.0$, $ZT = 1.13$ (575 K)^[192]; **Co** $x = 0.5$, $ZT = 0.98$ (673 K)^[158]; **Cr** $x = 0.35$, $ZT = 0.99$ (700 K)^[206]; **Mg** $x = 1.5$, $ZT = 0.55$ (673 K)^[207]; **Ge** $0.3 \leq x \leq 0.5$, $ZT = 0.62$ (665 K)^[208]; **Sn** $0.3 \leq x \leq 0.5$, $ZT = 0.67$ (665 K)^[208].

Domieszka **bizmutu** wprowadzona w podsieć antymonu była badana w zakresie $0 \leq x \leq 0.8$ ^[209, 210, 211]. Odwrotnie niż w przypadku domieszkowania metalami przejściowymi w podsieć miedzi, zwiększenie koncentracji domieszki bizmutu zwiększało ilość faz Cu_3SbS_3 i Cu_3SbS_4 w materiale. Przewodnictwo elektryczne maleje z domieszką Bi na skutek rozpraszania nośników ładunku na wtrąceniach innych faz, co także przekłada się na zwiększony współczynnik Seebecka. Jak w przypadku poprzednio omawianych

domieszek, *Power Factor* generalnie maleje wraz z domieszkowaniem. Całkowite przewodnictwo cieplne maleje ze zwiększającą się koncentracją domieszki Bi (z uwagi na obniżoną składową elektronową; składowa sieciowa wręcz przeciwnie, rośnie). Najwyższa uzyskana wartość ZT wyniosła 0.86 (623 K) dla $x = 0.1$ ^[211].

Tellur został wprowadzony do podsieci antymonu w zakresie $0.2 \leq x \leq 1.5$ ^[212]. Jako, że Te posiada jeden dodatkowy elektron w porównaniu do Sb, jego wpływ na właściwości termoelektryczne jest podobny co w przypadku domieszkowania metalami przejściowymi. Zwiększona koncentracja telluru powoduje kompensację dziur elektronowych oraz obniża przewodnictwo elektryczne. Z uwagi na obniżone przewodnictwo elektryczne, współczynnik Seebecka rośnie, a całkowite przewodnictwo cieplne maleje (za sprawą obniżonej składowej elektronowej). Uzyskano $ZT = 0.92$ dla $x = 1.0$ w 723 K.

Cyna jako domieszka w podsieci antymonu była badana w zakresie $0.1 \leq x \leq 1.5$ ^[213, 214]. Wyniki przewodnictwa elektrycznego, parametru komórki elementarnej, analizy Rietvelda, rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (ang. XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) oraz spektroskopii mössbauerowskiej sugerują, że cyna jednocześnie obsadza pozycje Cu(12e) (jako Sn^{4+}) oraz Sb(8c) (jako Sn^{2+}). Podstawienie za Cu(12e) jest trochę bardziej preferowane, co autorzy tłumaczą stabilniejszą konfiguracją elektronową $\text{Cu } 3d^{10}$ niż $\text{Sb } 5d^{10}5s^2$. Przewodnictwo elektryczne zmniejsza się wraz ze zwiększeniem koncentracji cyny, jednakże współczynnik Seebecka zwiększa się jedynie do $x = 0.4$, by potem maleć. To zachowanie można wyjaśnić na podstawie formuły Motta (równanie 1.17). Współczynnik Seebecka jest proporcjonalny do członu dn/dE , który zależy od gęstości stanów w poziomie Fermi'ego. Obliczenia teoretyczne^[213] sugerują, że pojedyncze podstawienie Sn za Cu(12e) zmniejsza, a podwójne podstawienie, jednocześnie za Cu(12e) oraz Sb(8c), zwiększa gęstość stanów w poziomie Fermi'ego. Dodatkowo człon $d\mu/dE$ zmienia się gdy mechanizm rozpraszania nośników ładunku silnie zależy od energii, co może mieć miejsce przy domieszkowaniu Sn. Autorzy podkreślają, że zależność współczynnika Seebecka w tetraedrycie domieszkowanym cyną jest złożona. Dla małych zakresów domieszkowania $0.1 \leq x \leq 0.4$, całkowite przewodnictwo cieplne maleje z uwagi na obniżoną składową elektronową. Dla $0.5 \leq x$, składowa sieciowa przewodnictwa rośnie na tyle, by całkowite przewodnictwo cieplne również było wyższe niż w niedomieszkowanym tetraedrycie. Wzrost λ_{lat} autorzy tłumaczą stabilizacją struktury i tłumieniem *rattlingu* Cu(12e) przez podstawienie Sn w pozycjach Cu(12e) oraz Sb(8c). Dodatkowo silniejsze wiązania kowalencyjne tworzone przez Sn mogą promować przemieszczanie się fononów, a wtrącenia fazy $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0.1}\text{Sn}_{0.95}\text{S}_4$ (których udział zwiększa się z koncentracją domieszki) posiadają wyższe przewodnictwo cieplne niż główna faza. Maksymalna uzyskana wartość ZT wyniosła 0.96 (673 K) dla $x = 0.35$.

Wprowadzenie **selenu** w podsieć siarki było badane w zakresie $0.5 \leq x \leq 3.0$ ^[215]. Limit rozpuszczalności Se został ustalony na $x = 2.0$. Zarówno analiza Rietvelda jak i obliczenia teoretyczne wskazują, że selen lokuje się jedynie w pozycji 24g. Dodatkowo dla $x = 1.0$, uzyskano o 10% większe wartości ADP niż dla materiału wyjściowego. Przewodnictwo elektryczne zwiększa się dla tetraedrytu domieszkowanego selenem, jednakże współczynnik Seebecka nie maleje. Obliczenia teoretyczne wskazują, że selen jest odpowiedzialny za podniesienie jednego pasma walencyjnego blisko poziomu Fermi'ego, co zapewnia dodatkową ścieżkę dla transportu nośników ładunku i sprawia, że współczynnik Seebecka nie zmienia się drastycznie. Całkowite przewodnictwo cieplne maleje z domieszką selenu z uwagi na obniżoną składową sieciową (która kompensuje

podwyższoną składową elektronową), co jest spowodowane różnicą mas selenu i siarki oraz wyższym ADP atomu Cu(12e). Maksymalna uzyskana wartość ZT wyniosła 0.86 (720 K) dla $x = 1.0$.

Wprowadzenie nadmiarowej **miedzi** do struktury^[181, 166] skutkuje w temperaturze pokojowej wystąpieniem dwóch faz o parametrach komórki elementarnej 10.32 i 10.44 Å. Dla próbek Vaqueiro i in.^[166], powyżej temperatury ~ 500 K w materiale obecna była jedna faza, jednakże Yan i in.^[181] stosując dłuższy czas wyżarzania próbek (jeden tydzień) uzyskali stabilną termicznie eksolucję. Powyżej 393 K podsięć miedzi fazy bogatej w miedź zaczyna zachowywać się jak ciecz (ruchliwość miedzi gwałtownie wzrasta). Zwiększenie koncentracji miedzi obniża przewodnictwo elektryczne oraz zwiększa współczynnik Seebecka, jednakże *Power Factor* ulega obniżeniu. Przewodnictwo cieplne ulega drastycznemu obniżeniu, osiągając wartości typowe dla przewodników superjonowych (autorzy tłumaczą to rozpraszaniem na ruchliwych atomach miedzi oraz granicach fazowych). Maksymalna uzyskana wartość $ZT \approx 1$ (720 K) dla $x = 1.5$.

Niob został wcześniej wprowadzony do tetraedrytu jedynie w formie nanocząstek Ni_2O_5 zdyspergowanych w matrycy $\text{Cu}_{11.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ^[186]. Połączenie syntezy mechanicznej oraz spiekania iskrowo-plazmowego pozwoliło autorom na uzyskanie materiału o rozmiarach ziaren rzędu 0.5 – 1 μm oraz wysokim stopniu krystaliczności. Mały udział objętościowy nanocząstek (do 0.3% objętościowych) zwiększył przewodnictwo elektryczne materiału, głównie na skutek drobnoziarnistej struktury materiału i efektowi filtrowania energii, oraz zmniejszył przewodnictwo cieplne, zwłaszcza składową sieciową, na skutek rozpraszania fononów na nanocząstkach i nanoporach. Dodatek 0.3% objętościowych nanocząstek Ni_2O_5 pozwolił na uzyskanie $ZT \approx 1.2$ (723 K). Autorzy tej publikacji nie badali wpływu samej domieszki niobu (bez nanocząstek) na właściwości termoelektryczne tetraedrytu.

Kolejnym zbadanym kompozytem jest układ nanocząstek $x\%$ ZnO w matrycy $\text{Cu}_{11.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13-\delta}$ ^[221], również otrzymany przy pomocy syntezy mechanicznej i spiekania metodą SPS. Autorzy ograniczyli skład do $x < 1.0\%$ objętościowych, jako że powyżej tego zakresu w materiale wydzielala się również faza CuS. Materiał składał się z ziaren o wielkościach 0.5 μm , nanocząstek ZnO na granicach międzyziarnowych oraz dużej liczby nanoporów ulokowanych w pobliżu granicy ZnO - matryca (z uwagi na różnice w dyfuzyjności cieplnej, która powodowała powstanie porów podczas SPS). Dodatek nanocząstek obniżył przewodnictwo elektryczne oraz zwiększył współczynnik Seebecka, co łącznie miało znikomy wpływ na *Power Factor* (dla zakresu 0.2 – 0.5 %). Niedopasowanie granic międzyfazowych nanocząstek i matrycy wpłynęło na przewodnictwo cieplne, silnie je obniżając (składową sieciową nawet do 0.3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Dla 0.5% udziału objętościowego nanocząstek uzyskano $ZT \approx 1$ (723 K).

Hu i in.^[222] wprowadzili do $\text{Cu}_{11.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ nanocząstki $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ posługując się syntezą mechaniczną i SPS. Uzyskano rozmiar ziarna rzędu 1 μm z nanocząstkami o średnicy 10 nm. Jak we wcześniej omówionej pracy, dodatek powyżej 1% objętościowych nanocząstek przyczyniał się do dekompozycji matrycy i wydzieleniu innych faz w materiale. Co ciekawe, w materiale zaobserwowano nano-bliźniaki (symetrycznie-lustrzane ułożenie sieci krystalicznych na granicy ziarnowej) o szerokości 5 – 30 nm, co w połączeniu z licznymi granicami międzyfazowymi/ziarnowymi oraz spiętrzonymi dyslokacjami pozwoliło na uzyskanie składowej sieciowej przewodnictwa cieplnego $\lambda_{lat} = 0.25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Jak wcześniej, dodatek nanocząstek obniżył przewodnictwo elektryczne oraz zwiększył współczynnik Seebecka. Dla 1.0% udziału objętościowego nanocząstek uzyskano $ZT \approx 1$ (720 K).

Rozdział 2

Opis teoretyczny

2.1 Metody obliczeniowe *ab initio*

W pracy korzystano z metod obliczeniowych *ab initio*, tj. wykorzystujących równania mechaniki kwantowej. Podstawowym równaniem od którego należy zacząć jest **równanie Schrödingera**^[223]:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

gdzie $\hat{\mathcal{H}}$ jest operatorem Hamiltona, Ψ to funkcja falowa o wartościach zespolonych, a E to energia. Funkcja falowa musi należeć do klasy Q ^[224]. Oznacza to, że: całka kwadratu modułu tej funkcji nie może być równa zero (zakładając, że jakiś układ/cząstki istnieją w całej przestrzeni); musi być ciągła; nie może przyjmować wartości nieskończonych; musi mieć pierwszą pochodną we wszystkich punktach przestrzeni z wyjątkiem punktów w których energia potencjalna dąży do $-\infty$; funkcja musi być jednoznacznie określona w każdym punkcie przestrzeni, obrót o 360° powinien dać tą samą wartość funkcji (przy założeniu, że zmienne są kątami opisującymi położenie w przestrzeni).

Poza nielicznymi przypadkami, analityczne rozwiązanie równania Schrödingera jest niemożliwe. Konieczne jest użycie metody, która pozwoli uzyskać *przybliżone* rozwiązanie równania. Jedną z takich metod jest oparta na **zasadzie wariacyjnej**. Polega ona na przyjęciu dowolnej funkcji ϕ , która jest klasy Q oraz zależy od takich samych zmiennych co nieznaną nam funkcję falową układu Ψ ^[224]. Można wtedy obliczyć liczbę ε , która jest funkcjonałem ϕ :

$$\varepsilon[\phi] = \frac{\langle \phi | \hat{\mathcal{H}} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (2.2)$$

Zasada wariacyjna głosi wtedy, że:

- $\varepsilon \geq E_0$, gdzie E_0 jest najmniejszą wartością własną $\hat{\mathcal{H}}$,
- $\varepsilon = E_0$ zachodzi wtedy i tylko wtedy, gdy ϕ jest równa funkcji falowej stanu podstawowego Ψ_0 układu.

Stąd minimalizując $\varepsilon[\phi]$ przez zmianę ϕ otrzymujemy coraz to lepsze przybliżenie funkcji falowej i energii układu. W praktyce dużo zależy od wybranych funkcji próbnych, wśród których poszukiwana jest optymalna funkcja falowa. Dodatkowo, do funkcji ϕ wprowadza się parametry c_1, c_2, \dots, c_n , co sprawia że ε staje

się funkcją parametrów $\varepsilon(c_1, c_2, \dots, c_n)$. Szczególnym przypadkiem metody wariacyjnej jest metoda Ritza, w której parametry c_1, c_2, \dots, c_n wchodzą liniowo do funkcji $\phi = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i$, gdzie funkcje $\{\psi_i\}$ stanowią wybraną przez nas bazę w przestrzeni Hilberta^[225]. Prowadzi to do układu równań liniowych jednorodnych oraz macierzy ze współczynnikami c_i . Diagonalizacja macierzy pozwala na uzyskanie przybliżonych wartości energii oraz funkcji falowej stanu podstawowego.

Kolejnym przybliżeniem jest **przybliżenie Borna-Oppenheimera**, zakładające że elektrony są w stanie *natchymiastowo* przystosować swój ruch do zmiany położenia jąder atomowych^[226]. W praktyce separuje to ruch elektronów i jąder (a dokładniej separuje na dwa sprzężone ze sobą równania). Fizycznym uzasadnieniem tego przybliżenia jest ogromna dysproporcja mas jądra atomowego i elektronu.

Przyjmując układ kartezjański, dwa jądra atomowe a, b oraz n elektronów, gdzie jądra mają współrzędne $\vec{R}_a = (X_a, Y_a, Z_a)$ i $\vec{R}_b = (X_b, Y_b, Z_b)$, a i -ty elektron x'_i, y'_i, z'_i , można rozpisać operator Hamiltona dla takiego układu^[224]:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2M_b} \Delta_b - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta'_i + V \quad (2.3)$$

gdzie Δ to operator Laplace'a ($= \frac{\partial^2 x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial z^2}$) pierwsze trzy człony są operatorami energii kinetycznej (jąder oraz elektronów), a ostatni to operator energii potencjalnej oddziaływań jądro – jądro, jądra – elektrony i elektrony – elektrony:

$$V = \frac{Z_a Z_b e^2}{R} - Z_a \sum_i \frac{e^2}{r_{ai}} - Z_b \sum_i \frac{e^2}{r_{bi}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

Jednakże bardziej użyteczny niż układ kartezjański, jest układ w którym można rozpatrywać ruch cząstek względem siebie. Stąd przyjąć można współrzędne oparte na środku masy (X, Y, Z) , wektorce $\vec{R} = \vec{R}_a - \vec{R}_b$ łączącym jądra oraz współrzędnych elektronów $x_i = x'_i - \frac{1}{2}(X_a + X_b)$ (analogicznie dla y_i oraz z_i), mierzonych względem środka geometrycznego układu. Wprowadzając nowe współrzędne do hamiltonianu uzyskuje się^[224]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{xyz} \right] + \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}' \quad (2.5)$$

gdzie $\hat{\mathcal{H}}_0$ to hamiltonian elektronowy:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V \quad (2.6)$$

oraz

$$\hat{\mathcal{H}}' = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + \hat{\mathcal{H}}'' \quad (2.7)$$

gdzie

$$\hat{\mathcal{H}}'' = \left[-\frac{\hbar^2}{8\mu} \left(\sum_i \nabla_i \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{M_b} - \frac{1}{M_a} \right) \nabla_R \sum_i \nabla_i \right] \quad (2.8)$$

oraz μ to zredukowana masa obu jąder ($\mu^{-1} = M_a^{-1} + M_b^{-1}$).

Po odseparowaniu ruchu środka masy (pierwszy człon w równaniu 2.5), otrzymamy równanie własne z operatorem Hamiltona:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}' \quad (2.9)$$

– $\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i$ to operator energii kinetycznej elektronów, V to operator potencjału oddziaływań cząstek ze sobą nawzajem, $\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R$ to operator energii kinetycznej jąder, a operator $\hat{\mathcal{H}}''$ sprzęga ruch jąder i ruch elektronów. Całkowita funkcja falowa może być przedstawiona jako:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k^n \psi_k(\vec{r}; R) f_k(\vec{R}) \quad (2.10)$$

gdzie $\psi_k(\vec{r}; R)$ to funkcje własne $\hat{\mathcal{H}}_0$:

$$\hat{\mathcal{H}}_0(R) \psi_k(\vec{r}; R) = E_k^0(R) \psi_k(\vec{r}; R) \quad (2.11)$$

które zależą od odległości międzyjądrowej R , a $f_k(\vec{R})$ to funkcje opisujące ruchy oscylacyjne i rotacyjne układu. Takie równania po przekształceniach dają:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + E_l^0(R) + H'_{ll}(R) - E \right] f_l = - \sum_{k(\neq l)}^n \Theta_{lk} f_k \quad (2.12)$$

dla $l = 1, 2, \dots, n$, z nieadiabatycznymi operatorami sprzęgającymi

$$\Theta_{lk} = -\frac{\hbar^2}{\mu} \langle \psi_l | \nabla_R \psi_k \rangle_e \nabla_R + H'_{lk} \quad (2.13)$$

Na tym etapie jest to wynik całkowicie ścisły, równoważny z równaniem Schrödingera. Przybliżenie Borna-Oppenheimera zakłada, że krzywe $E_l^0(R)$ dla różnych l leżą daleko od siebie na skali energii, stąd sprzężenie między stanami jest znikome, a wszystkie Θ_{lk} (dla $l \neq k$) są równe zero. Otrzymuje się wtedy:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + E_l^0(R) + H'_{ll}(R) \right] f_l = E f_l \quad (2.14)$$

W przybliżeniu Borna-Oppenheimera funkcja falowa ma postać iloczynową:

$$\Psi \approx \psi_l(\vec{r}; R) f_l(\vec{R}) \quad (2.15)$$

Funkcja $f_l(\vec{R})$ zależy nie tylko od wartości R , ale także od kierunku wektora \vec{R} (stąd opisuje oscylacje jak i rotacje). Przybliżenia Borna-Oppenheimera sprawia, że rozpatrywanie ruchu elektronów przy stałych położeniach jąder staje się możliwe.

Jak zostało opisane wcześniej, aby teraz zastosować metodę wariacyjną należy zaproponować jakąś klasę funkcji próbnych. W historycznie najstarszej i stanowiącej dobry punkt wyjścia **metodzie Hartree-Focka** używa się wyznacznika Slatera zbudowanego z orbitali molekularnych^[227]. Korzystanie z wyznacznika Slatera jest konsekwencją stosowania metody średniego pola (zwanej też metodą cząstek niezależnych), która pozwala uniknąć złożoności problemu wynikającego z N -elektronowej funkcji falowej^[228]. Metoda średniego pola zakłada, że:

- istnieje efektywny operator jednoelektronowy $\hat{F}(i)$ ($i = 1, 2, \dots, N$) o funkcjach własnych φ_k ($\hat{F}\varphi_k = \varepsilon_k\varphi_k$)
- $\langle \tilde{\Psi} | \hat{\mathcal{H}} \tilde{\Psi} \rangle \approx \langle \tilde{\Psi} | \hat{\mathcal{H}}^{ef} \tilde{\Psi} \rangle$, gdzie $\tilde{\Psi}$ jest przybliżoną funkcją falową dla całego układu, $\hat{\mathcal{H}}$ jest elektronowym operatorem Hamiltona (jako, że jądra mają ustalone pozycje), natomiast $\hat{\mathcal{H}}^{ef} = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i)$.
Wtedy spełnione zostaje równanie $\hat{\mathcal{H}}^{ef} \Pi_{i=1}^N \varphi_i(i) = E_0 \Pi_{i=1}^N \varphi_i(i)$, gdzie przybliżona energia całkowita wynosi $E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_k$, a $\Pi_{i=1}^N$ oznacza iloczyn (operację mnożenia) wszystkich $\varphi(i)$

Wyznacznik Slatera to funkcja N elektronów:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

gdzie ϕ_i oznaczają ortonormalne funkcje jednoelektronowe - spinorbitale molekularne. Konstrukcja wyznacznika Slatera sprawia, że wynik jest zawsze antysymetryczny, co spełnia postulat o symetrii funkcje falowej (która musi być antysymetryczna dla fermionów), a w konsekwencji zakaz Pauliego. Jeżeli dwa elektrony mają identyczne współrzędne (przestrzenne i spinowe), to dwie kolumny wyznacznika są identyczne, a całość staje się zerem.

Metoda Hartree-Focka jest metodą wariacyjną, gdzie funkcja próbna ma postać jednego wyznacznika Slatera. Zmieniając postać matematyczną spinorbitali zmniejsza się średnią wartość hamiltonianu, która dana jest wzorem:

$$E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle) \quad (2.17)$$

gdzie indeksy i, j symbolizują spinorbitale, ostre nawiasy notacji Diraca całek $\langle \rangle$ oznaczają całki po współrzędnych przestrzennych i spinowych, natomiast okrągłe nawiasy $()$ oznaczają całki po współrzędnych przestrzennych elektronów. Symbol \hat{h} to operator jednoelektronowy energii kinetycznej elektronu plus operator przyciągania elektron-jądra:

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{a1}} \quad (2.18)$$

Spinorbitale muszą być ortonormalne, a zatem spełniać warunek

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.19)$$

Znalezienie minimum warunkowego odbywa się przez użycie metody nieoznaczonych mnożników Lagrange'a^[229, 230]. Wariacja

$$\delta(E - \sum_{ij} L_{ij} \langle i | j \rangle) \quad (2.20)$$

musi być równa zeru (L_{ij} to nieoznaczone mnożniki Lagrange'a).

Po przekształceniach, otrzymuje się równanie:

$$\left(\hat{h}(1) + \hat{J}(1) - \hat{K}(1)\right) \phi_i(1) = \sum_j L_{ij} \phi_j(1) \quad (2.21)$$

gdzie $\hat{J}(1)$ to całkowity operator kulombowski, a $\hat{K}(1)$ całkowity operator wymienny. Są one zdefiniowane poprzez działanie na dowolną funkcję $u(1)$ elektronu nr 1:

$$\hat{J}(1)u(1) = \sum_j \hat{J}_j(1)u(1) \quad (2.22)$$

$$\hat{K}(1)u(1) = \sum_j \hat{K}_j(1)u(1) \quad (2.23)$$

Równanie 2.21, gdyby po prawej stronie zamienić kombinację liniową wszystkich spinorbitali na jeden z nich (ϕ_i), miałyby podobną postać do równania własnego. Pamiętając jednak o tym, że spinorbitale są jedynie potrzebne do otrzymania optymalnej średniej wartości hamiltonianu i odpowiadającej jej funkcji N -elektronowej, można teoretycznie zmieniać postać spinorbitali, jeżeli nie zmieniają średniej wartości hamiltonianu. Dokonując transformacji liniowej na spinorbitalach ϕ_i [224]:

$$\vec{\phi}' = \vec{A}\vec{\phi} \quad (2.24)$$

gdzie $\vec{\phi}'$ oraz $\vec{\phi}$ oznaczają wektory pionowe o składowych ϕ_i i budując wyznacznik zbudowany ze spinorbitali $\vec{\phi}'$ otrzymuje się ostatecznie:

$$\det \vec{A} \cdot \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.25)$$

czyli wyjściowy wyznacznik Slatera pomnożony przez liczbę $\det \vec{A}$. Jeżeli jest ona niezerowa, gwarantuje to otrzymanie tej samej średniej wartości hamiltonianu. Jedyne warunki jakie trzeba narzucić to wybranie na macierz A macierzy unitarnej U , tj. $UU^\dagger = U^\dagger U = 1$. Wtedy dokonanie transformacji unitarnej na ortonormalnych spinorbitalach jako rezultat da orbitale ϕ' , które również będą ortonormalne. Operatory \hat{J} oraz \hat{K} również są niezmiennicze względem transformacji unitarnej spinorbitali.

W postaci macierzowej równanie 2.21 ma postać:

$$\left(\hat{h}(1) + \hat{J}(1) - \hat{K}(1)\right) \vec{\phi}(1) = \vec{L}\vec{\phi}(1) \quad (2.26)$$

Dokonując transformacji $\vec{\phi} = \vec{U}\vec{\phi}'$ i mnożąc rów. 2.26 z niediagonalnymi mnożnikami Lagrange'a przez \vec{U}^\dagger :

$$\vec{U}^\dagger [\hat{h}(1) + \hat{J}(1) - \hat{K}(1)] \vec{U} \vec{\phi}'(1) = \vec{U}^\dagger \vec{L} \vec{U} \vec{\phi}'(1) \quad (2.27)$$

Wybierając macierz \vec{U} tak, by $\vec{U}^\dagger \vec{L} \vec{U}$ było macierzą diagonalną, oraz oznaczając elementy przekątne jako ε_i można otrzymać:

$$\left(\hat{h}(1) + \hat{J}(1) - \hat{K}(1)\right) \vec{\phi}(1)' = \vec{\varepsilon} \vec{\phi}(1)' \quad (2.28)$$

gdzie $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}$.

Opuszczając prim, można zapisać równanie Focka dla pojedynczego spinorbitalu

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \quad (2.29)$$

gdzie operator Focka \hat{F}

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \hat{J}(1) - \hat{K}(1) \quad (2.30)$$

Rozwiązaniem równania Focka są spinorbitale kanoniczne, a ε_i jest energią orbitalną dla spinorbitalu ϕ_i . Typową metodą rozwiązywania równań w metodzie Hartee-Focka jest **metoda pola samouzgodnionego** (ang. **SCF**, *Self-Consistent Field*)^[231, 228]. Wybierając dowolne orbitale molekularne, wstawiając je do operatora Focka i rozwiązując równanie 2.29 otrzymujemy przybliżone orbitale. Wybierając spośród nich te, które mają niskie energie orbitalne możemy utworzyć nowy operator Focka, a pętla się zamyka. Gdy kolejne iteracje praktycznie nie zmieniają postaci orbitali (zgodnie z zadaniem kryterium różnicy/dokładności), uznaje się że równania Focka są rozwiązane.

2.1.1 Teoria funkcjonału gęstości

Metoda Hartree-Focka stanowi dobre przybliżenie dla wielu układów, jednakże nie radzi sobie całkowicie z metalami oraz nie uwzględnia korelacji elektronów (niektóre późniejsze metody bazujące na metodzie HF, takie jak metoda oddziaływanie konfiguracji (CI) czy metoda sprzężonych klastrów (CC) próbują to adresować). Chociaż w metodzie HF postać hamiltonianu jest znana, ciężko jest uzyskać dobrą funkcję falową. Sytuacja jest nieco odmienna w **teorii funkcjonału gęstości (DFT, ang. Density Functional Theory)**^[232, 233]. Jej celem jest obliczanie gęstości elektronowej i energii bez użycia funkcji falowej lub orbitali. Również wychodzi ona od przybliżenia Borna-Oppenheimera (ustalone położenie jąder) i poszukuje stanu podstawowego układu. Podwaliny pod DFT podłożyły dwa twierdzenia Hohenberga-Kohna, a metoda Kohna-Shama pozwoliła na prowadzenie obliczeń.

Pierwsze twierdzenie Hohenberga-Kohna^[232] głosi, że gęstość elektronowa stanu podstawowego $\rho_0(r)$ jest funkcjonałem zewnętrznego potencjału $v(r)$, oraz że sytuacja odwrotna także jest prawdziwa - zewnętrzny potencjał $v(r)$ jest unikalnym funkcjonałem gęstości elektronowej $\rho_0(r)$. Obie te wartości są niejako równoważne i mogą być używane do opisu właściwości stanu podstawowego.

Drugie twierdzenie Hohenberga-Kohna jest analogią zasady wariacyjnej, tj. istnieje pewien funkcjonał gęstości elektronowej ρ taki że:

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] = E_0 \quad (2.31)$$

Oznacza to, że tylko dla gęstości elektronowej równej gęstości stanu podstawowego ρ_0 , funkcjonał $E[\rho]$ pozwala otrzymać energię stanu podstawowego E_0 . Stąd funkcjonał Hohenberga-Kohna $E^{HK}[\rho]$ osiąga minimum energii E_0 dla gęstości elektronowej stanu podstawowego ρ_0 . Znając gęstość stanu podstawowego de facto otrzymujemy informację o funkcji falowej stanu podstawowego oraz wszystkich właściwościach

układu. Jedynym problemem jest matematyczna postać funkcjonału $E[\rho]$, która na razie nie jest znana.

W normalnym układzie, zewnętrzne pole $v(\vec{r})$, na przykład pochodzące od coulombowskiego oddziaływania z jądrami (o ładunkach Z_α i pozycjach \vec{r}_α), działające na elektron (o pozycji \vec{r}) może być opisane równaniem:

$$v(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \left(-\frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|} \right) \quad (2.32)$$

W **metodzie Kohna-Shama**^[224, 233] rozpatrujemy układ N nieoddziaływujących ze sobą elektronów poruszających się nie w polu pochodzącym od jąder atomowych, lecz w jakimś zewnętrznym potencjale $\hat{v}_0(r)$, który ma taką postać, że gęstość ρ nie ulega zmianie w porównaniu z gęstością ρ_0 odpowiadającą stanowi podstawowemu rzeczywistego układu.

Takie przedstawienie problemu sprawia, że do rozwiązania otrzymujemy oczywiście problem jednoelektronowy (przy założeniu, że znamy postać operatora $\hat{v}_0(r)$):

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + \hat{v}_0(r) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.33)$$

gdzie ϕ_i oznaczają spinorbitale Kohna-Shama.

Całkowita funkcja falowa również będzie wyznacznikiem Slatera (nazywanym w tej metodzie również wyznacznikiem Kohna-Shama). Gęstość elektronowa, która z założenia jest gęstością idealną i prawdziwą, równa się:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma} |\phi_i(r, \sigma)|^2 \quad (2.34)$$

Wyrażenie na całkowitą energię elektronową dane jest jako:

$$E = T_0 + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.35)$$

gdzie pierwszy człon, T_0 to energia kinetyczna dla układu nieoddziaływujących ze sobą elektronów:

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \Delta \phi_i \rangle \quad (2.36)$$

drugi człon opisuje oddziaływanie elektronów z jądrami atomowymi, a trzeci człon to samooddziaływanie chmury elektronowej ze sobą:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.37)$$

Cechą metody DFT jest to, że w członie E_{xc} (tzw. **energia korelacji-wymiany**) zawarta jest cała pozostała, brakująca energia, która jest analitycznie trudniejsza do policzenia. Jest to energia korelacji (wynikająca z odpychania się elektronów, skutek czego dookoła każdego z nich powstaje tzw. dziura coulombowska), energia wymiany (wynikająca z zakazu Pauliego, elektrony o tych samych spinach unikają się i dookoła każdego z nich powstaje tzw. dziura Fermiego) oraz poprawka na energię kinetyczną oddziaływujących

elektronów. Oczywiście postać E_{xc} jest nieznaną. Dodatkowo dalej efektywny, zewnętrzny potencjał \hat{v}_0 nie ma jeszcze zdefiniowanej postaci.

Następny krok wymaga rozpisania wariacji (czyli liniowej części zmiany) wyrażenia na E wskutek zmian spinorbitali. Po pierwsze

$$\phi_i^* \rightarrow \phi_i^* + \delta\phi_i^* \quad (2.38)$$

$$\rho \rightarrow \rho + \delta\rho \quad (2.39)$$

$$\delta\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \delta\phi_i^*(\vec{r}, \sigma) \phi_i(\vec{r}, \sigma) \quad (2.40)$$

prawie strony wyrażen 2.38 – 2.40 należy podstawić do równania 2.35 oraz rozwiązać je, zatrzymując jedynie człony liniowe w przyrostach (wariacje). Wariacje poszczególne członów E można rozpisać:

$$\delta T_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \delta\phi_i | \Delta \phi_i \rangle \quad (2.41)$$

$$\delta \int v \delta\rho d\vec{r} = \sum_{i=1}^N \langle \delta\phi_i | v \phi_i \rangle \quad (2.42)$$

$$\delta J = \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \delta\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \sum_{i,j=1}^N \langle \delta\phi_i(\vec{r}_2, \sigma_2) | J_j(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_2, \sigma_2) \rangle_2 \quad (2.43)$$

gdzie $\langle | \rangle_2$ oznacza całkowanie po współrzędnych przestrzennych i sumowanie po współrzędnej spinowej drugiego elektronu.

$$\delta E_{xc} = \int d\vec{r} \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \delta\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \langle \delta\phi_i | \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \phi_i \rangle \quad (2.44)$$

Wariacje spinorbitali w powyższych wzorach muszą spełniać warunek ortonormalności dla $i, j = 1, \dots, N$, co daje:

$$\langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (2.45)$$

Mnożąc każdy z powyższych członów przez nieoznaczony mnożnik Lagrange'a ε_{ij} , dodając je do siebie, a następnie odejmując od wariacji δE i przyrównując do zera (ponieważ wariacja E jest równa 0 dla minimum energii, które jest szukane) otrzymuje się:

$$\delta E - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (2.46)$$

czyli

$$\sum_{i=1}^N \left\langle \delta\phi_i \left| \left\{ \left[-\frac{1}{2} \Delta + v \right] \sum_{j=1}^N \hat{J}_j + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \right\} \phi_i - \sum_j \varepsilon_{ij} \phi_j \right. \right\rangle = 0 \quad (2.47)$$

Jedyną możliwością, żeby powyższe równanie było równe zero jest aby każdy ket $|\rangle$ był równy zero, co daje:

$$\left\{-\frac{1}{2}\Delta + v + \hat{v}_{coul} + \hat{v}_{xc}\right\}\phi_i = \sum_j^N \varepsilon_{ij}\phi_j \quad (2.48)$$

$$\hat{v}_{coul} \equiv \sum_{j=1}^N \hat{J}_j \quad (2.49)$$

$$\hat{v}_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.50)$$

Po pozbyciu się nediagonalnych mnożników Lagrange'a można otrzymać **równania Kohna-Shama**, które mają postać podobną do równań Focka:

$$\left\{-\frac{1}{2}\Delta + v + \hat{v}_{coul} + \hat{v}_{xc}\right\}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (2.51)$$

które również rozwiązuje się iteracyjnie, w sposób samouzgodniony. Ostatecznie operator \hat{v}_0 ma postać:

$$\hat{v}_0 = v + \hat{v}_{coul} + \hat{v}_{xc} \quad (2.52)$$

gdzie jedynym członem, którego postaci dalej nie znamy jest \hat{v}_{xc} .

W praktyce, Teoria Funkcjonału Gęstości ma w sobie trzy rodzaje przybliżeń. Pierwszym jest przybliżenie Borna-Oppenheimera. Drugie wynika z metody wariacyjnej i rozwiązywania równań w sposób samouzgodniony – chociaż cykle diagonalizacji macierzy ze spinorbitalami Kohna-Shama, obliczenia ρ oraz operatora \hat{v}_0 , rozwiązanie równań Kohna-Shama i otrzymanie nowych spinorbitali zbliżają do prawdziwego rozwiązania dla stanu podstawowego, w praktyce czas obliczeniowy jest ograniczeniem (stąd obliczenia zawsze mają określone kryteria zbieżności obliczeń/dokładności). Ostatnie przybliżenie zawiera się w energii korelacji-wymiany. Jest to część energii, która zawiera wszystkie niemożliwe do analitycznego obliczenia człony, stąd używa się różnych metod przybliżania E_{xc} .

2.1.2 Energia korelacji-wymiany

Jedną z metod wyznaczania E_{xc} jest **przybliżenie lokalnej (spinowej) gęstości (L(S)DA**, ang. *Local (Spin) Density Approximation*)^[232, 234, 235]. Zakłada ono, że lokalnie gęstość elektronowa jest jednorodna i może być opisana modelem gazu elektronowego. Energia korelacji-wymiany jest zdefiniowana jako

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.53)$$

gdzie $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ to energia korelacji wymiany jednego elektronu. Składową korelacji oraz wymiany członu ε_{xc} można rozpatrywać niezależnie. ε_x dane jest analitycznie jako^[236]

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.54)$$

zaś postać ε_c została dokładnie określona dopasowując dane z symulacji Monte-Carlo dla jednorodnego gazu elektronowego^[237]. W praktyce LDA jest często używane ze względu na małe koszty obliczeniowe. I chociaż daje lepsze rezultaty niż metoda Hartree-Focka oraz pozwala uzyskać dobre geometrie cząsteczek, częstości drgań i potencjały jonizacji, nie radzi sobie z energiami wiązań, stabilnością fazową czy właściwościami magnetycznymi.

Kolejnym przybliżeniem jest **przybliżenie rozwinięcia gradientowego** (ang. **GGA**, *Gradient Expansion Approximation*)^[238, 239]. Autorzy GEA zauważyli, że zależność E_{xc} od ρ może być nielokalna, stąd w równaniach uwzględnia się gradient ρ , co lepiej przybliży układ niejednorodny. W metodzie tej, traktuje się LDA jako pierwszy człon szeregu Tylora, następnie dodając kolejne poprawki

$$E_{xc}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \cdot \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} + \sum_{\alpha, \beta} \int C_{xc}^{\alpha, \beta}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla \rho_\alpha}{\rho_\alpha^{2/3}} \frac{\nabla \rho_\beta}{\rho_\beta^{2/3}} d\vec{r} + \dots \quad (2.55)$$

Podobnie jak w LDA, człony korelacji oraz wymiany są niezależne i ich postaci można poszukiwać osobno. Przykładowo, człon wymiany można zapisać jako

$$E_x^{GEA} = E_x^{LDA} - \sum_{\alpha} \int F(S_\alpha) \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.56)$$

gdzie argumentem funkcji F jest zredukowany gradient gęstości dla spinu α

$$S_\alpha(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho_\alpha(\vec{r})|}{\rho_\alpha^{4/3}(\vec{r})} \quad (2.57)$$

który określa lokalną niejednorodność (przyjmuje duże wartości dla dużych gradientów, a także dla regionów o małej gęstości elektronowej).

Uogólnione przybliżenie gradientowe (ang. **GGA**, *Generalized Gradient Approximation*) to grupa funkcjonalów o ogólnym wzorze^[240]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int d^3r f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) \quad (2.58)$$

Aktualnie istnieje wiele różnych funkcji f , które można podzielić na dwie grupy – lokalne, których konstrukcja wychodzi od jednorodnego gazu elektronowego, oraz semiempiryczne, które zawierają jeden lub

więcej parametrów dopasowanych do konkretnego systemu. W porównaniu do L(S)DA, GGA poprawniej wyznacza energie układu (całkowitą, atomizacji, barier energetycznych, różnic strukturalnych). Istnieje dużo przybliżeń dla energii korelacji-wymiany, z dodatkowymi członami uwzględniającymi gradient. Z grupy "lokalnych" są to m.in.: B86, LG, P, PBE, mPBE, PW91. Do grupy semiempirycznych należą m.in.: B, CAM, FT97, O, PW, mPW, B88, P86, LYP. Nazwa funkcjonału pochodzi od nazwisk twórców, a numer oznacza rok publikacji (np. PW86 to Pedrew i Wang, 1986 rok). Zazwyczaj osobno poszukuje się funkcjonałów opisujących korelację i wymianę, a ich człony można teoretycznie dowolnie ze sobą łączyć otrzymując nowe funkcjonały, jednakże w praktyce tylko niektóre połączenia są stosowane.

Kolejną grupą są funkcjonały **meta-GGA**^[241], które starają się poprawić dokładność obliczeń poprzez dodanie drugiej pochodnej (laplasjanu) gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(\vec{r})$. Gęstość energii kinetycznej, τ pochodząca z obsadzonych orbitali KS zawiera tę samą informację co laplasjan, stąd w meta-GGA zazwyczaj używa się tej pierwszej:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int d^3r f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta, \tau_\alpha, \tau_\beta) \quad (2.59)$$

gdzie całkowita gęstość energii kinetycznej dla obsadzonych orbitali Kohna-Shama $\psi_{i\sigma}(\vec{r})$ wyraża się jako:

$$\tau_\sigma(\vec{r}) = \sum_i^{\text{obsadzone}} \frac{1}{2} |\nabla\psi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (2.60)$$

Do popularnych funkcjonałów meta-GGA należą B95, B98, ISM, TPSS oraz revTPSS.

Funkcjonały hybrydowe są grupą funkcjonałów powstałą poprzez połączenie znanego z modelu HF, "dokładnego" wyrażenia na energię wymiany wynikającą z pojedynczego wyznacznika Slatera:

$$E_X^{\text{exactHF}}[\rho] = -\frac{1}{4} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\vec{r}_1; \vec{r}_2)\rho(\vec{r}_2; \vec{r}_1)}{r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (2.61)$$

z członem korelacji z GGA. Człon wymiany jest tutaj nielokalny, a człon korelacji - lokalny. Proste zmieszanie tych dwóch członów prowadzi do otrzymania złych wyników, stąd w funkcjonałach hybrydowych dodaje się też część członu wymiany GGA. Ogólne równanie można zapisać jako:

$$E_{XC}^{\text{hybr}} = a \underbrace{E_X^{\text{exactHF}}}_{\text{dokładna nielokalna wymiana}} + (1-a) \underbrace{E_X^{\text{GGA}}}_{\text{lokalna wymiana GGA}} + \underbrace{E_C^{\text{GGA}}}_{\text{lokalna korelacja GGA}} \quad (2.62)$$

Przykładowo, popularny funkcjonał hybrydowy **B3LYP** (powstały przez połączenie funkcjonału trój-parametrowego Becke'go B3 z poprawkami z 1988 roku oraz funkcjonału Lee-Yang-Parr) ma postać:

$$E_{XC} = E_{XC}^{\text{LSDA}} + 0.2(E_X^{\text{exactHF}} - E_X^{\text{LSDA}}) + 0.72E_X^{\text{B88}} + 0.81E_C^{\text{LYP}} \quad (2.63)$$

W praktyce, nie ma jednego najlepszego funkcjonału korelacji-wymiany, a jego wybór zależy od dostępnych zasobów obliczeniowych, rodzaju układu oraz właściwości które chce się uzyskać.

2.1.3 Obliczenia w układach periodycznych

Dotychczas w równaniach nie rozpatrywano konkretnych układów. Zazwyczaj, dla prostoty równań, były to układy o nieokreślonej liczbie jąder/elektronów, lub układy o dwóch jądrach atomowych. W rzeczywistych materiałach liczba atomów osiąga tak ogromne wartości, że rozwiązywanie równań Kohna-Shama dla wszystkich z nich byłoby praktycznie niewykonalne, nawet na nowoczesnych superkomputerach. Na szczęście, wielka ilość materiałów jest (w przybliżeniu) układami periodycznymi, tj. wykazującymi symetrię translacyjną rozkładu atomów. Periodyczność jest bardzo przydatną cechą, która znacznie uprości obliczenia. Aby jednak do niej dotrzeć, należy najpierw opisać strukturę krystaliczną ciał stałych, która składa się z dwóch części – sieci Bravais oraz bazy atomowej.

Sieć Bravais to nieskończony zbiór dyskretnych punktów (węzłów) wyznaczonych przez wszystkie wektory translacji sieci \vec{R} :

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.64)$$

gdzie $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$, a a_1, a_2, a_3 to wektory bazy.

Baza atomowa to zbiór atomów związanych z każdym węzłem sieci. Położenie środka atomu i bazy względem węzła sieci opisuje wektor:

$$\vec{r}_i = x_i\vec{a}_1 + y_i\vec{a}_2 + z_i\vec{a}_3 \quad (2.65)$$

Komórką elementarną nazywa się objętość, która przesunięta translacyjnie zgodnie z wektorami sieci Bravais wypełnia całkowicie całą przestrzeń (bez nachodzenia na siebie czy pustych przestrzeni). Komórka elementarna nie jest jednoznacznie określona. Wyróżnia się komórkę prymitywną, która jest minimalną objętość kryształu spełniającą wcześniejsze założenie o translacyjnym wypełnieniu całej przestrzeni, oraz komórkę konwencjonalną, która jest wybierana na podstawie wygody dla krystalografów (często z uwagi na symetrię), jest jednakże wielokrotnością komórki prymitywnej. Komórką Wignera-Seitza nazywa się komórkę prymitywną skonstruowaną poprzez poprowadzenie z danego węzła odcinków łączących go z najbliższymi sąsiadami, a następnie przecięciu ich w połowie długości płaszczyznami prostopadłymi.

Istnieje siedem układów wektorów bazowych sieci Bravais, które tworzą siedem układów krystalograficznych. Dodatkowo można uwzględnić cztery sposoby centrowania atomów (prymitywne, na podstawach, na ścianach oraz przestrzenne), co daje łącznie 14 możliwych sieci Bravais.

Aby poruszać się po sieci krystalicznej, potrzebna jest znajomość prostych sieciowych oraz płaszczyzn sieciowych. Proste sieciowe definiowane są jako $[uvw]$, trzy liczby całkowite, pierwsze względem siebie na podstawie równania:

$$\frac{x}{a} : \frac{y}{b} : \frac{z}{c} = u : v : w \quad (2.66)$$

Płaszczyzna sieciowa jest wyznaczana poprzez dwie, nierównoległe proste sieciowe leżące na niej. Definiuje się je poprzez wskaźniki Millera (h, k, l) :

$$h : k : l = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix} \quad (2.67)$$

Wektor $[h, k, l]$ jest wektorem prostopadłym do płaszczyzny sieciowej, który jednoznacznie definiuje jej orientację.

Dla danej sieci Bravais zdefiniowanej przez zbiór wektorów \vec{R} , istnieje także **sieć odwrotna**, dla której zachodzi równość:

$$\vec{K}_j \cdot \vec{R}_i = 2\pi M_{ij} \quad (2.68)$$

gdzie M_{ij} to dowolne liczby $\in \mathbb{Z}$.

Sieć odwrotna również jest siecią Bravais, a wektory bazy sieci odwrotnej spełniają w stosunku do bazy sieci prostej relację:

$$\vec{K} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (2.69)$$

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.70)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \quad (2.71)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (2.72)$$

gdzie $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ to podstawowe wektory sieci odwrotnej. Spełniają one także zależność $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$, gdzie δ_{ij} to delta Kroneckera.

Sieć odwrotna jest zbiorem tych wszystkich wektorów falowych \vec{K} , dla których fale płaskie mają okresowość sieci rzeczywistej, a zarazem \vec{K} jest wektorem falowym fali płaskiej o długości $2\pi/|\vec{K}|$. Falę płaską o wektorze wodzącym \vec{r} , w chwili t można zapisać jako:

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{K} \cdot \vec{r} + \omega t)} \quad (2.73)$$

Skąd wynika, że fala płaska w punkcie $\vec{R} + \vec{r}$, gdzie \vec{R} jest wektorem sieci rzeczywistej:

$$\Psi(\vec{R} + \vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{K} \cdot \vec{R} + \vec{K} \cdot \vec{r} + \omega t)} = \Psi(\vec{r}, t) e^{i(\vec{K} \cdot \vec{R})} = \Psi(\vec{r}, t) e^{i2\pi(n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3)} = \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.74)$$

Każdy wektor \vec{K} jest także prostopadły do odpowiedniego zbioru płaszczyzn sieci rzeczywistej opisanej wzkaźnikami Millera (h, k, l) :

$$\vec{K}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.75)$$

Ostatecznie objętość komórki sieci odwrotnej:

$$V_{\vec{K}} = \frac{(2\pi)^3}{V_r} \quad (2.76)$$

gdzie V_r jest objętością komórki elementarnej w sieci rzeczywistej.

Komórka Wignera-Seitza w sieci odwrotnej nazywana jest (pierwszą) **strefą Brillouina**, której konstrukcja jest analogiczna. Grupa punktowa symetrii pierwszej strefy Brillouina oraz grupa symetrii sieci odwrotnej jest taka sama jak grupa symetria danej sieci krystalograficznej.

Mając na uwadze opis matematyczny struktury krystalicznej, można przejść do rozważań na temat translacji. Operatory translacji $\hat{T}_{\vec{R}_i}$ są zdefiniowane jako przesunięcie funkcji, na którą działa operator o wektor \vec{R}_i :

$$\hat{T}_{\vec{R}_i} f(\vec{r}) = f(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.77)$$

Potencjał V jest oczywiście periodyczny dla każdego \vec{R}_i

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.78)$$

Dodatkowo efektywny hamiltonian jednoelektronowy komutuje z dowolnym operatorem translacji:

$$\hat{\mathcal{H}}\hat{T}(\vec{R}_i) = \hat{T}(\vec{R}_i)\hat{\mathcal{H}} \quad (2.79)$$

Stąd funkcje własne hamiltonianu są również funkcjami własnymi operatorów translacji, tj. $\hat{\mathcal{H}}\psi = E\psi$ oraz $\hat{T}(\vec{R}_j)\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} - \vec{R}_j) = \lambda_{\vec{R}_j}\psi(\vec{r})$. Z symetrii potencjału V wynika także równość gęstości prawdopodobieństw w różnych komórkach elementarnych:

$$|\psi(\vec{r} - \vec{R}_j)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2 \quad (2.80)$$

dla dowolnego \vec{R}_j , co oznacza że w wyżej zapisanym równaniu $|\lambda_{\vec{R}_j}|^2 = 1$.

Można stąd zapisać

$$\lambda_{\vec{R}_j} = e^{-i\theta_{\vec{R}_j}} \quad (2.81)$$

gdzie postać $\theta_{\vec{R}_j}$ na razie nie jest znana.

Z równania $\hat{T}(\vec{R}_j)\psi(\vec{r}) = \lambda_{\vec{R}_j}\psi(\vec{r})$ wynika, że:

$$\lambda_{\vec{R}_j}\lambda_{\vec{R}_l} = \lambda_{\vec{R}_j+\vec{R}_l} \quad (2.82)$$

ponieważ

$$\hat{T}(\vec{R}_j + \vec{R}_l)\psi(\vec{r}) = \lambda_{\vec{R}_j+\vec{R}_l}\psi(\vec{r}) \quad (2.83)$$

Z drugiej strony

$$\hat{T}(\vec{R}_j + \vec{R}_l)\psi(\vec{r}) = \hat{T}(\vec{R}_j)\hat{T}(\vec{R}_l)\psi(\vec{r}) = \lambda_{\vec{R}_l}\hat{T}(\vec{R}_j)\psi(\vec{r}) = \lambda_{\vec{R}_j}\lambda_{\vec{R}_l}\psi(\vec{r}) \quad (2.84)$$

Ponieważ równania te mają być słuszne dla dowolnych translacji \vec{R}_j, \vec{R}_l wystarczy by

$$\theta_{\vec{R}_j} = \vec{k} \cdot \vec{R}_j \quad (2.85)$$

Gdzie wektor \vec{k} to tzw. **wektor falowy**. Wtedy mnożenie $\lambda * \lambda$ odpowiada dodawaniu w wykładniku, co daje sumę wektorów \vec{R} .

Wnioskiem z powyższych równań jest to, że funkcje własne hamiltonianu jednoelektronowego i operatorów translacji w kryształach mają następujące wartości własne operatora translacji:

$$\lambda_{\vec{R}_j} = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \quad (2.86)$$

gdzie wektor \vec{k} jest charakterystyczny dla funkcji, a nie dla kierunku \vec{R}_j . Stąd orbitale $\psi(\vec{r})$ można oznaczyć poprzez k : $\psi(r) \rightarrow \psi_k(r)$, niejako indeksując je.

Twierdzenie Blocha^[242] głosi, że wartość funkcji jednoelektronowej w kryształach, w punkcie przesuniętym o wektor \vec{R}_j jest równa:

$$\psi_k(\vec{r} - \vec{R}_j) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \psi_k(\vec{r}) \quad (2.87)$$

czyli pierwotna funkcja jest mnożona przez pewien czynnik fazowy $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j}$. Dodatkowo funkcja otrzymana jako liniowa kombinacja funkcji o tym samym indeksie k , również zachowa się względem translacji jak funkcja z indeksem k . Przykładowo

$$\hat{T}(\vec{R}_i)(c_1\phi_k(\vec{r}) + c_2\psi_k(\vec{r})) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i}(c_1\phi_k(\vec{r}) + c_2\psi_k(\vec{r})) \quad (2.88)$$

Bloch zbudował też następującą funkcję jednoelektronową (tzw. **funkcję Blocha**)^[242, 243] opisującą stan elektronu w periodycznym polu potencjału krystalicznego:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \chi(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (2.89)$$

gdzie sumowanie przebiega po całej sieci, a funkcja ϕ automatycznie jest funkcją własną operatorów translacji i może być również indeksowana przez k . Funkcje $\chi(\vec{r})$ będą na nasze potrzeby orbitalami atomowymi, a ψ_k w praktyce jest bardzo często tworzone jako liniowa kombinacja funkcji ϕ .

Innym sposobem tworzenia funkcji, które mogą być indeksowane przez k jest wykorzystanie zależności jak dla potencjału V . Przykładowo dla funkcji $u(\vec{r})$:

$$\hat{T}(\vec{R}_i)u(\vec{r}) = u(\vec{r}) \quad (2.90)$$

można utworzyć funkcję $\phi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u(\vec{r})$.

Z uwagi na periodyczność układów, dużo wygodniejsze matematycznie jest posługiwanie się *siecią odwrotną*. Jeżeli rozpatrzmy dwa wektory w przestrzeni odwrotnej, \vec{k}' i \vec{k}'' , powiązane relacją $\vec{k}'' = \vec{k}' + \vec{K}_s$, gdzie \vec{K}_s jest wektorem sieci odwrotnej, to można rozpisać dla nich funkcję Blocha:

$$\begin{aligned} \phi_{k''} &= \sum_j e^{i\vec{k}''\cdot\vec{R}_j} \chi(\vec{r} - \vec{R}_j) = \sum_j e^{i(\vec{k}' + \vec{K}_s)\cdot\vec{R}_j} \chi(\vec{r} - \vec{R}_j) = \\ &= e^{i\vec{K}_s\cdot\vec{R}_j} \sum_j e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} \chi(\vec{r} - \vec{R}_j) = e^{i2\pi M_{sj}} \sum_j e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} \chi(\vec{r} - \vec{R}_j) = \\ &= \sum_j e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} \chi(\vec{r} - \vec{R}_j) = \phi_{k'} \end{aligned} \quad (2.91)$$

Stąd widać, że pomimo przesunięcia o wektor sieci odwrotnej \vec{K}_s , wektory \vec{k}' i \vec{k}'' są równoważne. Przy rozważaniu stanów elektronowych w kryształach wystarczające jest rozważanie jedynie wektorów \vec{k} zawierających się wewnątrz, i na powierzchni, pierwszej strefy Brillouina.

Twierdzenie Blocha oznacza, że funkcja falowa ψ może być zapisana jako iloczyn fali płaskiej oraz funkcji zdefiniowanej wewnątrz komórki elementarnej, o periodyczności sieci krystalicznej:

$$\psi_k^n(\vec{r}) = u_k^n(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.92)$$

gdzie n jest główną liczbą kwantową, indeksującą kolejne pasma. Funkcje $u_k^n(\vec{r})$ stanowią przyjętą bazę. Dla fal płaskich, funkcje te można zapisać jako:

$$u_k^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,k} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (2.93)$$

wtedy ψ może być zapisane jako:

$$\psi_k^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,k} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (2.94)$$

Orbitale Kohna-Shama mogą być wyrażone przy pomocy tego równania. Dalsze obliczenia wykonywane są metodą samouzgodnioną, w taki sam sposób jak zostało to opisane wcześniej (patrz strona 35) – diagonalizacja macierzy z orbitalami Kohna-Shama pozwala na uzyskanie wartości własnych i współczynników $c_{\vec{K}}^{n,k}$, a całość dalej oblicza się w sposób iteracyjny. Im więcej funkcji bazowych użytych w kombinacji liniowej, tym lepsze przybliżenie funkcji własnych, lecz także większe macierze i dłuższy czas diagonalizacji.

Oczywiście fale płaskie są tutaj tylko przykładem, a ich zastosowanie w praktyce jest dość ograniczone. Istnieją inne zestawy funkcji bazowych, omówione poniżej. Często w chemii kwantowej stosowane są bazy wykładnicze orbitali atomowych o ogólnej postaci:

$$g(\vec{r}) = f(x, y, z) \exp(-\zeta r^n) \quad (2.95)$$

gdzie $f(x, y, z)$ jest wielomianem. Taki orbital atomowy jest skupiony w pobliżu punktu $(0, 0, 0)$. Jest to sytuacja inna niż w przypadku nie-zlokalizowanych fal płaskich. Jeżeli wykładnik $n = 1$, mamy do czynienia z **orbitalami slaterowskimi** (ang. **STO**, *Slater Type Orbitals*), a w przypadku $n = 2$ mamy **orbitale gaussowskie** (ang. **GTO**, *Gaussian Type Orbitals*).

Orbital atomowy $g(\vec{r})$ można w przestrzeni przesunąć o wektor \vec{A} (operacja translacji $\hat{T}(\vec{A})$) i otrzymać nową funkcję:

$$\hat{T}(\vec{A})g(\vec{r}) = g(\hat{T}^{-1}(\vec{A})\vec{r}) = g(\hat{T}(-\vec{A})\vec{r}) = g(\vec{r} - \vec{A}) \quad (2.96)$$

ponieważ $\hat{T}^{-1}(\vec{A}) = \hat{T}(-\vec{A})$. Orbital scentrowany w punkcie wskazanym z początku układu współrzędnych przez wektor \vec{A} to:

$$g(\vec{r} - \vec{A}) = f(x - A_x, y - A_y, z - A_z) \exp(-\zeta |\vec{r} - \vec{A}|^n) \quad (2.97)$$

Centrowanie orbitali atomowych w wielu punktach przestrzeni jest znacznie bardziej ekonomiczne, z punktu widzenia czasu obliczeniowego. Teoretycznie można też zbudować dowolnie skomplikowany orbital

molekularny korzystając wyłącznie z orbitali $g(\vec{r}) = \exp(-\zeta|\vec{r} - \vec{A}|^n)$, tj. z funkcją $f(x, y, z) = \text{const}$ (co potocznie nazywa się orbitalami 1s), jednakże bardziej skomplikowana postać wielomianu $f(x, y, z)$ jest ponownie bardziej opłacalna.

Część radialna **orbitalu slaterowskiego** dana jest wyrażeniem:

$$g(r) = Nr^{n-1}\exp(-\zeta r) \quad (2.98)$$

gdzie n jest liczbą naturalną, ζ jest liczbą dodatnią, r to odległość pomiędzy elektronem a jądrem atomowym, a N to stała normalizująca. Zazwyczaj jako części kątovej używa się harmonik sferycznych $Y_{lm}(r)$. STO są podobne do orbitali atomu wodoru (1s), jednakże część radialna jest uproszczona. Posiadają one jednakże tę samą cechę co prawdziwe orbitale, tj. zanikają przy oddalaniu się od jądra. Jednakże przez to, że w hamiltonianie pojawiają się oddziaływania elektron-elektron, przy obliczaniu całek pojawiają się części od kilku różnie scentrowanych orbitali atomowych, co jest bardzo czasochłonne obliczeniowo (dla STO, całki więcej niż dwu-centrowe obliczane są numerycznie zamiast analitycznie).

Część radialna **orbitali gaussowskich** jest dana wyrażeniem:

$$g(r) = Nr^{n-1}\exp(-\zeta r^2) \quad (2.99)$$

gdzie ponownie część kątowa jest zazwyczaj harmonikiem sferycznym. Główną zaletą GTO jest to, że iloczyn dwóch orbitali gaussowskich na centrach A oraz B jest również orbitalem gaussowskim na centrze P (leżącym na linii pomiędzy A i B). Jedyne należy uwzględnić nową stałą normalizacyjną K :

$$\exp(-\zeta_A r_A^2)\exp(-\zeta_B r_B^2) = K\exp(-\zeta_P r_P^2) \quad (2.100)$$

Stąd obliczanie całek dla GTO jest znacznie bardziej wydajne i dokładne, wszystkie całki mogą być też obliczone analitycznie. Co prawda pojedynczy orbital gaussowski nie przybliży tak dobrze kształtu rzeczywistych orbitali atomowych (w porównaniu do STO), ale można użyć ich większej liczby. Orbitale gaussowskie stanowiły duży krok w chemii kwantowej i aktualnie są dużo bardziej popularne od orbitali slaterowskich.

Orbitalami hybrydowymi nazywa się rodzinę orbitali skonstruowanych jako kombinacja zlokalizowanych orbitali oraz fal płaskich. Historycznie pierwszą była metoda **stowarzyszonych fal płaskich** (ang. **APW**, *Augmented Plane Waves*) zaproponowana przez Slatera w 1937 roku^[244]. Polega ona na podzieleniu przestrzeni na dwa obszary – atomowy (A) oraz międzywęzłowy (I), rozgraniczone przez sferę o promieniu r_i , w których używa się innych rodzajów funkcji:

$$\varphi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in A \end{cases} \quad (2.101)$$

Fala płaska jest dołączona do sferycznych funkcji na granicy sfery o promieniu r_i . Współczynniki A_{lm} mają zapewniać ciągłość funkcji $\Phi(k, r)$ na granicy. Mają one wtedy postać:

$$A_{lm} = 4\pi i^l Y_{lm}^*(\theta_k, \phi_k) [j_l(kr_i)/u_l(E, r_i)] \quad (2.102)$$

co implikuje, że $\varphi(k, r)$ byłoby ciągłe w r_i gdyby uwzględnić wszystkie harmoniki sferyczne. W rzeczywistych obliczeniach można uwzględnić jedynie skończoną liczbę członów (zazwyczaj do $l = 12$).

Wtedy φ ma małą nieciągłość w pobliżu r_i . Co więcej, nawet jeśli założymy, że φ jest ciągłe, jej pochodna jest nieciągła. W funkcji $u_l(E, r)$, energia może być wybrana na dwa sposoby. Oryginalnie Slater zaproponował by E oznaczało energię funkcji falowej $\varphi_n(k, r)$ którą staramy się ustalić. Później, energia E została ustawiona jako wartość oczekiwana hamiltonianu z pojedynczą stowarzyszoną falą płaską (co aktualnie jest częściej stosowane). Baza funkcyjna zależna od energii sprawia, że problem wartości własnych jest nieliniowy, a metoda wymagająca obliczeniowo. Stowarzyszone fale płaskie są dość popularne i zapewniają dobre wyniki dla metali, zwłaszcza dla struktur gęstego upakowania (hcp/fcc). W przypadku półprzewodników, semimetali czy kryształów jonowych APW nie radzi sobie tak dobrze, głównie z uwagi na to, że podział przestrzeni na obszary atomowy i międzywęzłowy nie jest tak trafny dla struktur o niższym stopniu upakowania i symetrii.

Andersen w 1975 roku^[245] rozszerzył APW poprzez zaproponowanie metody **LAPW, zlinearyzowanych stowarzyszonych fal płaskich** (ang. *Linearized Augmented Plane Waves*), w której wewnątrz obszaru atomowego używa się liniowej kombinacji APW niezależnych od energii:

$$\varphi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} (A_{lm} u_l(r', E_\nu) + B_{lm} \dot{u}_l(r', E_\nu)) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in A \end{cases} \quad (2.103)$$

Gdzie A oraz B to współczynniki gwarantujące, że na granicy obszarów atomowego i międzywęzłowego wartość oraz nachylenie funkcji są zgodne. Wtedy dalsze równania zależą liniowo od energii i redukują się do równania własnego:

$$\sum_l (H_l^{\vec{k}} - E_j^{\vec{k}} O_l^{\vec{k}}) A_{lj}^{\vec{k}} = 0 \quad (2.104)$$

gdzie wszystkie wartości własne $E_j^{\vec{k}}$ oraz wektory własne $A_{lj}^{\vec{k}}$ dla danego wektora \vec{k} mogą być znalezione jednocześnie poprzez diagonalizację, a funkcja falowa jest ortonormalna. Funkcje bazowe zawierają człon $u_l(E_\nu, r)$ oraz pochodną $\dot{u}_l(E_\nu, r)$, gdzie E_ν jest arbitralną, lecz stałą wartością energii. Otrzymane końcowe energie nie są wtedy obliczane dokładnie, jednakże ich błąd jest rzędu $(E - E_\nu)^4$ (w praktyce jest to niewielki błąd).

2.2 Kwantowa Teoria Atomów w Cząsteczkach (QTAiM)

R. F. W. Bader opublikował w 1985 roku pracę^[246] zatytułowaną *Atoms in Molecules*. Rozwijana przez niego Kwantowa Teoria Atomów w Cząsteczkach opiera się na próbie definiowania, analizy i zrozumienia układów chemicznych na poziomie atomowym bazując na rozkładzie gęstości elektronowej w cząsteczkach oraz solidnych podstawach matematycznych

Teoria Badera opiera się o topologię gęstości elektronowej. Podstawowym pojęciem są w niej **punkty krytyczne** (ang. **CP**, *Critical Point*), w których zanika pierwsza pochodna gęstości elektronowej ρ .

$$\nabla \rho = i \frac{d\rho}{dx} + j \frac{d\rho}{dy} + k \frac{d\rho}{dz} = \vec{0} \quad (2.105)$$

gdzie $\vec{0}$ oznacza, że każda indywidualna pochodna w operatorze ∇ jest równa 0, a nie jedynie ich suma. Punktami krytycznymi mogą być więc maksima, minima oraz punkty siodłowe. Basenami atomowymi nazywa się obszary ograniczone powierzchnią spełniającą warunek $\nabla \rho \cdot \vec{n} = 0$ (tj. powierzchnia zerowego strumienia).

Wyruszenie z każdego punktu na tej powierzchni w kierunku wskazywanym przez $\nabla\rho$ zawsze kończy się na punkcie zwanym atraktorem, w którym obserwuje się maksimum ρ (najczęściej jest to jądro atomowe, stąd obszar basenu *de facto* można utożsamiać z topologiczną przestrzenią należącą do danego atomu. Istnieją niejądrowe atraktory, np. niektóre defekty punktowe czy specyficzne ułożenie dipoli, ukierunkowane dodatnimi końcami na jakiś punkt w przestrzeni). Aby rozróżnić różne rodzaje punktów krytycznych należy obliczyć hesjan, czyli macierz drugich pochodnych ρ .

$$A = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.106)$$

Macierz Hessego można diagonalizować ponieważ jest rzeczywista i symetryczna. Diagonalizacja A jest równoznaczna z rotacją układu współrzędnych $r(x, y, z) \rightarrow r(x', y', z')$. Rotację przeprowadza się poprzez przekształcenie unitarne $r = r'U$, gdzie U to macierz unitarna skonstruowana z trzech równań wartości własnych $Au_i = \lambda_i u_i$ ($i = 1, 2, 3$), w których u_i jest i -tą kolumną wektora własnego w U . Przekształcenie $U^{-1}AU = \Lambda$ sprawia, że otrzymuje się macierz Hessego w postaci diagonalnej:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (2.107)$$

gdzie $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ to wartości własne hesjanu. Ważną cechą macierzy Hessego jest to, że jej ślad niezmienny względem rotacji układu współrzędnych. Ślad ρ hesjanu jest laplasjanem ρ [$\nabla^2 \rho(r)$], a gdy $x = x', y = y'$ oraz $z = z'$ jest dany jako:

$$\nabla^2 \rho(r) = \nabla \cdot \nabla \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2} \quad (2.108)$$

W teorii QTAiM często operuje się na pojęciu krzywizn. Odnosi się ono do krzywizn gęstości elektronowej w różnych kierunkach i jest związane z wartością drugich pochodnych ρ . Punkty krytyczne są opisane poprzez **rząd** (ω) oraz **sygnaturę** (σ), w konwencji (ω, σ) . Rząd jest liczbą niezerowych krzywizn (tzn. wartości własnych hesjanu) gęstości elektronowej, a sygnatura sumą algebraiczną znaków krzywizn (+1 dla pozytywnej wartości krzywizny, -1 dla negatywnej). Warto zaznaczyć, że punkty krytyczne z $\omega < 3$ są matematycznie niestabilne, oraz znikną przy małych perturbacjach pochodzących od ruchu jąder atomowych. W strukturach równowagowych praktycznie zawsze znajduje się CP z $\omega = 3$.

Istnieją cztery rodzaje stabilnych punktów krytycznych:

- (3, -3) lokalne maksimum ρ , punkt krytyczny jądra atomowego (ang. NCP, *Nuclear Critical Point*)
- (3, -1) punkt siodłowy, punkt krytyczny wiązania (ang. BCP, *Bond Critical Point*)
- (3, +1) punkt siodłowy, punkt krytyczny pierścienia (ang. RCP, *Ring Critical Point*)
- (3, +3) lokalne minimum ρ , punkt krytyczny klatki (ang. CCP, *Cage Critical Point*)

Ilość punktów krytycznych różnego rodzaju, które mogą jednocześnie istnieć w nieskończonym kryształcie jest ściśle określona przez zależność topologiczną^[247]:

$$n_{NPC} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = \begin{cases} 1 & \text{(dla izolowanej cząsteczki, reguła Poincaré-Hopfa)} \\ 0 & \text{(dla nieskończonego kryształu, reguła Morse'a)} \end{cases} \quad (2.109)$$

Powierzchni zerowego strumienia pomiędzy dwoma atomami które łączy wiązanie, również zawsze towarzyszy linia *lokalnego* maksimum gęstości elektronowej - ścieżka wiązania łącząca dwa jądra atomowe. Punkt na ścieżce charakteryzujący się lokalnym minimum (tylko w kierunku równoległym do tej ścieżki) gęstości elektronowej jest punktem krytycznym wiązania, a zarazem przypada on na przecięciu się ścieżki wiązania oraz powierzchni zerowego strumienia, rozdzielającej sąsiadujące dwa baseny atomowe. W ten sposób teoria Badera jednoznacznie definiuje wiązanie chemiczne pomiędzy parą atomów - obecność punktu BCP świadczy o istnieniu wiązania między nimi.

Dodatkowo Bader wykazał, że podział przestrzeni na baseny atomowe pozwala na obliczenie wkładu pochodzącego od każdego atomu. Wartość oczekiwana operatora uśredniona na całej przestrzeni jest sumą wartości oczekiwanych uśrednionych na przestrzeni basenów atomowych.

$$\langle \hat{O} \rangle_{\text{cały układ}} = \sum_i^N \left(N \int_{\Omega_i} \left\{ \int \frac{1}{2} [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] d\tau' \right\} dr \right) = \sum_i^N \left(\int_{\Omega_i} \rho_O dr \right) = \sum_i^N O(\Omega_i) \quad (2.110)$$

gdzie $\langle \hat{O} \rangle_{\text{cały układ}}$ jest wartością oczekiwaną operatora \hat{O} dla całego układu, a $O(\Omega_i)$ jest średnią tego operatora dla atomu Ω_i , przy czym suma przebiega po wszystkich atomach N w kryształcie lub molekule. Każda właściwość cząsteczki O , która może być wyrażona poprzez odpowiadającą gęstość w przestrzeni $\rho_O(r)$, może być zapisana jako suma wkładów od poszczególnych atomów, uzyskana jako średnia dla danego operatora po objętości atomu.

W teorii Badera istnieje kilka parametrów, które mogą zcharakteryzować wiązania oraz rozpatrywany układ. Sama wartość gęstości elektronowej w BCP jest proporcjonalna do **rzędu wiązania** (ang. BO, *Bond Order*), a zatem do siły wiązania chemicznego^[248].

$$BO = e^{A(\rho_{BPC} - B)} \quad (2.111)$$

gdzie A oraz B to stałe zależne od rodzaju wiązania.

Zazwyczaj ρ_{BPC} jest większe niż 0.2 au przy wiązaniach kowalencyjnych, a mniejsze niż 0.1 au dla interakcji zamknięto-powłokowych (wiązań jonowych, van der Waalsa, wodorowych itp.). ρ_{BPC} jest silnie skorelowane z energią oraz długością wiązania^[248].

Znak laplasjanu gęstości elektronowej, $\nabla^2 \rho(r)$ wskazuje na regiony o lokalnym ubytku lub koncentracji ładunku. Dla $\nabla^2 \rho(r) < 0$, wartość laplasjanu określa jak bardzo gęstość elektronowa jest skoncentrowana w BCP (np. typowe wiązanie kowalencyjne C-H posiada $\nabla^2 \rho(r) = -1.1$ au). Dla $\nabla^2 \rho(r) > 0$ wartość laplasjanu określa ubytek ładunku w BCP (np. typowe wiązanie wodorowe N-(H···O)=C posiada $\nabla^2 \rho(r) = 0.03$ au). W silnie spolaryzowanych wiązaniach występuje znaczna koncentracja ładunku pomiędzy jądrami, jednakże laplasjan może być zarówno ujemny jak i dodatni.

Gęstość energii potencjalnej i kinetycznej oraz gęstość energii całkowitej określają mechanikę interakcji. Gęstość energii potencjalnej w BCP V , określa średni efektywny potencjał działający na pojedynczy elektron. V jest zawsze ujemne, a jej całkowanie po całej przestrzeni daje całkowitą energię potencjalną kryształu lub molekuly. Lokalna postać twierdzenia o wiriale wyraża zależność pomiędzy gęstością energii potencjalnej (V), kinetycznej (G), całkowitej oraz laplasjanem:

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + V(r) \quad (2.112)$$

gdzie $H_e = G + V$ jest gęstością energii całkowitej.

Z uwagi na fakt, że zawsze $G > 0$ oraz $V < 0$, oddziaływania w których laplasjan $\nabla^2\rho_{BCP} < 0$ są zdominowane przez składową energii potencjalnej, a obszary w których $\nabla^2\rho_{BCP} > 0$ – składową energii kinetycznej.

Wkład w klasyfikację wiązań ciał stałych na podstawie gęstości elektronowej wniesli także Mori-Sanchez i in.^[249]. Bazując na idei trójkąta Arkela-Ketelaara (opartego o elektroujemność), autorzy zaproponowali trzy indeksy: płaskość (ang. *flatness*), przeniesienie ładunku (ang. *charge transfer*) oraz molekularność (ang. *molecularity*).

Płaskość jest zdefiniowana jako:

$$f = \frac{\rho_{CCP}^{min}}{\rho_{BCP}^{max}} \quad (2.113)$$

gdzie ρ_{CCP}^{min} to minimalna wartość gęstości elektronowej w punkcie krytycznym klatki, a ρ_{BCP}^{max} to maksymalna wartość gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania. Indeks f dla metali alkalicznych przyjmuje wartości rzędu 0.89 – 0.95, dla metali ziem alkalicznych f jest z zakresu 0.64 – 0.75, a dla pozostałych metali i stopów $f \approx 0.5$. Płaskość zbliża się do 0 dla nie-metali.

Indeks przeniesienia ładunku jest zdefiniowany jako:

$$c = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{\mathcal{Q}(\Omega)}{OS(\Omega)} = \left\langle \frac{\mathcal{Q}(\Omega)}{OS(\Omega)} \right\rangle \quad (2.114)$$

gdzie $\mathcal{Q}(\Omega)$ to ładunek topologiczny, $OS(\Omega)$ to nominalny stopień utlenienia, a Ω to basen atomowy. Większość kryształów złożona z atomów jednego pierwiastka posiada $c = 0$, typowe kryształy jonowe posiadają $c \approx 0.9$, dla ZnO czy TiO₂, $c \approx 0.75$. Związki polarne (np. kryształy III-V grupy) posiadają indeks przeniesienia ładunku z zakresu 0.3 – 0.6. Niższe wartości oznaczają, że w materiale występują wiązania kowalencyjne. W przypadku niektórych metali, zamiast spodziewanej wartości $c = 0$, indeks przeniesienia ładunku może dochodzić nawet do 1. Jest to związane z występowaniem niejądrowych maksimów gęstości elektronowej, które zachowują się jak pseudoatomy, wiążąc większość elektronów walencyjnych (jest to podobne do struktury elektrydu). Warto zaznaczyć, że niejądrowe maksima występują także w niemetalach (np. centra typu F).

Molekularność jest zdefiniowana jako:

$$\mu = \begin{cases} (\rho_{BCP}^{max} - \rho_{BCP}^{min})/\rho_{BCP}^{max} & \text{jeżeli } \nabla^2\rho_{BCP}^{max} \times \nabla^2\rho_{BCP}^{min} < 0 \\ 0 & \text{w przeciwnym razie} \end{cases} \quad (2.115)$$

Molekularność μ rozróżnia tradycyjne kryształy kowalencyjne od kryształów molekularnych złożonych z cząsteczek (o wiązaniach kowalencyjnych) połączonych nawzajem słabymi wiązaniami międzycząsteczkowymi (np. van der Waalsa). Uzasadnienie molekularności jest następujące: w przypadku kryształów kowalencyjnych cała sieć wiązań wykazuje ujemne wartości laplasjanu gęstości elektronowej; w przypadku kryształów molekularnych, słabe wiązania pomiędzy cząsteczkami wykazują dodatnie wartości laplasjanu (z uwagi na ich zamknięto-powłokową naturę). Związki z wysoką wartością μ (0.8 – 1.0) obejmują m.in. N_2 , Cl_2 , N_2O_4 , ale także $NaNO_3$, $Mg(OH)_2$ oraz $MgCO_3$.

2.3 Teoria walencyjności wiązań Browna

Chociaż teoria walencyjności wiązań (ang. **BVM**, Bond Valence Model) ma swoje początki w pracy Paulinga z 1929 roku^[250] i była ona rozwijana na przestrzeni lat przez różnych naukowców, to I.D. Brown poświęcił BVM dużą część swojego dorobku i dalej rozwija tę teorię wspólnie^[251, 252].

Uzasadnienie BVM zazwyczaj leżało w jej eksperymentalnych sukcesach, a nie teoretycznej konstrukcji. BVM, jak wiele innych teorii, opisuje wiązanie chemiczne jako zlokalizowane oddziaływanie pomiędzy sąsiadującymi atomami. To co wyróżnia BVM to poświęcenie szczególnej uwagi na walencyjności atomów oraz pominięcie jakichkolwiek oddziaływań długiego zasięgu. W teorii tej rozdziela się elektrony atomów na elektrony rdzenia oraz walencyjne. Dodatkowo założenia zakładają, że: atomy są sferycznie symetryczne; atomy nie mają ładunku; wiązanie chemiczne jest wynikiem nakładania się powłok walencyjnych sąsiadujących atomów, przy czym wkład elektronów od obu atomów jest jednakowy (liczba elektronów pochodząca od obu atomów jest walencyjnością wiązania); istnieje duża różnica energii jonizacji pomiędzy elektronami walencyjnymi i rdzenia; stany wzbudzone atomów leżą zbyt wysoko ponad stanem podstawowym by uczestniczyć w wiązaniu; powłoka walencyjna może również zawierać elektrony niewiążące (wolne pary elektronowe); wiązanie chemiczne jest zlokalizowane pomiędzy dwoma atomami wiążącymi.

Na tej podstawie, oraz obserwacjach empirycznych zbudowano teorię, która jest w stanie jakościowo oraz ilościowo opisywać strukturę i wiązania chemiczne. BVM oferuje inne, a zarazem dopełniające spojrzenie do teorii QTAiM. W tej pracy wykorzystano BVM by mieć lepszy wgląd na potencjalne naprężenia, stabilność i zmianę walencyjności wiązań chemicznych w strukturze tetraedrytu posługując się poniższymi zależnościami.

Indeks naprężenia wiązania δ (ang. *bond strain index*) jest obliczany jako średnie odchylenie teoretycznych walencyjności od walencyjności obserwowanych:

$$\delta = \left(\sum [S_{\text{obserwowane}} - S_0]^2 / m \right)^{1/2} \quad (2.116)$$

gdzie $S_{\text{obserwowane}}$ to obserwowana walencyjność wiązania w danej strukturze, S_0 to długość wiązania w zrelaksowanej strukturze wyjściowej, a m to ilość wiązań.

Globalny indeks niestabilności (ang. *global instability index*) jest obliczany jako średnie odchylenie obserwowanych walencyjności atomów od walencyjności idealnych:

$$G = \left(\sum_i \left[\left(V_i - \sum_j S_{ij}^2 \right) / n \right] \right)^{1/2} \quad (2.117)$$

gdzie V_i to formalna walencyjność atomów, S_{ij} to walencyjność wiązań, a n to ilość atomów w strukturze. Zmiana walencyjności wiązania S_{ij} w pewnym zakresie odchylenia długości wiązania R_{ij} od długości idealnej może być dobrze opisywana zależnością:

$$S_{ij} = S^{teor} \cdot \exp[(R_0 - R_{ij})/b] \quad (2.118)$$

gdzie S^{teor} to teoretyczna walencyjność wiązania (w układzie idealnym suma walencyjności wiązań współtworzonych przez atom jest równa walencyjności $V_i = \sum_j s_{ij}^{teor}$), a b to empirycznie determinowany parametr (dla większości wiązań wynoszący 0.37). Warto w tym miejscu zaznaczyć, że R_0 jest z definicji długością wiązania charakterystyczną dla danego wiązania i wartościowości atomów. Niestety w bazie danych^[253] brak wartości dla wszystkich wiązań występujących w tetraedrycie, stąd w pracy zdecydowano się przyjąć R_0 jako średnie długości wiązań w niedomieszkowanym tetraedrycie po relaksacji oraz $b = 0.37$, by móc określić wpływ na strukturę wyjściową tetraedrytu domieszkowania i defektów strukturalnych. W przypadku wiązań tworzonych przez domieszki, jako że nie występują one w niedomieszkowanym tetraedrycie, użyto parametrów R_0 oraz b z bazy danych. Z uwagi na to, że dane o walencyjności i długościach wiązań były wykorzystane w tej pracy w celu porównywania grup wiązań pomiędzy strukturami czystą i domieszkowaną, możliwe było śledzenie zmian względnych pomiędzy strukturami domieszkowanymi oraz ich odstępstwa od/niedopasowania do struktury wyjściowej czystego tetraedrytu i wprowadzonych przez domieszkowanie naprężeń wewnętrznych i zmian długości poszczególnych wiązań w strukturach domieszkowanych.

Ostatecznie S_{teor} zostało obliczone poprzez dopasowanie formalnych stopni utlenienia dla poszczególnych atomów, a następnie rozwiązanie układu równań opisujących wiązania pomiędzy atomami. Stopnie utlenienia atomów to odpowiednio S^{-2} (24g), Cu^{+1} (12e), S^{-2} (2a), Sb^{+3} (8c), $Cu^{+4/3}$ (12d) (dwa z sześciu atomów Cu(12d) występują na +2 stopniu utlenienia, a pozostałe cztery na +1).

2.4 Szczegóły obliczeniowe

2.4.1 Program WIEN2k

Większość wyników przedstawionych w tej pracy zostało uzyskanych przy pomocy programu WIEN2k^[254]. Pozwala on na obliczenia *ab initio* na periodycznych ciałach stałych. WIEN2k używa przybliżenia (zlinearyzowanych) stowarzyszonych fal płaskich z lokalnymi orbitalami i pełnym potencjałem krystalicznym (ang. FP-(L)APW+lo, *Full-Potential (Linearized) Augmented Plane Wave + local orbital*), które opiera się na formalizmie Teorii Funkcjonału Gęstości (ang. DFT, *Density Functional Theory*). Istotą tej metody jest podział przestrzeni na dwa obszary – atomowy (A) oraz międzywęzłowy (I). Obszar atomowy opisany jest na każdym atomie jako sfera o promieniu R_{MT} (ang. *muffin-tin radius*). Obszary atomowe nie mogą się na siebie nakładać. Baza funkcyjna jest wtedy opisana jako:

$$\text{APW: } \varphi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in A \end{cases} \quad (2.119)$$

$$\text{lo: } \varphi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ (A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in A \end{cases} \quad (2.120)$$

$$\text{LAPW: } \varphi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in A \end{cases} \quad (2.121)$$

gdzie V to objętość komórki elementarnej. $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_a$ określa pozycję wewnątrz sfery R_{MT} w odniesieniu do środka każdej ze sfer. Długość \vec{r}' wynosi r' , a kąty θ' oraz ϕ' określające kierunek wektora \vec{r}' w układzie współrzędnych sferycznych są wyrażone poprzez \hat{r}' . Y_m^l to harmoniki sferyczne, a u_l^α to rozwiązania radialnej części równania Schrödingera dla izolowanego atomu α . Zgodnie z konwencją, l to poboczna, a m to magnetyczna liczba kwantowa. \vec{k} to wektor falowy, a \vec{K} to wektor sieci odwrotnej. A oraz B to współczynniki normalizujące, które zapewniają tą samą wartość i nachylenie (pierwszą pochodną) funkcji na granicy obszaru atomowego i międzywęzłowego (powierzchni sfery MT).

W istocie, jak widać z powyższych równań, baza funkcyjna jest dość prosta. W obszarze atomowym mamy do czynienia z sumą zmodyfikowanych rozwiązań typu atomowego (iloczynów zmodyfikowanych rozwiązań radialnych równania Schrödingera i harmoników sferycznych), a w obszarze międzywęzłowym – z falą płaską. Funkcje APW+lo wykorzystuje się głównie do obliczeń dla podpowłok d i f , oraz dla atomów o małym promieniu R_{MT} , ponieważ funkcje LAPW nie radzą sobie najlepiej z tymi przypadkami.

Warto wspomnieć o tym, że WIEN2k operuje na pełnych potencjałach krystalicznych, co oznacza że nawet dla głębszych orbitali rdzenia, obliczenia silnie oscylującej funkcji falowej są przeprowadzane dokładnie. Jest to znacząca różnica dokładności (ale też i czasu obliczeniowego) w porównaniu do metod bazujących na tzw. pseudopotencjałach, które wygładzają funkcję falową.

Pierwszym krokiem do wykonania obliczeń przy użyciu WIEN2k jest stworzenie struktury wejściowej – można ją zdefiniować ręcznie lub zaimportować gotowy plik (np. *.cif* z baz krystalograficznych). Jako strukturę rozumie się tu ilość, rodzaj i pozycję atomów oraz parametry komórki elementarnej. Na tym etapie również ustala się wielkość promieni sfer MT , R_{MT} dla poszczególnych atomów. Całość jest zapisana w pliku *.struct*. Następnie obliczenia polegają na uruchamianiu kolejnych skryptów:

- **nn** - oblicza pozycję najbliższych sąsiadów dla wszystkich atomów oraz sprawdza czy zdefiniowane sfery o promieniach R_{MT} nie nakładają się na siebie. Dodatkowo skrypt sprawdza, czy atomy symetrycznie równoważne są poprawnie określone w pliku *.struct*
- **sgroup** - na podstawie informacji zawartych w pliku *.struct* skrypt ustala grupę przestrzenną oraz wszystkie grupy punktowe dla pozycji symetrycznie nierównoważnych. Dodatkowo jest w stanie zoptymalizować strukturę wejściową i znaleźć najmniejszą możliwą komórkę elementarną, przesunąć początek układu współrzędnych oraz wygenerować nowy plik *.struct*
- **symmetry** - generuje operacje symetrii dla grupy przestrzennej oraz grup punktowych każdej pozycji atomowej, wraz z rozwinięciem wartości LM harmonik
- **instgen_lapw** - pozwala na zdefiniowanie kierunku spinów atomowych
- **lstart** - generuje początkowe gęstości atomowe (które w następnych krokach są mieszane na zasadzie superpozycji by uzyskać wyjściową gęstość elektronową dla cyklu SCF) oraz potencjały i całkowite energie poszczególnych atomów. Dodatkowo ustala czy dany orbital traktowany jest jako orbital rdzenia lub walencyjny, na podstawie kryterium energii odcięcia E_{cut} . Na tym etapie również wybiera się potencjał korelacji-wymiany. Pliki wygenerowane przez *lstart* często należy zmodyfikować, dobierając pożądane wartości $R_{KM_{ax}}$ ($= R_{MT} \cdot K_{M_{ax}}$) oraz $G_{M_{ax}}$. $R_{KM_{ax}}$ odpowiada za wielkość bazy funkcyjnej (ilości fal płaskich), a przez to za dokładność i czas obliczeniowy. $G_{M_{ax}}$ jest wartością odcięcia wektora fal płaskich, a zatem określa jak dużo fal płaskich jest branych jako funkcje bazowe w kombinacji liniowej definiującej gęstość i potencjał międzywęzłowy
- **kgen** - generuje siatkę punktów k w nieredukowalnej strefie Brillouina
- **dstart** - generuje wstępną gęstość elektronową dla całego układu na podstawie superpozycji gęstości atomowych otrzymanych przez *lstart*. Gęstość ta będzie użyta do pierwszego cyklu SCF.

Następnie należy przejść do właściwych obliczeń SCF. Polegają one na cyklicznym wykonywaniu kolejnych skryptów: LAPW0, LAPW1, LAPW2, LCORE oraz MIXER. Po każdej pełnej iteracji, WIEN2k sprawdza czy zostały spełnione kryteria zbieżności. W tym celu porównuje dwie ostatnie iteracje i oblicza różnicę całkowitej energii układu, ładunku przypadającego na poszczególne atomy oraz działających na nie sił (użytkownik decyduje ile parametrów jest brane pod uwagę do sprawdzenia zbieżności obliczeń). Jeżeli różnica pomiędzy dwoma ostatnimi iteracjami jest mniejsza niż wartość zadana jako kryterium zbieżności, cykl SCF jest przerywany a obliczenia uznawane są za skończone. W przeciwnym wypadku startuje kolejny cykl, poczynając od LAPW0.

- **LAPW0** – oblicza całkowity potencjał V_{tot} jako sumę potencjału coulumbowskiego V_c oraz potencjału korelacji-wymiany V_{xc} używając całkowitej gęstości elektronowej
- **LAPW1** – rozwiązuje równania Kohna-Shama; rozpisuje hamiltonian oraz macierze nakładania, po czym diagonalizując je otrzymuje wartości i wektory własne
- **LAPW2** – oblicza energię Fermiego oraz generuje gęstość elektronową dla pasm walencyjnych
- **LCORE** – rozwiązuje relatywistyczne atomowe równanie Schrödingera dla elektronów rdzenia atomowego
- **MIXER** - gęstości elektronowe pochodzące od elektronów rdzenia oraz walencyjnych dodawane do siebie w celu otrzymania nowej, całkowitej gęstości układu stanowiącej potencjalny punkt wyjścia dla kolejnego cyklu iteracji. By ustabilizować obliczenia i poprawić zbieżność, w tym kroku również miesza się ze sobą starą oraz nowo otrzymaną gęstość elektronową. Dodatkowo w tym kroku obliczana jest całkowita energia oraz ładunki i siły. Wszystkie parametry oraz wyniki są zapisywane w pliku *.scf*.

2.4.2 Program Critic2

Critic2^[255] jest programem do analizy właściwości topologicznych periodycznych stał stałych. Jest w stanie odczytać i analizować strukturę, gęstość elektronową i inne pola skalarnie utworzone przy pomocy WIEN2k (oraz innych programów). Critic2 opiera się o formalizm QTAiM Badera i oblicza wszystkie powiązane własności topologiczne takie jak punkty krytyczne, pozycje atraktorów czy baseny atomowe (dodatkowo jest w stanie całkować te ostatnie by uzyskać ładunki i objętości atomów topologicznych). W pełni charakteryzuje każdy punkt krytyczny, podając takie wartości jak gęstość elektronowa (wraz z gradientem i laplasjanem), współrzędne czy wartości hesjanu. Ponadto pozwala na zaimportowanie jednocześnie kilku pól skalarnych i przedstawienie wartości dla nich w punktach krytycznych (przykładowo WIEN2k jest w stanie wygenerować plik *.vtotal* który zawiera informację o całkowitym potencjale, a critic2 może dokonać na nim analizy i obliczyć wartości potencjału w punktach krytycznych wiązań).

Critic2 jako danych wejściowych potrzebuje co najmniej pliku *.struct* (wygenerowany przez WIEN2k, zawiera dane o strukturze), oraz *.clmsum* (również wygenerowany przez WIEN2k, zawiera dane o całkowitej gęstości ładunku). Następnie komenda AUTO uruchamia analizę plików i przedstawia szczegółową analizę punktów krytycznych. Komenda QTREE uruchamia procedurę całkowania gęstości elektronowej po basenach należących do każdego atraktora pozwalając na uzyskanie informacji o objętościach i ładunkach topologicznych. Możliwości Critic2 są znacznie większe, jednakże w tej pracy użyteczne dane jakie uzyskano ograniczają się do:

- ilości, pozycji i podstawowych parametrów charakteryzujących punkty krytyczne wiązań ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, V, G, H_e$)
- długości i kątów wiązań
- ładunku i objętości topologicznych atomów.

Rozdział 3

Cel i zakres pracy

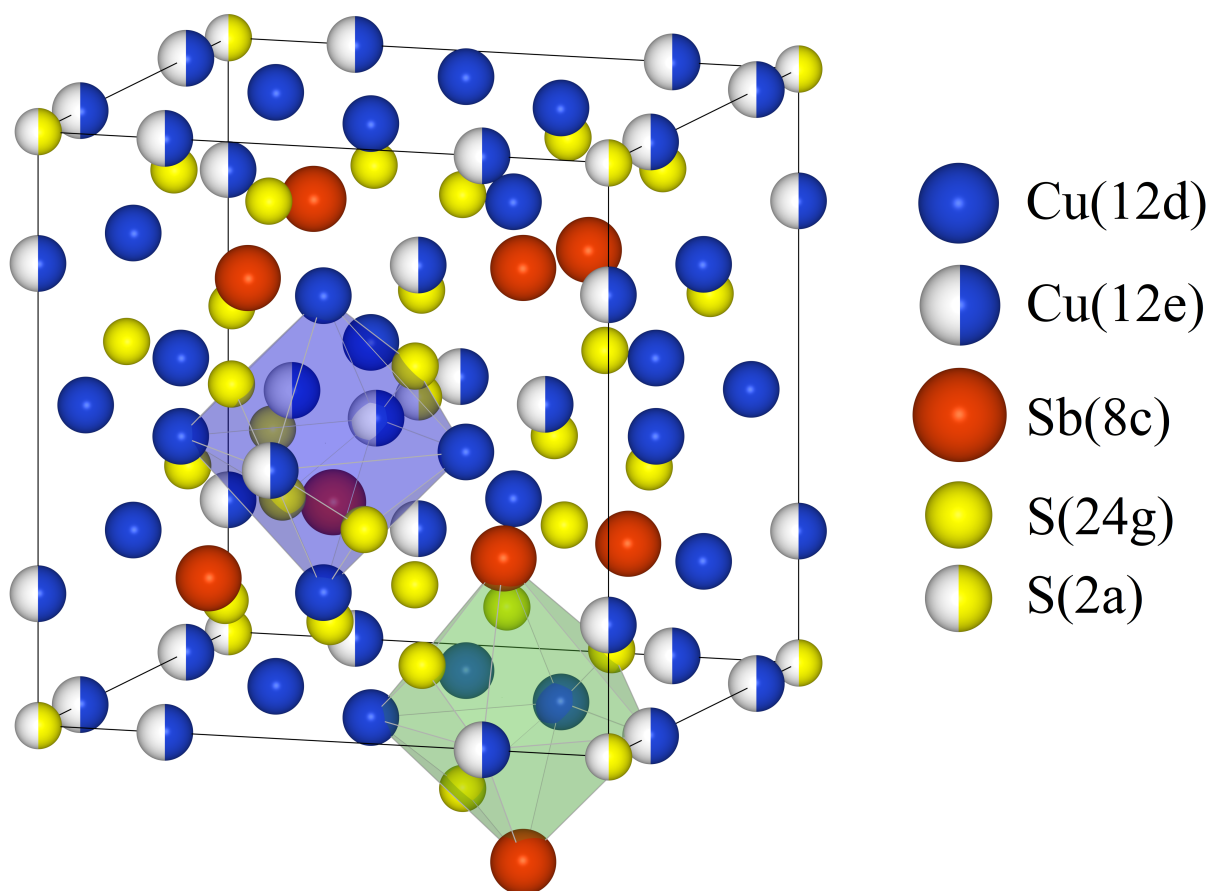
Celem tej pracy było zbadanie wpływu składu chemicznego, lokalnego nieporządku oraz charakteru wiązań chemicznych na ruchliwość jonów miedzi oraz właściwości transportowe materiałów termoelektrycznych o strukturze tetraedrytu. Sam tetraedryt posiada obiecujące właściwości termoelektryczne, zaś anharmoniczne drgania atomu Cu(12e) grają kluczową rolę w obniżaniu przewodnictwa cieplnego tego materiału. Pogłębienie zrozumienia mechanizmów i zależności rządzących tetraedrytem może pozwolić na zaproponowanie nowych sposobów modyfikacji struktury tetraedrytu, które przyczyniłyby się do wytworzenia materiału o bardziej pożądanym właściwościach termoelektrycznych.

Badanymi modyfikacjami w tej pracy były przede wszystkim domieszki magnezu oraz litu ($\text{Mg/Li}_x\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), wprowadzane w luki strukturalne o pozycjach Wyckoffa 6b i 24g. Domieszki Mg/Li nie były jeszcze powszechnie badane w tetraedrycie, jako że większość prac innych zespołów skupiała się na metalach przejściowych. Wprowadzenie domieszki atomów z 1 i 2 grupy pozwoli na wytworzenie w materiale wiązań o charakterze jonowym, co potencjalnie obniży przewodnictwo cieplne materiału. Domieszkowanie w luki międzywęzłowe również powinno pozwolić na otrzymanie materiału typu n , który aktualnie nie został jeszcze uzyskany dla tetraedrytu.

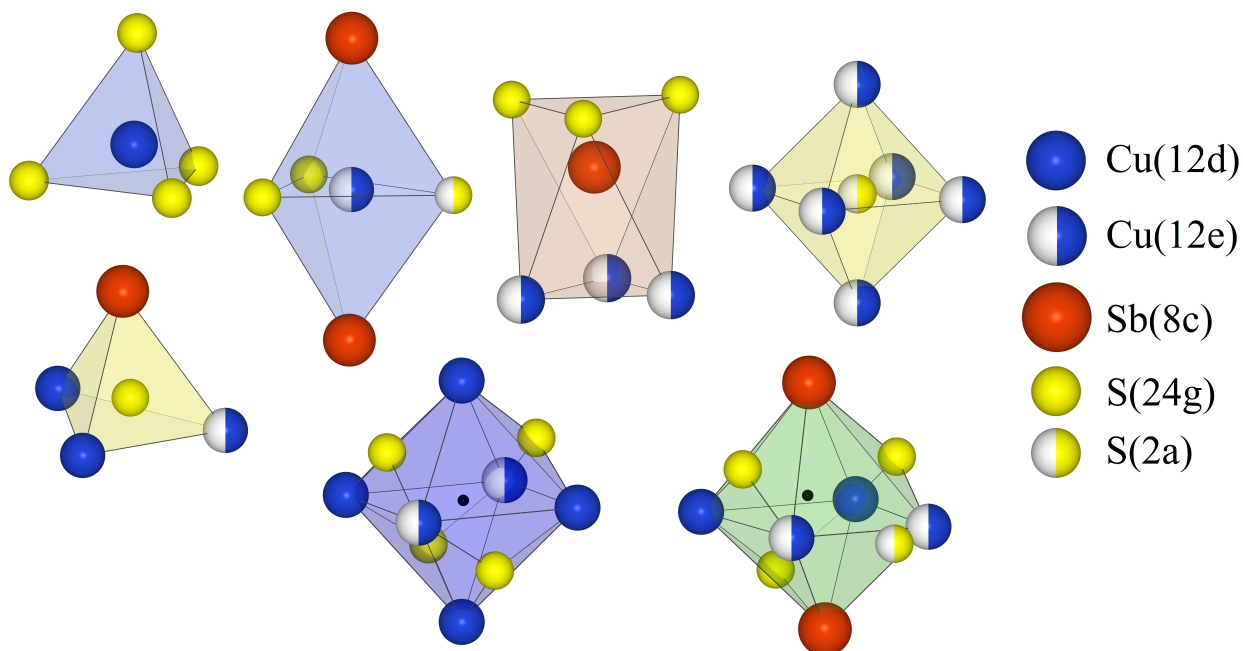
W toku pracy, aby lepiej zrozumieć mechanizmy rządzące tetraedrytem, wykonano obliczenia również dla struktur o innych modyfikacjach niż sama obecność domieszki w $\square(6b/24g)$. Łącznie wykonano obliczenia dla 43 różnych struktur.

Na rysunku 3.1 przedstawiono komórkę elementarną tetraedrytu wraz z zaznaczonymi przykładowymi pozycjami wielościanów koordynacyjnych zbudowanych na lukach strukturalnych 6b i 24g. Poza różnym otoczeniem (pozycja 6b ma w sąsiedztwie dwa atomy Cu(12e), cztery atomy Cu(12d) oraz cztery atomy S(24g), zaś pozycja 24g dwa atomy Cu(12e), dwa atomy Cu(12d), trzy atomy S(24g), jeden atom S(2a) oraz dwa atomy Sb(8b)) te luki strukturalne różnią się również symetrią. $\square(6b)$ jest bardziej symetryczna, a atom centralny znajduje się dokładnie w środku wielościanu. W przypadku $\square(24g)$ sytuacja jest odmienna – atom centralny jest lekko przesunięty, odległości do Cu(12e) i Cu(12d) są różne, podobnie jak odległości do atomów antymonu. Dodatkowo objętość wielościanu koordynacyjnego dla $\square(6b)$ jest większa o 10% w porównaniu do $\square(24g)$.

Opis struktury	Wzór sumaryczny	Ilość struktur
Wyściowy, niemodyfikowany tetraedryt	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	1 struktura
Nadmiar Cu w luce 6b/24g	$\text{Cu}_{0.5}^{6b/24g}\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	2 struktury
Niedomiar Cu w pozycji 12e/12d	$\text{Cu}_{-0.5}^{12e/12d}\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	2 struktury
Cu(12e/12d) w pozycji □(6b/24g)	$\text{Cu}_{0.5}^{6b/24g}\text{Cu}_{11.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	4 struktury
Zamiana pozycji Mg/Li(6b/24g) — Cu(12e/12d)	$\text{Mg/Li}_{0.5}^{12e/12d}\text{Cu}_{0.5}^{6b/24g}\text{Cu}_{11.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	8 struktur
Domieszka Mg/Li(6b/24g) z niedomiarem Cu(12e/12d)	$\text{Mg/Li}_{0.5}^{6b/24g}\text{Cu}_{11.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	8 struktur
Domieszka Mg(6b/24g) ($x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$)	$\text{Mg}_x^{6b/24g}\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	8 struktur
Domieszka Li(6b/24g) ($x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0$)	$\text{Li}_x^{6b/24g}\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	10 struktur



Rysunek 3.1: Struktura tetraedrytu z wielościanami koordynacyjnymi zbudowanymi na przykładowych lukach strukturalnych o pozycjach Wyckoffa 6b (kolor niebieski) oraz 24g (kolor zielony).



Rysunek 3.2: Wielościany koordynacyjne przedstawiające jednostki strukturalne w tetraedrycie. Czarne, małe kule oznaczają pozycje potencjalnych atomów domieszki w lukach strukturalnych 6b (kolor niebieski wielościanu) oraz 24g (kolor zielony wielościanu).

Analiza wybranych struktur teoretycznych tetraedrytu została przeprowadzona z uwzględnieniem:

- obliczenia i analizy entalpii tworzenia oraz parametru komórki elementarnej
- analizy wpływu domieszki na lokalny nieporządek oraz drgania atomu Cu(12e)
- analizy topologii gęstości elektronowej w ramach kwantowej teorii atomów w cząsteczkach (QTAiM)
- analizy statystycznej długości oraz walencyjności wiązań w ramach modelu walencyjności wiązań Browna (BVM)
- interpretacji elektronowej struktury pasmowej oraz gęstości stanów elektronowych

Rozdział 4

Metodologia

W tej pracy korzystano z oprogramowania WIEN2k w wersji 19.1, którego opis został przedstawiony w rozdziale 2.4.1.

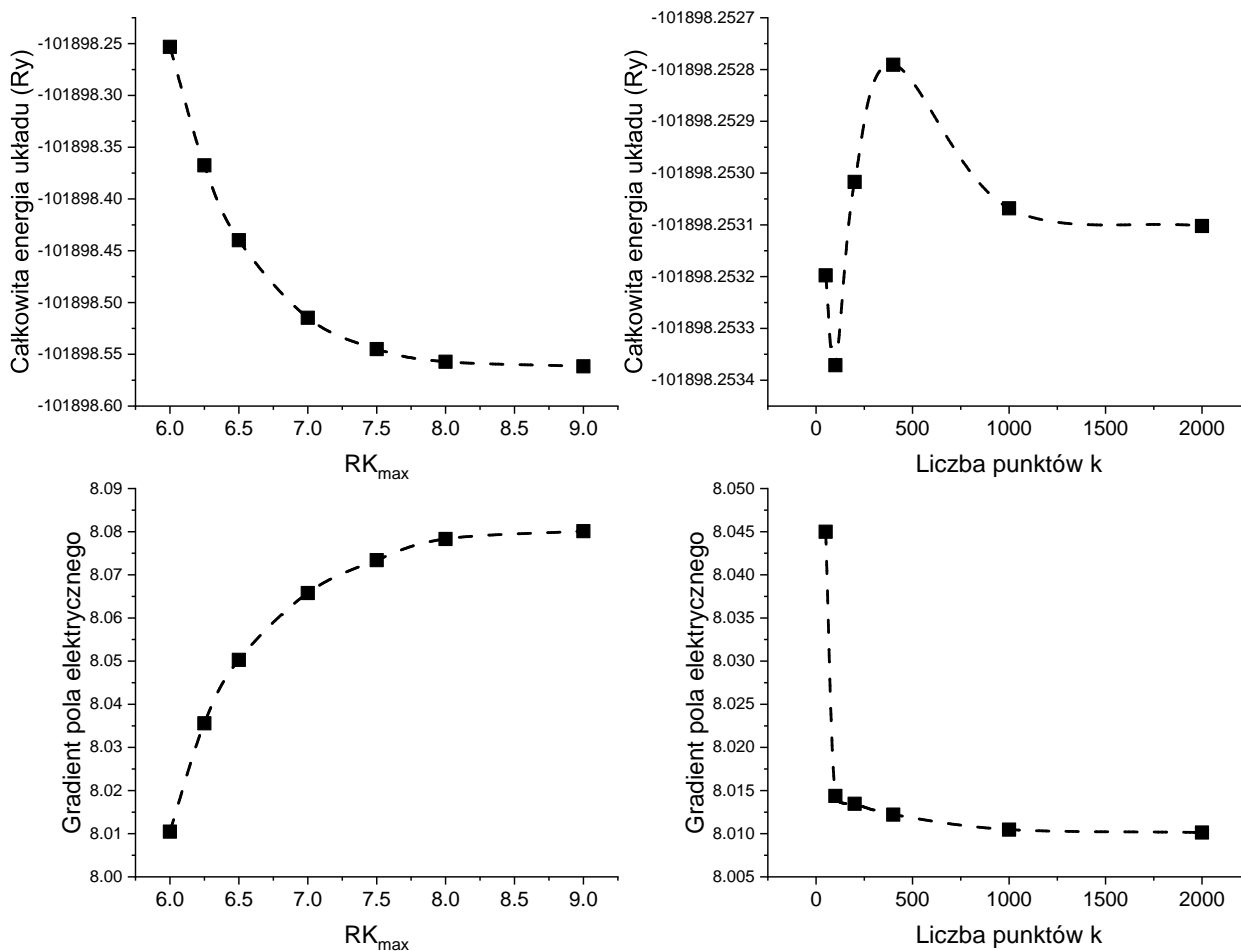
Pierwszym krokiem dla zdefiniowanej struktury jest określenie parametru R_{MT} [a.u.], tj. promieniu sfery opisaney na każdym atomie która dzieli przestrzeń na obszary atomowe i międzywęzłowe (patrz równania 2.119 – 2.121). R_{MT} muszą być odpowiednio wybrane – większe promienie przyspieszają obliczenia, jednakże mając na uwadze zmiany objętości podczas optymalizacji parametrów komórek elementarnych oraz wprowadzanie domieszek należy pamiętać, że sfery o promieniach R_{MT} pod żadnym względem nie mogą się nakładać, a ich wartości powinny być jednakowe dla wszystkich struktur (co jest niezbędne do porównywania energii całkowitej różnych struktur. Mniejsze promienie R_{MT} sprawiają, że obliczenia się bardziej kosztowne, ale też dokładniejsze (fale płaskie używane w obszarze międzywęzłowym są bardziej uniwersalne i dają mniejsze błędy linearyzacji). Z drugiej strony, zbyt małe promienie mogą prowadzić do “wycieku” ładunku poza obszar atomowy. W tej pracy, użyto skryptu `setrm_lapw`, który automatycznie rekomenduje zalecane promienie R_{MT} , a następnie zmniejszono je o około 10% by zagwarantować, że podczas optymalizacji/domieszkowania nie nastąpi nakładanie sfer MT .

$$R_{MT}^S = 1.8 \quad R_{MT}^{Cu} = 2.1 \quad R_{MT}^{Sb} = 2.3 \quad R_{MT}^{Mg/Li} = 1.9$$

Parametr RK_{max} definiuje się jako iloczyn najmniejszego promienia sfery R_{MT} oraz największego wektora K_{max} ($RK_{max} = R_{MT}K_{max}$). Wartość RK_{max} determinuje rozmiar bazy funkcyjnej (liczby fal płaskich, która skaluje się z RK_{max}^3), a zatem wpływa na dokładność obliczeń. Wartość RK_{max} powinna być ustalana w zależności od przyjętych promieni R_{MT} , jednakże zazwyczaj pozostaje w zakresie 6 – 8. Wykres 4.1 przedstawia zmianę całkowitej energii układu oraz gradientu pola elektrycznego w funkcji RK_{max} . W tej pracy przyjęto $RK_{max} = 8.0$.

Kolejnym ważnym parametrem jest liczba punktów \mathbf{k} w pierwszej strefie Brillouina. Gęstość siatki punktów zależy od typu i symetrii struktury, jak i wyników które chce się uzyskać (większa liczba jest potrzebna do uzyskania dobrych jakościowo wyników struktury elektronowej i gęstości stanów niż do optymalizacji parametrów komórki elementarnej). Parametr ten może być też zmieniany w trakcie obliczeń by zoptymalizować wydajność. Zwiększanie liczby punktów \mathbf{k} poza wartość dla której wyniki są stabilne nie wpływa jakkolwiek na precyzję obliczeń. Wykres 4.1 przedstawia zmianę całkowitej energii układu oraz gradientu pola elektrycznego w funkcji liczby punktów \mathbf{k} . W tej pracy przyjęto siatkę $10 \times 10 \times 10$ (1000

punktów \mathbf{k}) dla wszystkich obliczeń poza gęstością stanów i struktury elektronowej, dla których zwiększono liczbę punktów \mathbf{k} do 8000 (siatka $20 \times 20 \times 20$).



Rysunek 4.1: Zmiana całkowitej energii układu oraz gradientu pola elektrycznego w funkcji liczby punktów \mathbf{k} oraz parametru RK_{max} dla niedomieszkowanego tetraedrytu. Na podstawie tych wyników przyjęto parametry: $RK_{max} = 8.0$ oraz 1000 punktów \mathbf{k} .

Rozwinięcie harmoników sferycznych LM zostało zwiększone z domyślnej wartości 6 na 8 aby uzyskać lepszej jakości dane gęstości elektronowej do analizy topologicznej. Parametr odcięcia G_{max} , tj. wielkość największego wektora G w rozwinięciu szeregu Fouriera gęstości ładunku (dla obszaru międzywęzłowego) została zwiększona z domyślnej wartości 12 do 20, aby zapewnić większą dokładność na potrzeby obliczeń przy użyciu programu Critic2. Oba te parametry zostały zwiększone z uwagi na to, że przy domyślnych wartościach Critic2 nie był w stanie poprawnie zidentyfikować wszystkich punktów krytycznych w niektórych strukturach.

W tej pracy używano potencjału korelacji-wymiany GGA PBEsol^[256], który zapewnia wysokiej jakości wyniki dla ciał stałych. Jest on potencjałem uniwersalnym, w sensie bycia “złotym środkiem” pomiędzy potencjałami z wysoką dokładnością dla energii, a wysoką dokładnością dla parametrów strukturalnych (zazwyczaj gdy potencjał jest skonstruowany by bardziej uwzględniał wpływ gradientu ρ , poprawia to dokładność wyników energii, ale obniża dokładność dla m.in. parametrów komórki elementarnej czy długości wiązań).

Ostatecznie, następujące kryteria zbieżności obliczeń zostały zastosowane do wszystkich obliczeń: energii $\Delta E = 10^{-5}$ Ry, ładunku $\Delta q = 10^{-5}$ e oraz sił $F = 10^{-1}$ mRy a_0^{-1}

Parametry komórki elementarnej oraz pozycji atomowych zostały zoptymalizowane dla wszystkich struktur z uwzględnieniem kryterium minimalizacji energii oraz sił działających na atomy. WIEN2k nie pozwala na jednoczesną optymalizację parametrów komórki elementarnej oraz pozycji atomowych, stąd te optymalizowano je naprzemiennie, dopóki bezwzględna wartość ciśnienia obliczona przy użyciu równania stanu Murnaghana była mniejsza od 0.001 GPa (co odpowiada różnicy energii mniejszej od kryterium zbieżności obliczeń).

Jak wspomniano w rozdziale 2.3, teoretyczne walencyjności wiązań zostały obliczone poprzez dopasowanie formalnych stopni utlenienia dla poszczególnych atomów, a następnie rozwiązanie układu równań opisujących wiązania pomiędzy atomami. Oczywiście walencyjność atomu jest równa sumie walencyjności wiązań które tworzy. Formalne stopnie utlenienia wynoszą odpowiednio:

- Cu(12e) = +1 (6 atomów)
- Cu(12d) = +1 (4 atomy) / +2 (2 atomy) → przyjęto stopień $+1\frac{1}{3}$
- Sb(8b) = +3 (4 atomy)
- S(2a) = -2 (1 atom)
- S(24g) = -2 (12 atomów)

Układ równań można wtedy zapisać następująco:

$$\begin{cases} 1 = 2S_{\text{Cu}(12\text{e})-\text{S}(24\text{g})} + S_{\text{Cu}(12\text{e})-\text{S}(2\text{a})} + 2S_{\text{Cu}(12\text{e})-\text{Sb}(8\text{b})} \\ 1\frac{1}{3} = 4S_{\text{Cu}(12\text{d})-\text{S}(24\text{g})} \\ 3 = 3S_{\text{Sb}(8\text{b})-\text{S}(24\text{g})} + 3S_{\text{Cu}(12\text{e})-\text{Sb}(8\text{b})} \\ 2 = S_{\text{Sb}(8\text{b})-\text{S}(24\text{g})} + 2S_{\text{Cu}(12\text{d})-\text{S}(24\text{g})} + S_{\text{Cu}(12\text{e})-\text{S}(24\text{g})} \\ 2 = 6S_{\text{Cu}(12\text{e})-\text{S}(2\text{a})} \end{cases} \quad (4.1)$$

gdzie S_{X-Y} oznacza walencyjność wiązania pomiędzy atomami X i Y .

Po rozwiązaniu układu równań otrzymano następujące walencyjności wiązań:

$$S_{\text{Cu}(12\text{e})-\text{Sb}(8\text{c})} = 0, S_{\text{Cu}(12\text{e})-\text{S}(2\text{a})} = 1/3, S_{\text{Cu}(12\text{d})-\text{S}(24\text{g})} = 1/3, S_{\text{Sb}(8\text{c})-\text{S}(24\text{g})} = 1, S_{\text{Cu}(12\text{e})-\text{S}(24\text{g})} = 1/3.$$

Na komentarz zasługuje wynik walencyjności wiązania $S_{\text{Cu}(12\text{e})-\text{Sb}(8\text{c})} = 0$. Chociaż, jak zostanie to ukazane w rozdziale 5.6, obliczenia teoretyczne potwierdziły występowanie wiązania Cu(12e) — Sb(8c) we wszystkich strukturach, walencyjność równa 0 oznaczałaby wynik sprzeczny. W powyższych równaniach (4.1) założono, że efektywny stopień utlenienia Cu(12d) wynosi $1\frac{1}{3}$, co potencjalnie jest zbyt dużym uproszczeniem. Aby to zweryfikować, posłużono się prostym programem napisanym w Pythonie rozwiązującym iteracyjnie układy równań liniowych, gdzie jako danych wejściowych użyto wszystkich 132 wiązań występujących w tetraedrycie. Cztery z dwunastu atomów Cu(12d) posiadało +2 stopień utlenienia, a reszta +1. Również w tym przypadku obliczona iteracyjnie walencyjność wiązania $S_{\text{Cu}(12\text{e})-\text{Sb}(8\text{c})}$ wyniosła 0. Ostatecznie zdecydowano się posłużyć jako danymi wejściowymi (zamiast formalnych stopni utlenienia)

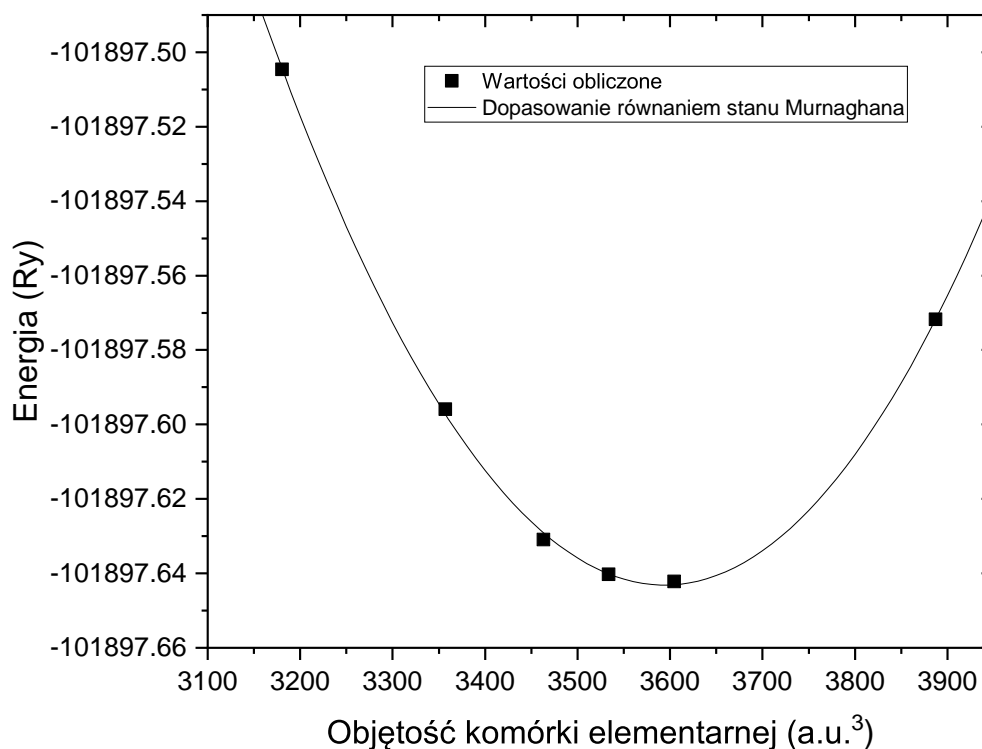
ładunkami resztkowymi uzyskanymi z obliczeń topologicznych. Ładunki te wynosiły, $Q_{S(24g)} = -0.703$, $Q_{S(2a)} = -0.930$, $Q_{Cu(12e)} = 0.392$, $Q_{Cu(12d)} = 0.493$, $Q_{Sb(8c)} = 1.014$. W tym przypadku wartość walencyjności wiązania $S_{Cu(12e)-Sb(8c)}$ wyniosła 0.0002. Tak niska wartość dalej nie jest zadowalająca, co pokazuje ograniczenia modelu walencyjności BVM w przypadku struktur o wiązaniach o dominującym charakterze zamkniętopowłokowym.

W tej pracy walencyjność jest głównie wynikiem pośrednim, używanym do dalszej analizy. Walencyjności dla struktury niemodyfikowanej są używane jako punkt wyjścia. W strukturach modyfikowanych, zmianę walencyjności oblicza się poprzez równanie 2.118, tj. na podstawie zmiany długości wiązań. Z tego powodu, obliczone wartości indeksu naprężenia wiązania (równanie 2.116) oraz globalnego indeksu niestabilności (równanie 2.117) zależą przede wszystkim od zmiany długości wiązań i stanowią dobry wskaźnik stabilności struktury niezależnie od walencyjności.

Rozdział 5

Wyniki

5.1 Optymalizacja geometrii



Rysunek 5.1: Przykładowy rezultat optymalizacji objętości komórki elementarnej dla jednej ze struktur.

Dopasowaną do punktów paraboliczną krzywą jest równanie stanu Murnaghana^[2]:

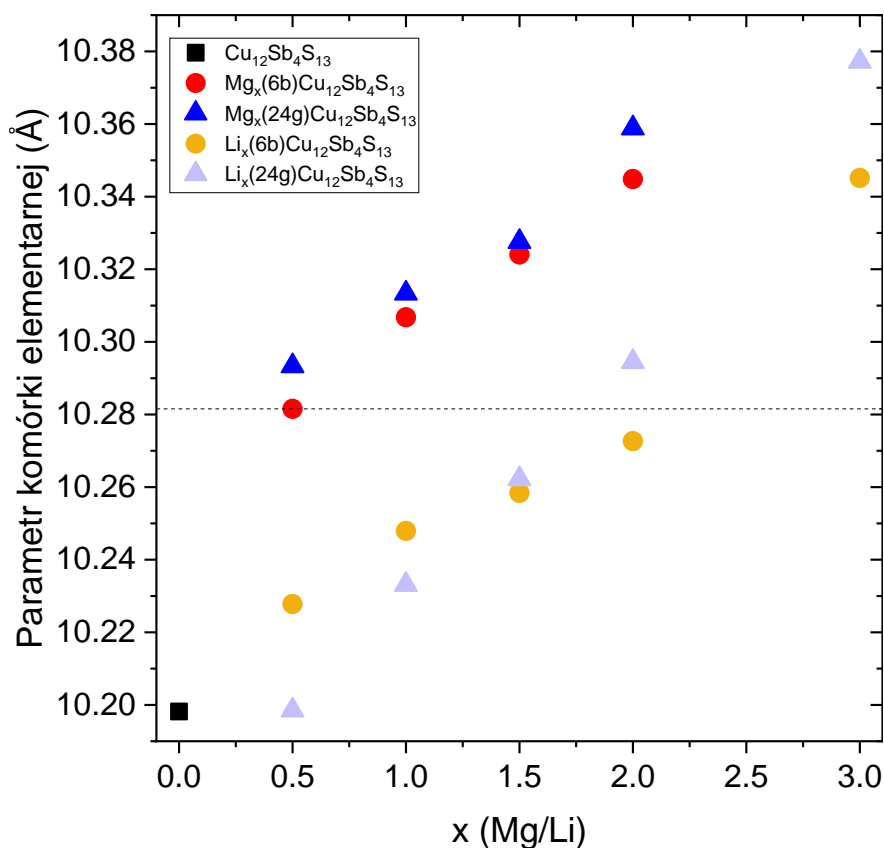
$$E(V) = E_0 + K_0 V_0 \left[\frac{1}{K'_0(K_0-1)} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-K'_0} + \frac{1}{K'_0} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{K'_0-1} \right]$$

By zagwarantować, że struktura dla której przeprowadzane są obliczenia znajduje się w minimum energii (tj. opisuje układ w stanie równowagi), należało przeprowadzić tzw. relaksację. Sprowadza się ona do optymalizacji parametrów komórki elementarnej (długości i kątów) oraz pozycji atomowych zgodnie z zasadą minimalizowania całkowitej energii układu oraz sił działających na atomy.

W przypadku relaksacji sił działających na atomy można zachować symetrię struktury wynikającą z grupy przestrzennej, lub zredukować symetrię i sprowadzić strukturę do grupy $P1$. W pierwszym przypadku zmiana pozycji atomowych jest często ograniczona - niektóre współrzędne atomowe nie mogą ulec zmianie by zachować symetrię układu (ze względu na brak parametrów swobodnych dla danych pozycji Wyckoffa). Dodatkowo atomy symetrycznie ekwiwalentne (tj. należące do tej samej grupy punktowej) zmieniają swoje współrzędne w sposób zależny od siebie. W przypadku obniżenia symetrii struktury do grupy $P1$, atomy nie są w żaden sposób ograniczone, co z jednej strony przekłada się na lepszą relaksację (minimalizację sił działających na atomy), lecz z drugiej jest znacząco bardziej czasochłonne obliczeniowo.

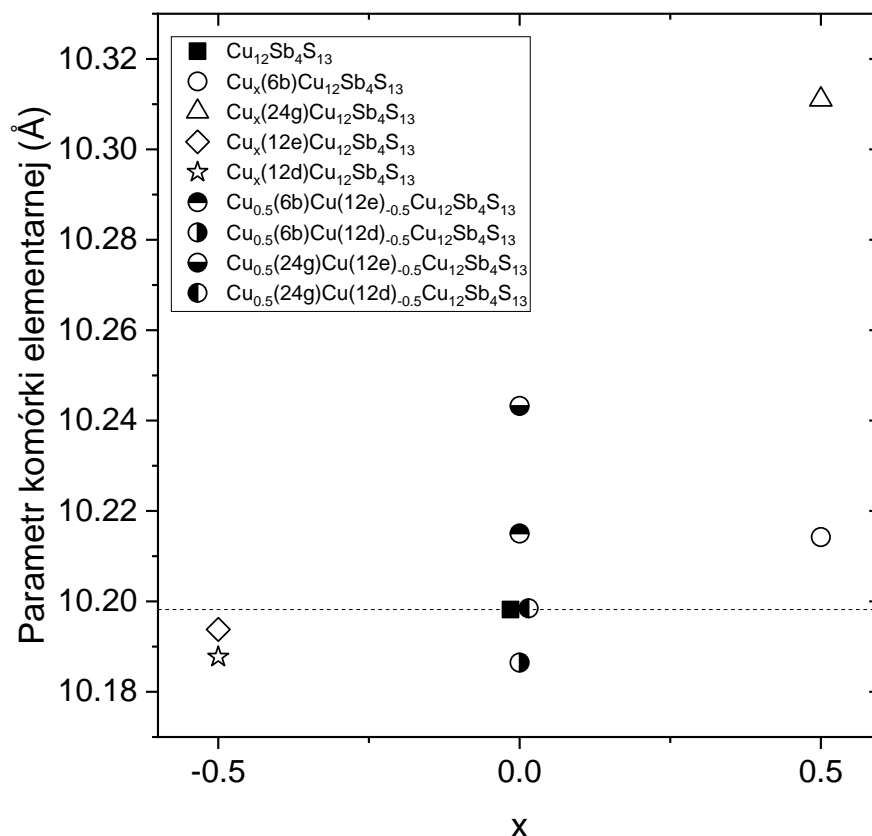
Na początku, gdy prowadzono obliczenia dla struktur domieszkowanych magnezem (w luki strukturalne 6b oraz 24g), zdecydowano się zachować wyjściową symetrię. W toku obliczeń zaobserwowano niepokojące wyniki dla struktur 24g (entalpie tworzenia znacznie odbiegające od spodziewanych wartości, trudności ze zbieżnością cyklu SCF, znaczne siły występujące dalej w układzie), które zmusiły do ponownego przeprowadzenia obliczeń w symetrii $P1$. Z uwagi na bardzo nieznaczne rozbieżności energii (rzędu 10^{-5} Ry) dla struktur domieszkowanych magnezem w $\square(6b)$, zdecydowano się zachować symetrię dla tych struktur. Wszystkie inne badane struktury zostały sprowadzone do symetrii $P1$.

Poniżej, na rysunkach 5.2 – 5.4 przedstawiono wielkość parametru komórki elementarnej obliczoną dla wszystkich zrelaksowanych struktur.



Rysunek 5.2: Parametr komórek elementarnych struktur tetraedrytu domieszkowanych magnezem lub litem w pozycję 6b/24g

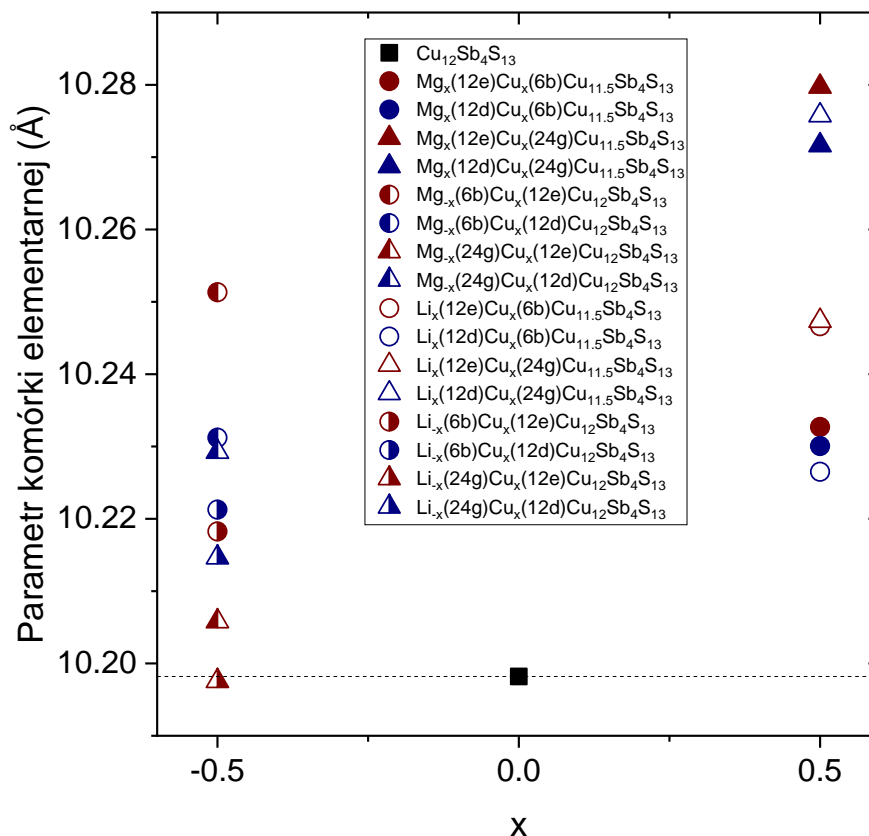
Zgodnie z przewidywaniami parametr komórki elementarnej w przybliżeniu rośnie liniowo ze zwiększającą się zawartością domieszki Mg/Li (patrz Rysunek 5.2). Dla struktur Mg (6b), Mg (24g), Li (6b) i Li (24g) jest to odpowiednio (wszystkie wyniki w Å) $0.0843x$, $0.0904x$, $0.0451x$ i $0.0522x$ (gdzie x oznacza ilość atomów domieszki we wzorze $\text{Mg/Li}_x\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów przy wymuszonym przecięciu prostej z wartością odpowiadającą strukturze bez domieszek). Levinsky i in.^[257] w swojej eksperymentalnej pracy przedstawili dla badanego tetraedrytu wzrost parametru komórki elementarnej o około 0.1 Å na atom magnezu, co jest wynikiem bardzo zbliżonym. Mniejszy wzrost dla domieszki litu nie może być wyjaśniony różnicą w standardowo rozumianych rozmiarach (promienie jonowe wynoszą 59 pm dla litu oraz 57 pm dla magnezu^[258]). Objętość topologiczna tych atomów, uzyskana na podstawie analizy topologii gęstości elektronowej (przedstawionych w dalszej części pracy), różni się znacznie; Li 20 a.u.^3 ; Mg 35 a.u.^3 , co świadczy że powszechnie używane do analizy promienie jonowe nie zawsze w pełni przekładają się na rzeczywiste wyniki. Warto też zauważyć większy wzrost komórki elementarnej w przypadku struktur domieszkowanych w $\square(24g)$. Jest to powiązane z symetrycznością obu luk i ich wpływem na lokalne otoczenie.



Rysunek 5.3: Parametr komórek elementarnych struktur tetraedrytu o różnej stechiometrii i/lub położeniu atomu miedzi

Na Rysunku 5.3 zebrano struktury o innej stechiometrii/położeniu atomów miedzi. Jako, że nie występują w nich obce atomy domieszki (inne niż Cu), możliwy jest wgląd w zależności pomiędzy parametrem komórki elementarnej, a obsadzeniem pozycji. Jak zauważono wcześniej, wprowadzenie atomu (Cu) do $\square(24g)$ prowadzi do znacznie większego wzrostu parametru, niż w przypadku $\square(6b)$. Z drugiej strony usunięcie atomu

Cu(12d) bardziej sprzyja zmniejszeniu parametru komórki elementarnej, niż Cu(12e). Patrząc na struktury pośrednie, w których atom miedzi *de facto* wychodzi ze standardowej pozycji i obsadza lukę strukturalną, otrzymujemy spodziewane wyniki. Przykładowo przejście Cu(12d) → Cu(6b) zmniejsza parametr komórki elementarnej, zaś Cu(12e) → Cu(24g) go zwiększa. Dodatkowo, wprowadzenie nadmiarowego atomu Cu do □(24g) zwiększa parametr komórki elementarnej w większym stopniu niż wprowadzenie Mg/Li (choć promień jonowy miedzi jest zbliżony do Mg/Li).



Rysunek 5.4: Parametr komórek elementarnych struktur tetraedrytu, w których nastąpiły wzajemne zamiany pozycji wakancji po miedzi, atomu miedzi oraz domieszki

Ostatni zbiór struktur na Rysunku 5.4 przedstawia sytuacje, w których: do struktury wprowadzony jest w lukę strukturalną 6b/24g atom domieszki Mg/Li, gdy istnieje wakancja po miedzi 12e/12d; atom miedzi wchodzi w lukę strukturalną 24g/6b, zaś domieszka Mg/Li zajmuje wakancję po miedzi (12d/12e). W układach o takim poziomie skomplikowania znacznie trudniej jest wyciągnąć wnioski. Jedynym spostrzeżeniem jest tutaj to, że w strukturach dla $x = 0.5$ następuje znacznie większy wzrost parametru komórki elementarnej gdy atom Cu obsadza □(24g) (niż 6b). Z drugiej strony struktura z litem w luce 24g, oraz z wakancją po miedzi 12e ma mniejszy parametr komórki elementarnej, niż struktura wyjściowa, bez modyfikacji. Wynik ten nie mógł być przewidywany w oparciu o zależności opisane na wcześniejszych rysunkach. Pokazuje to jedynie, że tetraedryt nie jest prostym układem do analizy.

5.2 Entalpia tworzenia

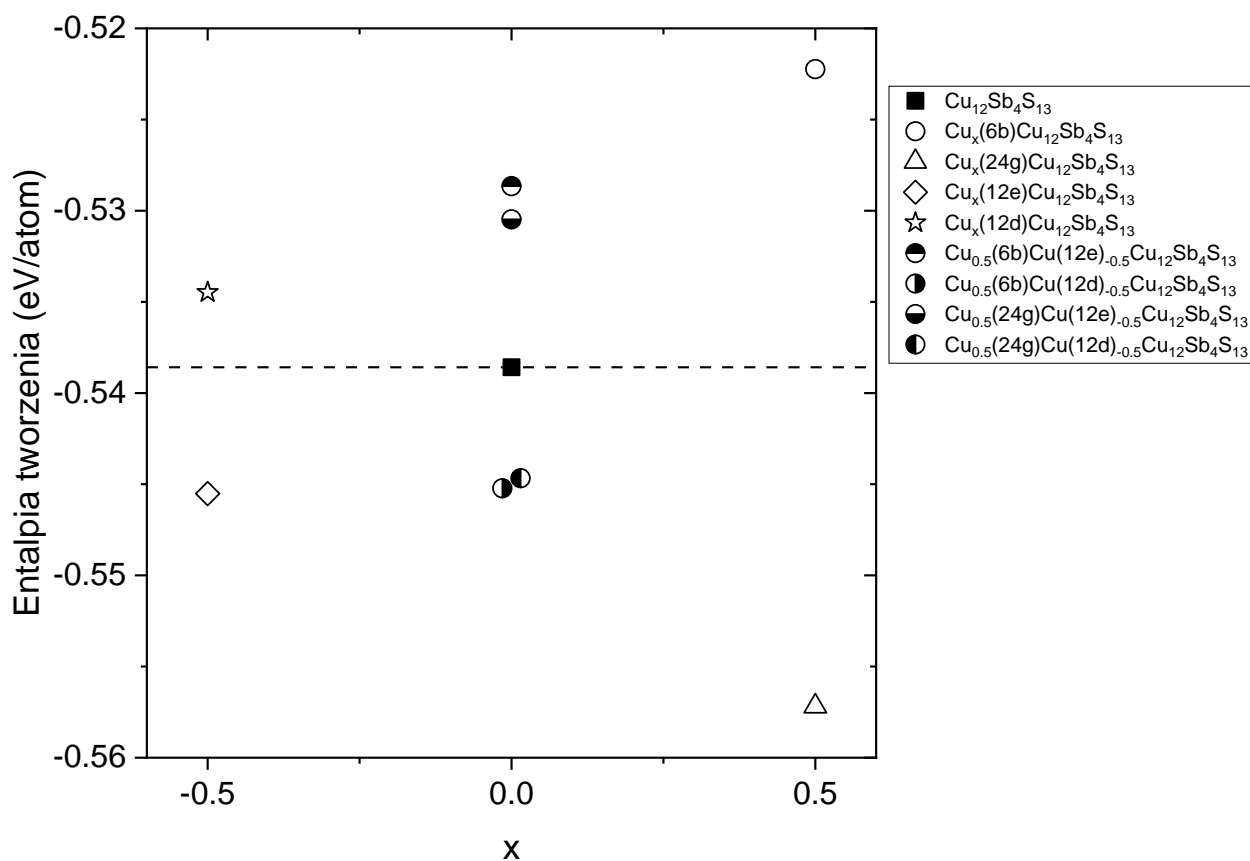
Entalpia tworzenia jest zdefiniowana jako różnica energii pomiędzy energią całkowitą dla danej struktury, a sumą energii całkowitych struktur czystych pierwiastków w ich termodynamicznie stabilnych formach.

Przykładowo, dla $\text{Mg}_{0.5}\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$:

$$H_F^{\text{Mg}_{0.5}\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}} = E_{tot}^{\text{Mg}_{0.5}\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}} - 12 \cdot E_{tot}^{\text{Cu}} - 4 \cdot E_{tot}^{\text{Sb}} - 13 \cdot E_{tot}^{\text{S}} - 0.5 \cdot E_{tot}^{\text{Mg}} \quad (5.1)$$

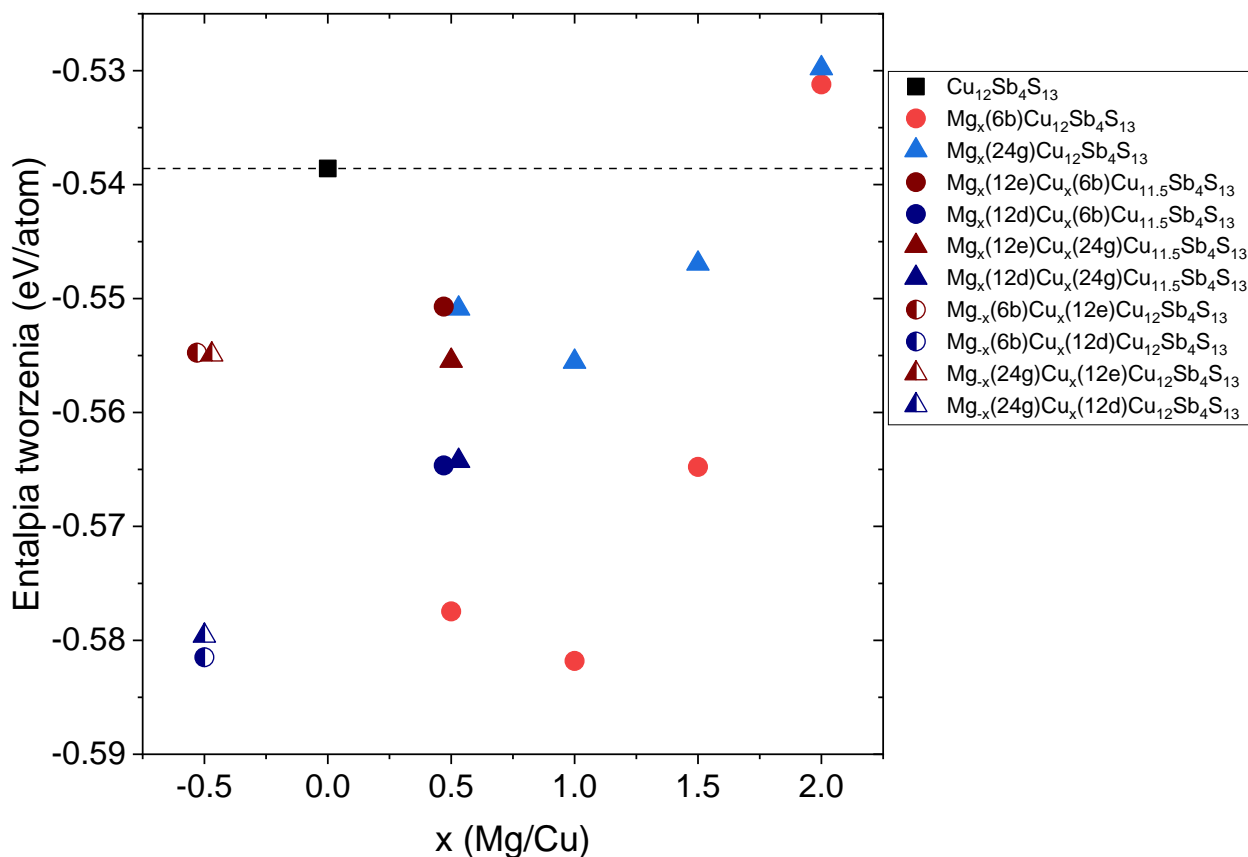
gdzie H_F oraz E_{tot} są w jednostkach eV/atom. Struktury czystych pierwiastków zostały całkowicie zrelaksowane, a obliczenia prowadzono przy użyciu tych samych parametrów co dla struktur tetradrytu.

Entalpia tworzenia świadczy o stabilności struktury – im niższa (bardziej ujemna) wartość H_F , tym struktura jest bardziej stabilna. Warto zaznaczyć, że z uwagi na brak ciśnienia oraz stałą objętość, entalpia tworzenia jest matematycznie tożsama z całkowitą energią wewnętrzną układu.



Rysunek 5.5: Entalpia tworzenia obliczona zgodnie ze wzorem 5.1, dla struktur o innej stechiometrii lub położeniu atomów miedzi

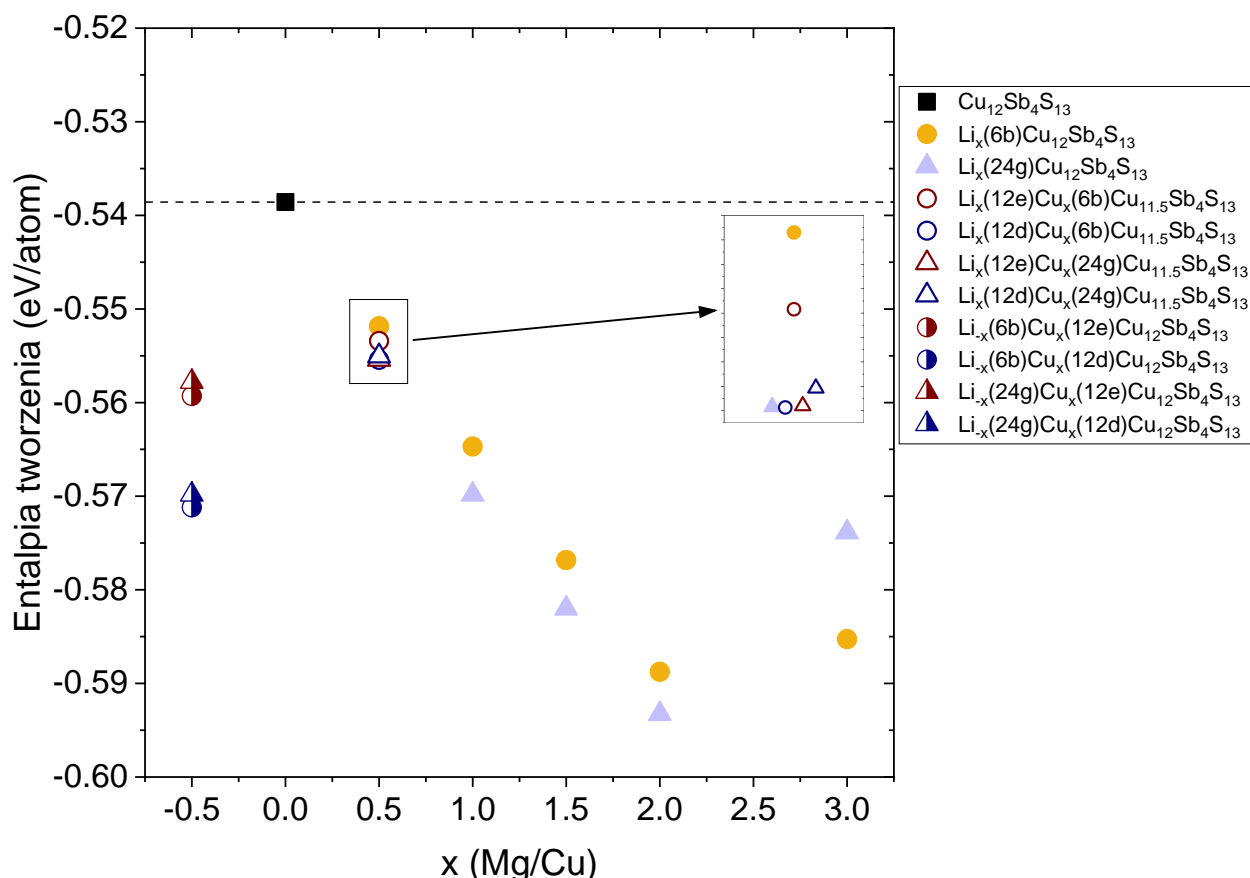
Na Rysunku 5.5 przedstawiono entalpię tworzenia dla struktur o innej stechiometrii/położeniu atomów miedzi (por. Rysunek 5.3). Dla $x = 0.0$, dwie struktury są bardziej stabilne niż struktura wyjściowa; wspólnym mianownikiem jest w ich przypadku przejście atomu Cu z pozycji Wyckoffa 12d do luki strukturalnej. Z drugiej strony, dla $x = -0.5$ bardziej stabilną strukturą jest ta, w której powstaje wakancja po Cu(12e). Dodatkowo, nie da się w prosty sposób powiązać parametru komórki elementarnej ze stabilnością struktury.



Rysunek 5.6: Entalpia tworzenia obliczona zgodnie ze wzorem 5.1, dla struktur domieszkowanych magnezem

W przypadku struktur zawierających domieszkę magnezu (Rysunek 5.6), można zauważyć że struktury Mg(6b) są zdecydowanie bardziej preferowane energetycznie od struktur Mg(24g). Dodatkowo entalpia tworzenia wzrasta w obu przypadkach powyżej $x = 1.0$, co może świadczyć o granicy rozpuszczalności magnezu. Struktury, w których doszło do zamiany pozycji $\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Cu}$ ($x = 0.5$ na wykresie) mają niższą entalpię tworzenia niż struktura wyjściowa, lecz wyższą od struktury Mg(6b), która to powinna być preferowana przez układ. Ostatecznie dla struktur domieszkowanych magnezem, w których występuje niedomiar miedzi widać wyraźnie, że wakancja po Cu(12d) w znacznym stopniu stabilizuje układ.

Struktury domieszkowane litem (Rysunek 5.7) wykazują kilka podobieństw do tych domieszkowanych magnezem. Wakancja po Cu(12d) ponownie stabilizuje układ. Występuje również (najprawdopodobniej) granica rozpuszczalności dla struktur domieszkowanych w luki strukturalne 6b/24g ($x = 2.0$). Występowanie granicy dla wyższych stężeń domieszki niż w porównaniu do struktur z magnezem może być wynikiem mniejszej liczby elektronów wnoszonych do układu przez lit. Struktury z domieszką litu w luki 24g okazują się jednak być trochę bardziej stabilne od struktur 6b. Dodatkowo 6 zgrupowanych struktur dla $x = 0.5$ (tj. o podobnej entalpii tworzenia) sugeruje duże prawdopodobieństwo utworzenia się zróżnicowanych defektów punktowych w tetraedrycie domieszkowanym litem.

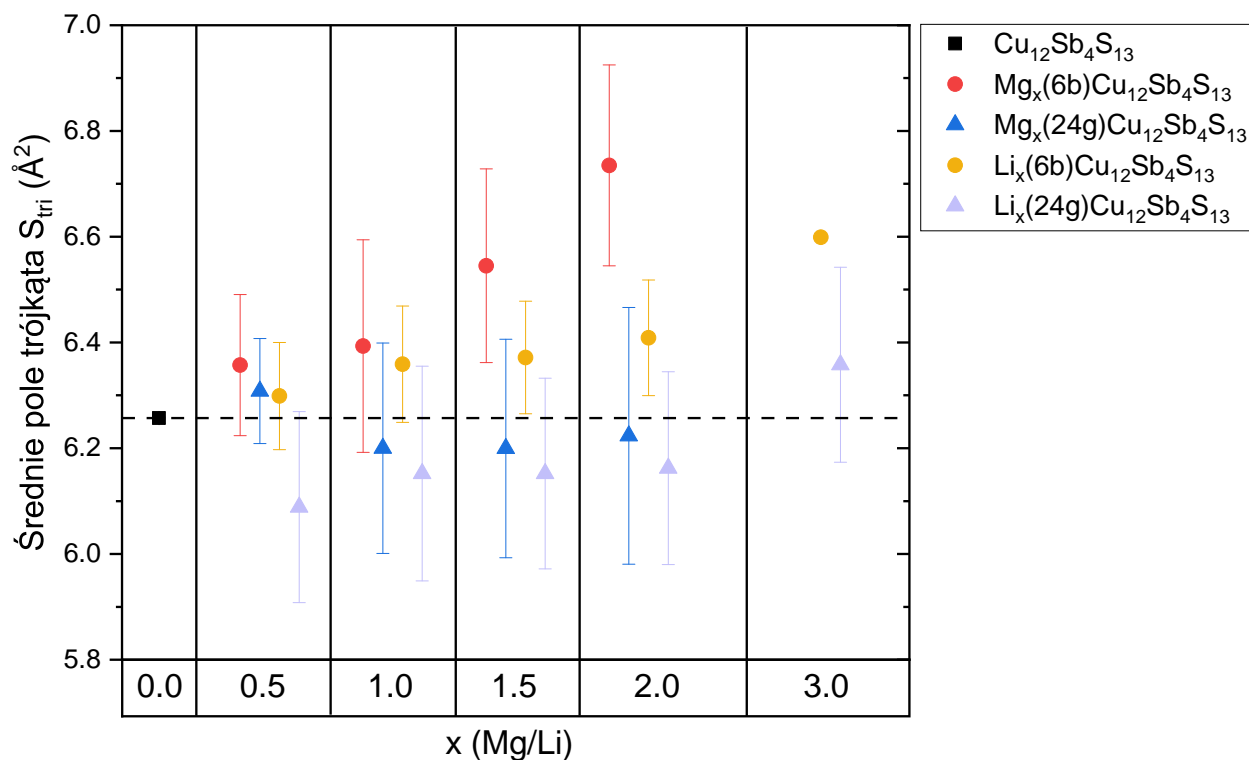


Rysunek 5.7: Entalpia tworzenia obliczona zgodnie ze wzorem 5.1, dla struktur domieszkowanych litem

5.3 Średnie pole powierzchni trójkąta S_3

Jak wspomniano w rozdziale 1.1, istnieją dwie koncepcje tłumaczące rattling atomu Cu(12e) tetraedrytu. Jedną w nich jest “ciśnienie chemiczne” – rozumiane tutaj jako siły działająca na atom miedzi, pochodzące od interakcji z innymi atomami (w tym przypadku atomami siarki). Miedź znajduje się na tej samej płaszczyźnie co siarki, zaś ciśnienie miałyby sprawiać, że wibruje w kierunku prostopadłym do tej płaszczyzny. W pracy Suekuni i in.^[170] powiązali pole powierzchni trójkąta tworzonego przez trzy atomy siarki (S_{tri}) z ADP.

W przypadku tetraedrytu domieszkowanego magnezem lub litem, od razu można dostrzec różnicę w strukturach ”6b” i ”24g”. Atomy domieszki zlokalizowane w luce strukturalnej 6b powodują znaczny wzrost średniego pola trójkąta S_{tri} , co powinno przełożyć się na zmniejszenie ciśnienia chemicznego wywieranego na atom Cu(12e), a w konsekwencji obniżenie amplitudy i częstotliwości wibracji. Bazując na liniowej zależności dopasowanej w pracy Suekuni i in., można spodziewać się że ADP osiągnie wartość 0 około $S_{tri} = 6.55 \text{ \AA}^2$ (co pokrywa się z $x = 1.5$ dla magnezu w pozycji 6b oraz $x = 3.0$ dla litu w pozycji 6b). Z drugiej strony, struktury domieszkowane w □(24g) zachowują się inaczej – zmniejszając swoje średnie pole powierzchni S_{tri} , a zatem zwiększając ciśnienie działające na Cu(12e). Posługując się ponownie tą samą zależnością liniową, szacuje się ADP= 0.22 dla Mg ($x = 1.0, 1.5$) oraz ADP= 0.27 dla Li ($x = 0.5$). Dla porównania, struktura bez modyfikacji posiada ADP= 0.13.



Rysunek 5.8: Średnie pole powierzchni trójkąta S_{tri} dla struktur tetraedrytu domieszkowanego magnezem lub litem

Umeo i in.^[173] badali wpływ ciśnienia na rattling $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (CZSS). Jest to bardzo zbliżona struktura do tetraedrytu, a ich wyniki są zbliżone z przedstawionymi w tej pracy. Umeo i in. uzyskali $S_{tri} = 6.07 \text{ \AA}^2$ dla CZSS poddanemu ciśnieniu 1.9 GPa, co jest praktycznie identyczną wartością jak dla $\text{Li}_{0.5}(24g)\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($S_{tri} = 6.088 \text{ \AA}^2$). Dla CZSS poddanemu niższemu ciśnieniu (0.7 GPa), E_R (ang. *rattling energy*) zmniejszyło się o 14%. Powyżej 1 GPa, E_R zaczęło się zwiększać, co oznacza wzrost harmoniczności wibracji. Autorzy spekulują, że powyżej 2 GPa atom Cu(12e) jest wyrzucany z płaszczyzny S_3 (do nowej pozycji równowagowej) i łączy się z atomem antymonu, co całkowicie wygasa rattling.

W kontekście wyników przedstawionych w tej pracy, można spodziewać się podobnych zależności. Struktury $\text{Mg}/\text{Li}_x(24g)\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0$) najprawdopodobniej pozostają w zakresie takiego ciśnienia chemicznego wywieranego na Cu(12e), by obniżyć E_R i zwiększyć ADP – a co za tym idzie zwiększyć rozpraszanie fononów i obniżyć przewodnictwo cieplne materiału. Prawdopodobnie jest to jednakże dolny limit S_{tri} , a dalsze jego obniżanie sprawiłoby, że rattling Cu(12e) całkowicie by ustał. Niektóre atomy Cu(12e) w strukturach domieszkowanych litem w $\square(24g)$ rzeczywiście są wytrącone z pozycji równowagowej na płaszczyźnie S_3 , jednakże należy pamiętać, że obliczenia są przeprowadzane dla temperatury 0 K. W rzeczywistych materiałach, rozszerzalność termiczna prawdopodobnie będzie działała na korzyść tetraedrytu oraz sprawi, że rattling Cu(12e) będzie obecny.

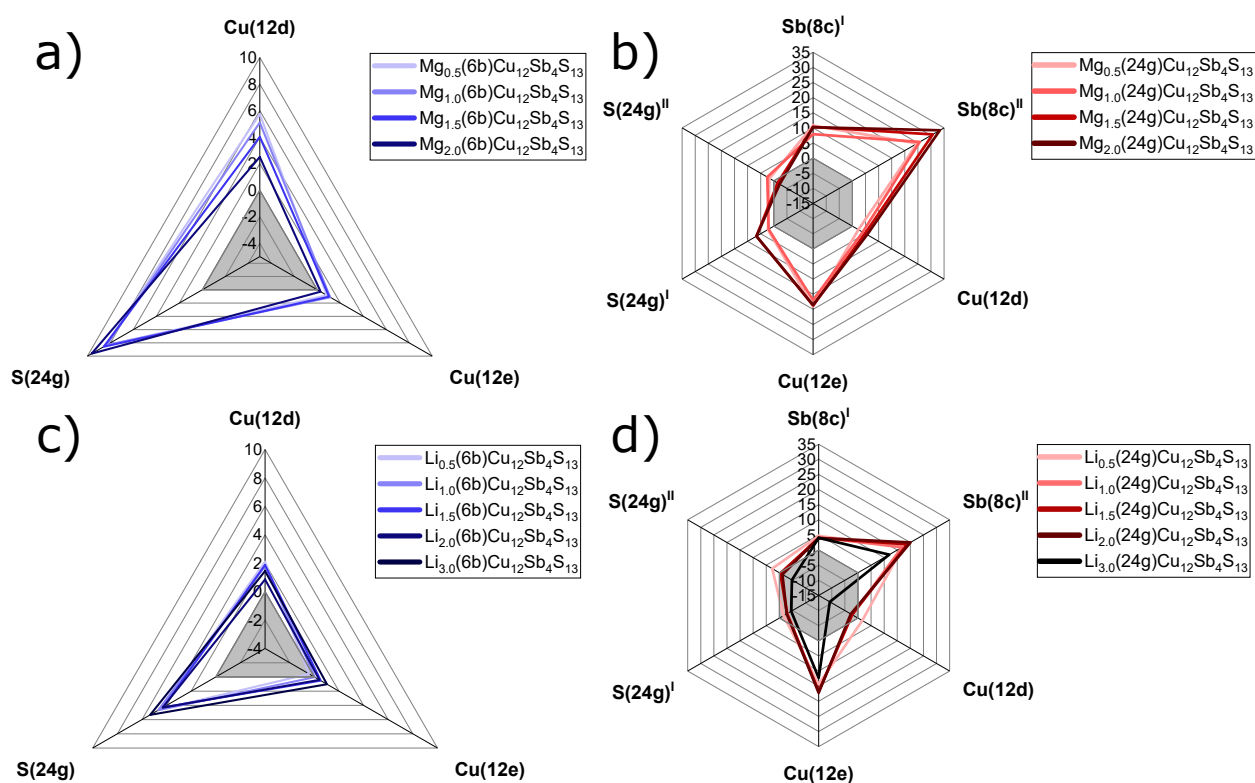
By wyjaśnić różnicę pomiędzy strukturami 6b i 24g, należy przyjrzeć się jak atomy domieszki wpływają na swoje lokalne otoczenie.

5.4 Lokalne zmiany położenia atomów

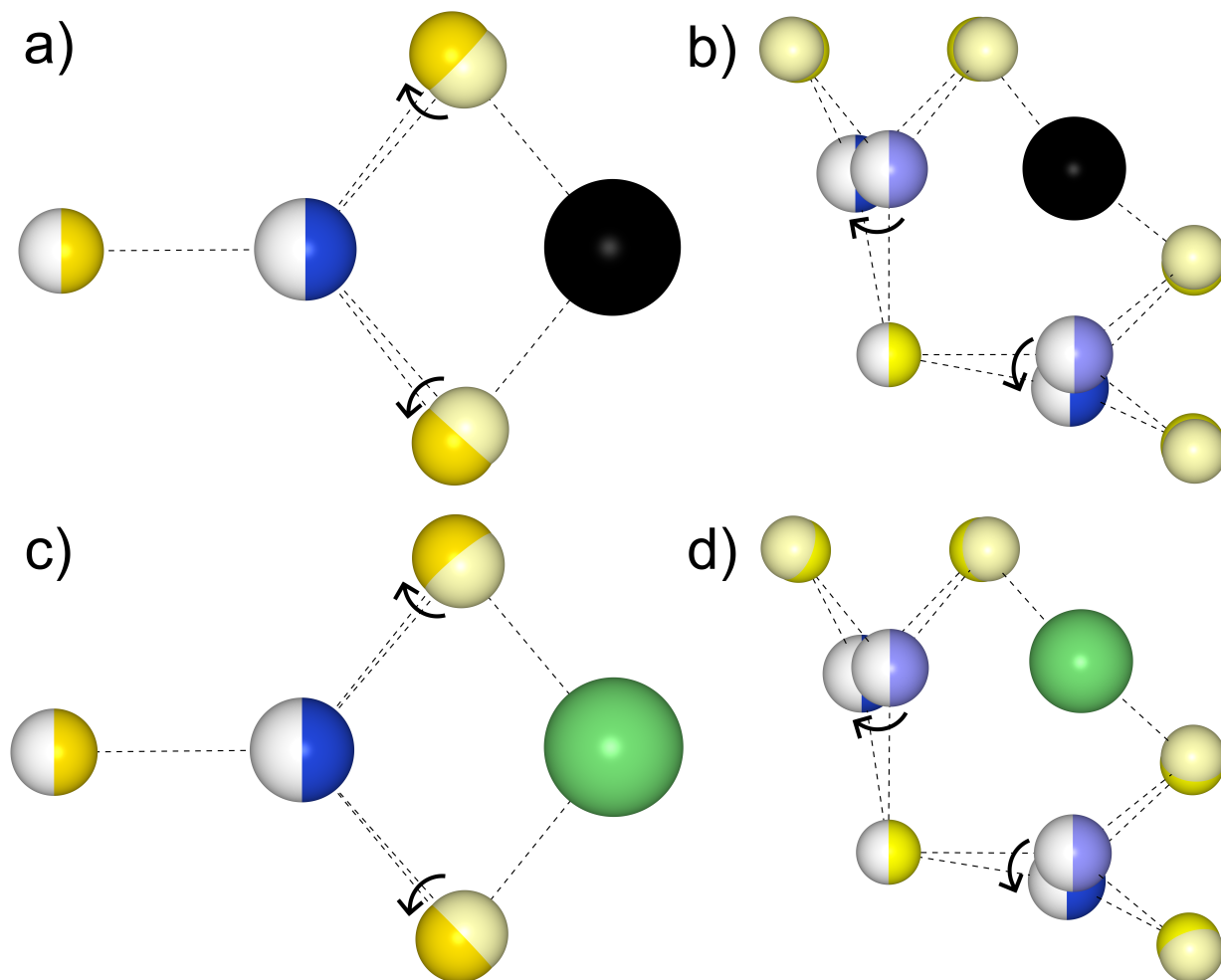
Luka strukturalna 6b jest otoczona przez symetrycznie rozmieszczone cztery atomy S(24g), cztery atomy Cu(12d) oraz dwa atomy Cu(12e). Wprowadzenie atomu domieszki w $\square(6b)$ skutkuje przede wszystkim oddaleniem się od niej atomów S(24g), co przekłada się na zwiększenie pola powierzchni trójkąta S_3 .

Luka strukturalna 24g jest niesymetryczna - otaczają ją dwa atomy Sb(8c), dwa atomy Cu(12d), dwa atomy Cu(12e) oraz trzy atomy S(24g). Wprowadzenie atomu domieszki w $\square(24g)$ sprawia, że dystans do jednego z atomów antymonu znacząco się zwiększa (tym bardziej zmniejszając symetrię i wprowadzając lokalny nieporządek). Dodatkowo, atomy Cu(12e) "wypychane są" przez domieszkę z pozycji równowagowej na płaszczyźnie S_3 , co przedstawiono na Rysunku 5.10 b) oraz d).

Jak można zauważyć na podstawie Rysunku 5.9, domieszka litu nie ma tak silnego wpływu na lokalne otoczenie jak magnez.



Rysunek 5.9: Zmiana odległości pomiędzy atomem domieszki, a atomami sąsiadującymi z nią. (a) Domieszka magnezu wprowadzona w pozycję 6b, (b) domieszka litu wprowadzona w pozycję 6b, (c) domieszka magnezu wprowadzona w pozycję 24g, (d) domieszka litu wprowadzona w pozycję 24g.



Rysunek 5.10: Poglądowe przedstawienie zmiany położenia atomów w otoczeniu atomu domieszki, po wprowadzeniu jej do układu. Bardziej nasycony kolor atomów oznacza położenie atomu po wprowadzeniu domieszki.

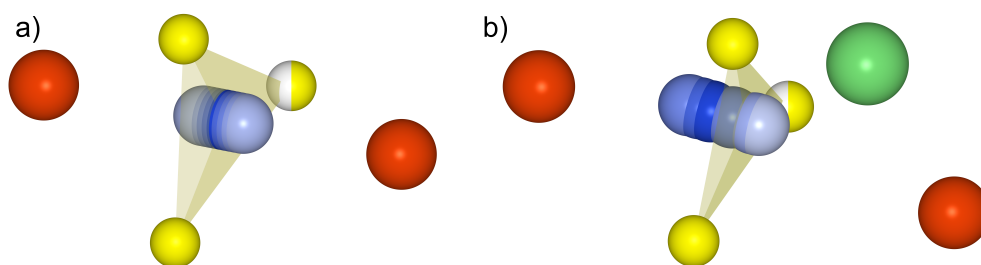
5.5 Położenie atomu Cu(12e)

By zrozumieć jak lokalny nieporządek po wprowadzeniu domieszki (zmiana pozycji atomowych oraz długości/kątów wiązań) wpływa na zachowanie się atomu Cu(12e) w tetraedrycie, postanowiono zbadać energię układu oraz siły działające na Cu(12e) przy celowym wytrącaniu go z pozycji równowagowej (w kierunku prostopadłym do płaszczyzny S_3). Zgodnie z literaturą^[168], amplituda Cu(12e) wynosi 0.36 Å. Wykonano obliczenia dla czterech układów przedstawionych w Tabeli 5.1.

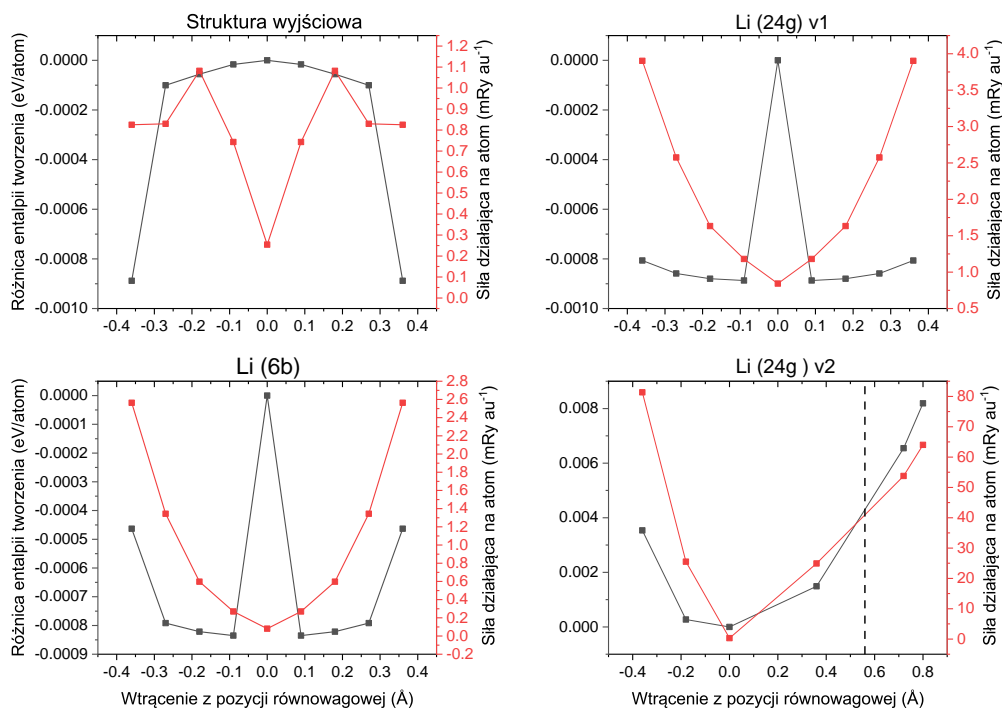
W przypadku struktur *Wyjściowej*, *Li(24g) v1* oraz *Li(6b)*, atom Cu(12e) pierwotnie znajdował się na płaszczyźnie S_3 , a przesunięcie w kierunku atomu antymonu było symetryczne (patrz Rysunek 5.11a). Jednakże w strukturze *Li(24g) v2*, po optymalizacji geometrii, równowagowa pozycja atomu Cu(12e) była oddalona o 0.58 Å od położenia na płaszczyźnie S_3 - stąd zdecydowano się na przesunięcie go na nieco inne odległości (patrz Rysunek 5.11b).

Nazwa struktury	Pole trójkąta, S_{tri} [Å ²]	Odległość Cu(12e) – Sb(8c) [Å]	Lokalna obecność domieszki
<i>Wyjściowa</i>	6.26	3.23	–
<i>Li(24g) v1</i>	6.48	3.24	–
<i>Li(6b)</i>	6.47	3.31	Tak
<i>Li(24g) v2</i>	6.04	2.71; 4.16	Tak

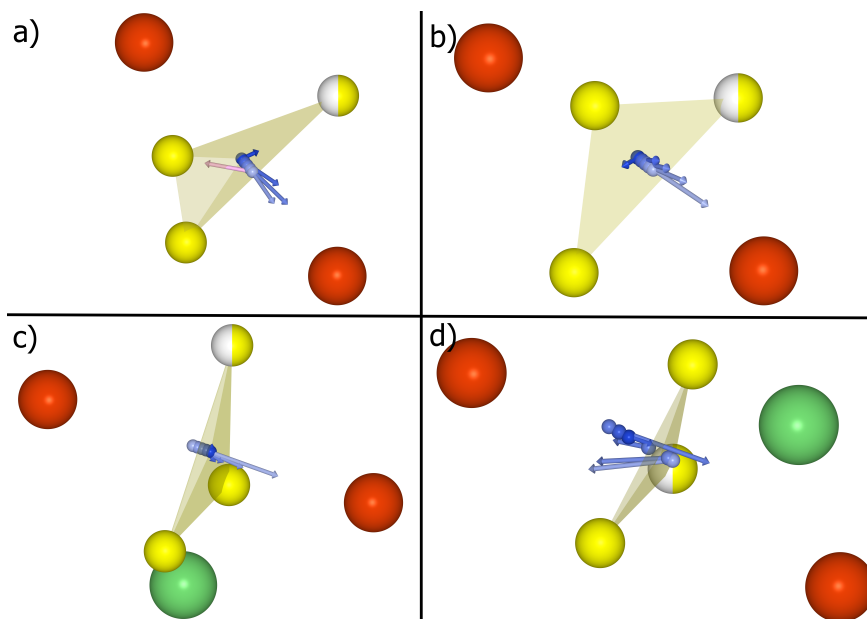
Tabela 5.1: Zestawienie istotnych parametrów struktur, dla których wykonano dodatkowe obliczenia - wytrącanie Cu(12e) z pozycji równowagowej



Rysunek 5.11: Pozycje wytrąconego atomu Cu(12e) dla struktur **a)** *Wyjściowa*, *Li(24g) v1* oraz **b)** *Li(6b)* - najciemniejszym odcieniem niebieskiego przedstawiono pozycję równowagową (znajdującą się na płaszczyźnie S_3). Pozostałe pozycje są oddalone od pozycji równowagowej o **a)** $\pm 0.09, 0.18, 0.27$ oraz 0.36 Å oraz o **b)** $-0.18, -0.36, +0.36, +0.72$ oraz $+0.8$ Å.



Rysunek 5.12: Zbiórce przedstawienie różnicy w entalpii tworzenia oraz sił działających na atom Cu(12e) dla struktur z atomem Cu(12e) wytrąconym z pozycji równowagowej



Rysunek 5.13: Wektory sił działające na atom Cu(12e) po wytrąceniu z pozycji równowagowej dla struktury (a) *Wyjściowej*, (b) *Li(24g) v1*, (c) *Li(6b)*, (d) *Li(24g) v2*. Analogicznie do Rysunku 5.11, najciemniejszym odcieniem niebieskiego przedstawiono atom Cu(12e) w pozycji równowagowej, zmniejszono jednak rozmiar atomów Cu by poprawić czytelność rysunku.

W przypadku struktury *wyjściowej*, rattling atomu Cu(12e) rzeczywiście wydaje się być korzystny energetycznie (energia całkowita układu maleje). Siła działająca na Cu(12e) wzrasta aż do wytrącenia z pozycji równowagowej o 0.18 \AA , po czym maleje. Przy odległości 0.36 \AA , wektor siły nagle zmienia kierunek, w stronę przeciwną do atomu antymonu. Tłumaczy to poniekąd dlaczego jest to maksymalna odległość na którą atom ten wychyla się z pozycji równowagowej.

W przypadku układu *Li (24g) v1*, zwiększa się pole powierzchni S_3 (w porównaniu do struktury *Wyjściowej*). Entalpia tworzenia początkowo gwałtownie spada, by potem powoli monotonicznie rosnać. Siła działająca na atom Cu(12e) również rośnie i osiąga znacznie wyższe wartości niż w przypadku struktury *wyjściowej*. Nawet jeśli wektor siły dalej skierowany jest w stronę atomów antymonu przy wychyleniu 0.36 \AA , wzrost entalpii tworzenia powinien zahamować drgania Cu(12e), co jest zgodne ze wcześniejszymi rozważaniami nad wzrostem pola powierzchni S_3 .

Li (6b) jest podobny do *Li (24g) v1* - w pobliżu pojawia się jedynie domieszka Li, oraz odległość do atomu antymonu zwiększa się o 0.07 \AA . Nie zmienia to jakościowo zależności, ani wektorów sił. Wartości sił działających na Cu(12e) są mniejsze, zaś wzrost entalpii tworzenia bardziej wyraźny.

Ostatecznie, dla układu *Li(24g) v2* nie przewiduje się drgań atomu Cu(12e). Wzrost entalpii tworzenia oraz sił jest bardzo wysoki. Warto również zauważyć, że rzeczywiście atom Cu(12e) jest zrelaksowany i najbardziej stabilny poza płaszczyzną S_3 .

5.6 Topologia gęstości elektronowej

Obliczenia z zakresu topologii gęstości elektronowej zostały wykonane przy użyciu programu Critic2, który jako danych wejściowych używa plików wygenerowanych podczas obliczeń *ab initio* z WIEN2k. Critic2 jest w stanie analizować całkowitą gęstość ładunku, co wraz z kwantową teorią atomów w cząsteczkach Badera (QTAiM)^[247] pozwala na opis topologii układu i właściwości wiązań chemicznych.

Z uwagi na to, że dla większości struktur przeprowadzono obliczenia w symetrii P1, jako wynik otrzymano olbrzymią liczbę danych - w samej strukturze bez domieszek/modyfikacji występują 132 wiązania. Większość struktur z domieszką w pozycji Wyckoffa 6b posiada umiarkowanie wysoką symetrię, co pozwoliło przedstawić wszystkie grupy wiązań w poniższych zestawieniach. Dla struktur z domieszką w pozycji Wyckoffa 24g, często krotność wiązań wynosiła 1, stąd w tabelach 5.12 - 5.16 pogrupowano wiązania o podobnych wartościach i przedstawiono wartości średnie. Walencyjność (**Val**) oraz naprężenia wiązania zostały obliczone z wykorzystaniem teorii walencyjności wiązań Browna, zgodnie z opisem w rozdziałach 2.3 oraz 4.

Na tym etapie zrezygnowano z obliczeń topologii gęstości elektronowej (a zarazem indeksów stabilności w dalszej części pracy) dla struktur z magnezem w pozycji Wyckoffa 24g. Struktury te posiadają bardzo wysoki stopień nieuporządkowania, a ich entalpia tworzenia jest znacznie wyższa od struktur Mg(6b) co sugeruje, że nie powinny one występować w rzeczywistości.

Tabela 5.2: Długość wiązania R , gęstość elektronowa $\rho(r)$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(r)$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(r)]$, całkowitej $H_e[\rho(r)]$, kinetycznej $G[\rho(r)]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania Val , krotność wiązań danego rodzaju $Multi$ dla $Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

	$x = 0.0$	R [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	Val [-]	$Multi$ [-]
r_1	Cu(12e) – Sb(8c)	3.227	1.779	2.903	-0.084	-0.038	0.046	1.841	0.004	0.000	24
r_2	S(2a) – Cu(12e)	2.269	7.560	15.824	-0.920	-0.440	0.480	1.918	0.001	0.333	12
r_3	S(24g) – Cu(12d)	2.266	7.867	16.986	-0.865	-0.411	0.454	1.906	0.000	0.333	48
r_4	S(24g) – Sb(8c)	2.477	8.006	5.711	-1.048	-0.571	0.531	1.973	0.001	1.000	24
r_5	S(24g) – Cu(12e)	2.230	8.430	17.656	-0.946	-0.451	0.495	1.911	0.001	0.333	24

Tabela 5.3: Długość wiązania R , gęstość elektronowa $\rho(r)$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(r)$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(r)]$, całkowitej $H_e[\rho(r)]$, kinetycznej $G[\rho(r)]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania Val , krotność wiązań danego rodzaju $Multi$ dla $Mg_{0.5}(6b)Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

Mg 6b $x = 0.5$		R [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	Val [-]	Multi [-]
Γ_1	Cu(12e) – Sb(8c)	3.265	1.564	2.286	-0.069	-0.031	0.037	1.846	0.038	0.000	4
		3.260	1.580	2.332	-0.074	-0.034	0.040	1.853	0.033	0.000	8
		3.262	1.590	2.325	-0.068	-0.031	0.037	1.842	0.035	0.000	8
		3.159	2.160	3.023	-0.140	-0.066	0.074	1.898	0.068	0.000	4
Γ_2	S(2a) – Cu(12e)	2.289	7.142	14.572	-0.878	-0.421	0.457	1.920	0.021	0.315	2
		2.272	7.267	14.830	-0.910	-0.436	0.473	1.922	0.003	0.330	4
		2.261	7.296	14.940	-0.927	-0.445	0.482	1.923	0.008	0.340	2
		2.261	7.468	15.277	-0.927	-0.445	0.483	1.921	0.008	0.340	4
Γ_3	S(24g) – Cu(12d)	2.327	7.433	15.552	-0.772	-0.367	0.406	1.904	0.061	0.283	8
		2.275	7.478	15.556	-0.850	-0.405	0.444	1.912	0.009	0.325	8
		2.274	7.479	15.557	-0.852	-0.406	0.445	1.913	0.008	0.327	8
		2.272	7.588	15.753	-0.857	-0.409	0.448	1.912	0.006	0.328	8
		2.271	7.951	16.841	-0.857	-0.408	0.450	1.906	0.005	0.329	8
		2.264	5.268	10.165	-0.869	-0.422	0.447	1.943	0.002	0.335	8
Γ_4	S(24g) – Sb(8c)	2.500	8.057	5.415	-1.022	-0.504	0.518	1.974	0.023	0.940	8
		2.473	6.430	4.321	-1.052	-0.521	0.532	1.980	0.004	1.011	4
		2.471	7.785	5.232	-1.055	-0.521	0.534	1.976	0.006	1.016	8
		2.466	7.965	5.353	-1.067	-0.527	0.540	1.975	0.011	1.031	4
Γ_5	S(24g) – Cu(12e)	2.254	7.563	15.694	-0.908	-0.434	0.474	1.917	0.024	0.312	4
		2.230	8.102	16.606	-0.944	-0.451	0.493	1.916	0.000	0.333	8
		2.230	8.141	16.625	-0.942	-0.450	0.492	1.916	0.000	0.333	4
		2.230	8.207	16.794	-0.946	-0.452	0.494	1.915	0.000	0.333	8
Γ_6	S(24g) – Mg(6b)	2.267	3.863	16.561	-0.650	-0.304	0.346	1.880	0.087	0.395	4

Tabela 5.4: Długość wiązania R , gęstość elektronowa $\rho(r)$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(r)$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(r)]$, całkowitej $H_e[\rho(r)]$, kinetycznej $G[\rho(r)]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania Val , krotność wiązań danego rodzaju $Multi$ dla $Mg_{1.0}(6b)Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

Mg 6b $x = 1.0$		R [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	Val [-]	$Multi$ [-]
r ₁	Cu(12e) – Sb(8c)	3.265	1.476	2.202	-0.029	-0.012	0.017	1.680	0.038	0.000	4
		3.260	1.478	2.151	-0.014	-0.004	0.010	1.449	0.033	0.000	8
		3.262	1.481	2.159	-0.007	-0.001	0.006	1.119	0.035	0.000	4
		3.159	2.118	2.949	-0.175	-0.084	0.091	1.919	0.068	0.000	8
r ₂	S(2a) – Cu(12e)	2.289	7.476	15.526	-0.895	-0.428	0.467	1.917	0.021	0.315	2
		2.272	7.271	15.050	-0.875	-0.419	0.457	1.918	0.003	0.330	4
		2.261	7.260	14.998	-0.872	-0.417	0.455	1.918	0.008	0.340	4
		2.261	7.667	15.935	-0.916	-0.438	0.478	1.917	0.008	0.340	2
r ₃	S(24g) – Cu(12d)	2.327	7.353	15.752	-0.792	-0.376	0.416	1.905	0.061	0.283	8
		2.275	5.177	11.091	-0.558	-0.265	0.293	1.905	0.009	0.325	8
		2.274	5.212	11.165	-0.561	-0.267	0.295	1.905	0.008	0.327	8
		2.272	7.771	16.808	-0.839	-0.399	0.441	1.905	0.006	0.328	8
		2.271	7.760	16.726	-0.840	-0.399	0.441	1.905	0.005	0.329	8
		2.264	7.386	15.812	-0.792	-0.376	0.416	1.905	0.002	0.335	8
r ₄	S(24g) – Sb(8c)	2.500	8.452	5.698	-1.080	-0.533	0.547	1.974	0.023	0.940	4
		2.473	6.328	4.266	-0.808	-0.399	0.410	1.974	0.004	1.011	8
		2.471	7.730	5.211	-0.987	-0.487	0.500	1.974	0.006	1.016	4
		2.466	7.688	5.183	-0.982	-0.485	0.498	1.974	0.011	1.031	8
r ₅	S(24g) – Cu(12e)	2.254	7.984	16.533	-0.889	-0.424	0.465	1.911	0.024	0.312	4
		2.230	7.495	15.685	-0.844	-0.403	0.442	1.911	0.000	0.333	8
		2.230	8.215	16.941	-0.906	-0.432	0.474	1.911	0.000	0.333	4
		2.230	8.116	16.648	-0.898	-0.428	0.470	1.911	0.000	0.333	8
r ₆	S(24g) – Mg(6b)	2.267	3.855	16.767	-1.008	-0.483	0.525	1.920	0.087	0.395	8

Tabela 5.5: Długość wiązania \mathbf{R} , gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(\mathbf{r})]$, całkowitej $H_e[\rho(\mathbf{r})]$, kinetycznej $G[\rho(\mathbf{r})]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania \mathbf{Val} , krotność wiązań danego rodzaju \mathbf{Multi} dla $\text{Mg}_{1.5}(\text{6b})\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

$\text{Mg 6b } x = 1.5$		\mathbf{R} [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	\mathbf{Val} [-]	\mathbf{Multi} [-]
Γ_1	Cu(12e) – Sb(8c)	3.328	1.533	2.181	-0.011	-0.003	0.008	1.338	0.101	0.000	12
		2.973	2.730	3.405	-0.277	-0.134	0.143	1.940	0.254	0.000	12
Γ_2	S(2a) – Cu(12e)	2.303	7.011	14.286	-0.830	-0.397	0.433	1.917	0.034	0.304	6
		2.296	7.084	14.633	-0.834	-0.399	0.435	1.916	0.028	0.309	6
Γ_3	S(24g) – Cu(12d)	2.393	6.167	12.748	-0.634	-0.301	0.333	1.904	0.127	0.237	24
		2.261	7.764	16.670	-0.828	-0.393	0.435	1.904	0.005	0.338	24
Γ_4	S(24g) – Sb(8c)	2.583	6.543	3.781	-0.862	-0.427	0.436	1.978	0.106	0.752	12
		2.473	7.372	4.186	-0.892	-0.441	0.451	1.978	0.004	1.011	12
Γ_5	S(24g) – Cu(12e)	2.236	8.161	16.604	-0.895	-0.427	0.468	1.911	0.006	0.328	12
		2.291	7.345	15.055	-0.808	-0.385	0.423	1.911	0.061	0.282	12
Γ_6	S(24g) – Mg(6b)	2.354	3.875	16.696	-0.975	-0.467	0.508	1.918	0.174	0.313	12

Tabela 5.6: Długość wiązania R , gęstość elektronowa $\rho(r)$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(r)$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(r)]$, całkowitej $H_e[\rho(r)]$, kinetycznej $G[\rho(r)]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania Val , krotność wiązań danego rodzaju $Multi$ dla $Mg_{2.0}(6b)Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

Mg 6b $x = 2.0$		R [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	Val [-]	$Multi$ [-]
r ₁	Cu(12e) – Sb(8c)	3.278	1.642	2.319	-0.039	-0.017	0.022	1.741	0.051	0.000	8
		3.050	2.441	3.117	-0.194	-0.093	0.101	1.923	0.176	0.000	4
		2.901	3.112	3.515	-0.338	-0.164	0.173	1.949	0.325	0.000	8
		2.895	3.195	3.517	-0.340	-0.166	0.175	1.950	0.332	0.000	4
r ₂	S(2a) – Cu(12e)	2.345	6.477	13.022	-0.764	-0.366	0.398	1.918	0.077	0.271	2
		2.331	6.670	13.397	-0.780	-0.373	0.407	1.918	0.062	0.281	4
		2.316	6.836	14.022	-0.797	-0.381	0.416	1.916	0.047	0.293	4
		2.333	6.604	13.484	-0.771	-0.369	0.402	1.916	0.065	0.280	2
r ₃	S(24g) – Cu(12d)	2.388	6.228	12.731	-0.634	-0.301	0.333	1.904	0.122	0.240	8
		2.383	6.285	12.958	-0.641	-0.304	0.337	1.904	0.117	0.243	8
		2.360	6.582	13.609	-0.684	-0.325	0.359	1.905	0.094	0.258	8
		2.354	6.635	13.888	-0.700	-0.333	0.367	1.906	0.088	0.263	8
		2.257	7.807	16.821	-0.831	-0.394	0.436	1.904	0.009	0.341	8
		2.257	7.848	16.617	-0.834	-0.396	0.438	1.905	0.009	0.342	8
r ₄	S(24g) – Sb(8c)	2.639	5.919	3.525	-0.755	-0.373	0.382	1.977	0.162	0.646	8
		2.631	6.024	3.461	-0.759	-0.375	0.384	1.977	0.155	0.659	4
		2.599	6.288	3.454	-0.849	-0.420	0.429	1.980	0.122	0.719	4
		2.623	6.077	3.480	-0.788	-0.390	0.398	1.978	0.146	0.674	8
r ₅	S(24g) – Cu(12e)	2.313	7.066	14.171	-0.765	-0.365	0.400	1.911	0.084	0.266	4
		2.306	7.185	14.645	-0.789	-0.376	0.413	1.911	0.076	0.271	4
		2.302	7.217	14.585	-0.784	-0.374	0.410	1.911	0.072	0.275	8
		2.249	7.932	16.119	-0.872	-0.416	0.456	1.912	0.019	0.317	8
r ₆	S(24g) – Mg(6b)	2.381	3.715	15.625	-0.929	-0.445	0.484	1.919	0.201	0.291	4
		2.378	3.716	15.760	-0.948	-0.454	0.494	1.920	0.198	0.292	4
		2.373	3.789	16.029	-0.940	-0.450	0.490	1.918	0.193	0.296	8

Tabela 5.7: Długość wiązania \mathbf{R} , gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(\mathbf{r})]$, całkowitej $H_e[\rho(\mathbf{r})]$, kinetycznej $G[\rho(\mathbf{r})]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania \mathbf{Val} , krotność wiązań danego rodzaju \mathbf{Multi} dla $\text{Li}_{0.5}(\text{6b})\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

$\text{Li } 6\text{b } x = 0.5$		\mathbf{R} [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	\mathbf{Val} [-]	\mathbf{Multi} [-]
Γ_1	Cu(12e) – Sb(8c)	3.265	1.676	2.746	-0.069	-0.031	0.038	1.818	0.038	0.000	4
		3.260	1.682	2.768	-0.074	-0.033	0.040	1.828	0.033	0.000	8
		3.262	1.683	2.764	-0.068	-0.031	0.037	1.815	0.035	0.000	8
		3.159	1.984	3.149	-0.140	-0.066	0.074	1.894	0.068	0.000	4
Γ_2	S(2a) – Cu(12e)	2.289	7.258	15.200	-0.878	-0.420	0.458	1.917	0.021	0.315	2
		2.272	7.510	15.745	-0.910	-0.435	0.475	1.917	0.003	0.330	2
		2.261	7.674	16.034	-0.927	-0.443	0.484	1.917	0.008	0.340	4
		2.261	7.675	16.048	-0.927	-0.444	0.484	1.917	0.008	0.340	4
Γ_3	S(24g) – Cu(12d)	2.327	7.014	15.414	-0.772	-0.367	0.405	1.905	0.061	0.283	8
		2.275	7.711	16.786	-0.850	-0.404	0.446	1.906	0.009	0.325	8
		2.274	7.743	16.816	-0.852	-0.405	0.447	1.906	0.008	0.327	8
		2.272	7.777	16.895	-0.857	-0.407	0.450	1.906	0.006	0.328	8
		2.271	7.782	16.872	-0.857	-0.408	0.450	1.906	0.005	0.329	8
		2.264	7.891	17.197	-0.869	-0.413	0.456	1.906	0.002	0.335	8
Γ_4	S(24g) – Sb(8c)	2.500	7.514	6.234	-1.022	-0.503	0.519	1.970	0.023	0.940	4
		2.473	8.065	5.720	-1.052	-0.519	0.533	1.973	0.004	1.011	4
		2.471	8.089	5.757	-1.055	-0.520	0.535	1.973	0.006	1.016	8
		2.466	8.175	5.741	-1.067	-0.526	0.541	1.973	0.011	1.031	8
Γ_5	S(24g) – Cu(12e)	2.254	8.039	17.138	-0.908	-0.433	0.475	1.910	0.024	0.312	4
		2.230	8.412	17.678	-0.944	-0.450	0.494	1.911	0.000	0.333	8
		2.230	8.421	17.664	-0.942	-0.449	0.493	1.910	0.000	0.333	8
		2.230	8.434	17.705	-0.946	-0.451	0.495	1.911	0.000	0.333	4
Γ_6	S(24g) – Li(6b)	2.267	2.570	12.862	-0.650	-0.309	0.341	1.906	0.327	0.103	4

Tabela 5.8: Długość wiązania R , gęstość elektronowa $\rho(r)$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(r)$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(r)]$, całkowitej $H_e[\rho(r)]$, kinetycznej $G[\rho(r)]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania Val , krotność wiązań danego rodzaju $Multi$ dla $Li_{1.0}(6b)Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

Li 6b $x = 1.0$		R [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	Val [-]	Multi [-]
r ₁	Cu(12e) – Sb(8c)	3.272	1.654	2.713	-0.060	-0.026	0.033	1.795	0.046	0.000	4
		3.273	1.654	2.712	-0.062	-0.027	0.034	1.801	0.046	0.000	8
		3.258	1.680	2.762	-0.078	-0.036	0.042	1.837	0.031	0.000	4
		3.150	2.004	3.160	-0.150	-0.071	0.079	1.900	0.076	0.000	8
r ₂	S(2a) – Cu(12e)	2.287	7.304	15.308	-0.880	-0.421	0.459	1.917	0.018	0.317	4
		2.278	7.421	15.560	-0.896	-0.429	0.467	1.917	0.010	0.325	4
		2.268	7.572	15.858	-0.912	-0.436	0.476	1.917	0.001	0.334	2
		2.268	7.577	15.843	-0.913	-0.436	0.476	1.917	0.001	0.334	2
r ₃	S(24g) – Cu(12d)	2.331	6.944	15.352	-0.762	-0.362	0.400	1.904	0.065	0.279	8
		2.328	7.009	15.437	-0.769	-0.365	0.404	1.904	0.062	0.282	8
		2.275	7.722	16.842	-0.846	-0.402	0.444	1.905	0.009	0.326	8
		2.274	7.729	16.906	-0.849	-0.403	0.446	1.905	0.008	0.326	8
		2.266	7.857	17.196	-0.863	-0.410	0.453	1.905	0.000	0.334	8
		2.264	7.878	17.249	-0.864	-0.411	0.454	1.905	0.002	0.335	8
r ₄	S(24g) – Sb(8c)	2.497	7.568	6.144	-1.026	-0.505	0.521	1.971	0.020	0.946	8
		2.473	8.062	5.695	-1.048	-0.517	0.531	1.973	0.004	1.010	8
		2.471	8.098	5.732	-1.052	-0.519	0.533	1.973	0.006	1.017	4
		2.459	8.286	5.735	-1.079	-0.532	0.547	1.974	0.018	1.050	4
r ₅	S(24g) – Cu(12e)	2.255	8.012	17.070	-0.906	-0.432	0.474	1.910	0.025	0.312	8
		2.235	8.321	17.543	-0.935	-0.445	0.489	1.910	0.005	0.329	4
		2.232	8.400	17.598	-0.939	-0.447	0.491	1.910	0.002	0.331	8
		2.230	8.427	17.670	-0.940	-0.448	0.492	1.910	0.000	0.333	4
r ₆	S(24g) – Li(6b)	2.269	2.564	12.814	-0.646	-0.307	0.339	1.906	0.329	0.103	8

Tabela 5.9: Długość wiązania \mathbf{R} , gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(\mathbf{r})]$, całkowitej $H_e[\rho(\mathbf{r})]$, kinetycznej $G[\rho(\mathbf{r})]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania \mathbf{Val} , krotność wiązań danego rodzaju \mathbf{Multi} dla $\text{Li}_{1.5}(\text{6b})\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

$\text{Li } 6b \ x = 1.5$		\mathbf{R} [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	\mathbf{Val} [-]	\mathbf{Multi} [-]
r_1	Cu(12e) – Sb(8c)	3.296	1.596	2.624	-0.044	-0.019	0.025	1.739	0.069	0.000	12
		3.183	1.889	3.014	-0.128	-0.060	0.068	1.889	0.044	0.000	1
		3.150	2.001	3.155	-0.151	-0.072	0.079	1.901	0.077	0.000	10
		3.115	2.124	3.299	-0.176	-0.084	0.092	1.910	0.112	0.000	1
r_2	S(2a) – Cu(12e)	2.278	7.428	15.587	-0.892	-0.426	0.465	1.916	0.009	0.325	6
		2.269	7.557	15.837	-0.910	-0.435	0.475	1.917	0.001	0.333	6
r_3	S(24g) – Cu(12d)	2.329	6.975	15.492	-0.761	-0.361	0.400	1.903	0.063	0.281	24
		2.270	7.776	17.137	-0.847	-0.402	0.445	1.904	0.004	0.329	24
r_4	S(24g) – Sb(8c)	2.487	7.729	6.158	-1.044	-0.514	0.530	1.971	0.010	0.974	12
		2.467	8.151	5.728	-1.054	-0.520	0.534	1.973	0.010	1.027	12
r_5	S(24g) – Cu(12e)	2.254	8.004	17.061	-0.904	-0.431	0.473	1.910	0.025	0.312	12
		2.229	8.442	17.626	-0.939	-0.448	0.492	1.910	0.001	0.334	12
r_6	S(24g) – Li(6b)	2.261	2.608	13.054	-0.651	-0.309	0.342	1.905	0.321	0.105	12

Tabela 5.10: Długość wiązania R , gęstość elektronowa $\rho(r)$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(r)$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(r)]$, całkowitej $H_e[\rho(r)]$, kinetycznej $G[\rho(r)]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania Val , krotność wiązań danego rodzaju $Multi$ dla $Li_{2,0}(6b)Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

Li 6b $x = 2.0$		R [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	Val [-]	Multi [-]
r ₁	Cu(12e) – Sb(8c)	3.308	1.561	2.572	-0.038	-0.016	0.022	1.713	0.081	0.000	8
		3.207	1.836	2.944	-0.102	-0.047	0.055	1.865	0.020	0.000	4
		3.164	1.957	3.093	-0.140	-0.066	0.074	1.895	0.063	0.000	12
r ₂	S(2a) – Cu(12e)	2.281	7.385	15.503	-0.886	-0.424	0.463	1.916	0.012	0.322	12
		2.327	7.000	15.669	-0.759	-0.360	0.399	1.902	0.061	0.283	12
r ₃	S(24g) – Cu(12d)	2.319	7.112	15.893	-0.775	-0.368	0.407	1.902	0.053	0.289	12
		2.272	7.730	17.204	-0.837	-0.397	0.440	1.902	0.006	0.328	12
		2.498	7.541	6.194	-1.016	-0.500	0.516	1.970	0.021	0.945	4
r ₄	S(24g) – Sb(8c)	2.485	7.754	6.126	-1.043	-0.514	0.529	1.971	0.008	0.978	12
		2.456	8.326	5.726	-1.072	-0.529	0.543	1.974	0.021	1.058	8
		2.255	8.004	16.983	-0.900	-0.429	0.471	1.910	0.025	0.311	16
r ₅	S(24g) – Cu(12e)	2.233	8.375	17.486	-0.929	-0.443	0.486	1.910	0.003	0.330	8
		2.274	2.553	12.742	-0.635	-0.301	0.333	1.940	0.334	0.101	4
r ₆	S(24g) – Li(6b)	2.263	2.601	13.022	-0.645	-0.306	0.339	1.940	0.323	0.104	12

Tabela 5.11: Długość wiązania R , gęstość elektronowa $\rho(r)$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(r)$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(r)]$, całkowitej $H_e[\rho(r)]$, kinetycznej $G[\rho(r)]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania Val , krotność wiązań danego rodzaju $Multi$ dla $Li_{3.0}(6b)Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

Li 6b $x = 3.0$		R [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	Val [-]	$Multi$ [-]
r_1	Cu(12e) – Sb(8c)	3.167	1.970	2.836	-0.115	-0.054	0.061	1.884	0.060	0.000	24
r_2	S(2a) – Cu(12e)	2.307	7.025	14.666	-0.845	-0.404	0.441	1.917	0.039	0.300	12
r_3	S(24g) – Cu(12d)	2.329	6.975	15.465	-0.760	-0.361	0.399	1.903	0.063	0.281	48
r_4	S(24g) – Sb(8c)	2.516	7.276	6.364	-1.009	-0.499	0.513	1.969	0.039	0.899	24
r_5	S(24g) – Cu(12e)	2.271	7.764	16.347	-0.876	-0.417	0.458	1.911	0.041	0.299	24
r_6	S(24g) – Li(6b)	2.284	2.501	12.432	-0.626	-0.297	0.329	1.905	0.344	0.099	24

Tabela 5.12: Długość wiązania R , gęstość elektronowa $\rho(r)$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(r)$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(r)]$, całkowitej $H_e[\rho(r)]$, kinetycznej $G[\rho(r)]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania Val , krotność wiązań danego rodzaju $Multi$ dla $Li_{0.5}(24g)Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

Li 24g $x = 0.5$		R [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	Val [-]	Multi [-]
r ₁	Cu(12e) – Sb(8c)	3.703	0.851	1.433	-0.149	-0.073	0.076	1.953	0.477	0.000	2
		3.556	1.085	1.831	-0.087	-0.041	0.046	1.899	0.329	0.000	2
		3.480	1.174	1.926	-0.060	-0.028	0.032	1.851	0.253	0.000	2
		3.377	1.477	2.484	-0.007	-0.001	0.007	1.082	0.150	0.000	2
		3.207	1.836	2.876	-0.093	-0.043	0.050	1.856	0.019	0.000	2
		3.188	2.130	3.417	-0.132	-0.062	0.070	1.879	0.039	0.000	2
		3.015	2.672	4.013	-0.250	-0.120	0.130	1.923	0.212	0.000	3
		2.787	3.820	4.296	-0.456	-0.223	0.233	1.954	0.440	0.000	3
		2.637	4.939	3.738	-0.631	-0.311	0.320	1.971	0.590	0.000	3
		3.303	1.656	2.680	-0.050	-0.022	0.028	1.764	0.076	0.000	1
		3.952	1.129	1.904	-0.108	-0.051	0.056	1.915	0.725	0.000	1
4.014	1.107	1.866	-0.110	-0.053	0.057	1.919	0.787	0.000	1		
r ₂	S(2a) – Cu(12e)	2.328	6.793	13.933	-0.829	-0.397	0.432	1.919	0.059	0.284	1
		2.303	7.121	14.784	-0.866	-0.414	0.451	1.918	0.034	0.304	2
		2.278	7.523	15.507	-0.897	-0.429	0.468	1.917	0.009	0.325	2
		2.264	7.759	16.517	-0.919	-0.439	0.480	1.914	0.005	0.338	2
		2.258	7.821	16.710	-0.921	-0.439	0.481	1.913	0.011	0.343	2
		2.243	8.051	16.848	-0.946	-0.452	0.494	1.915	0.026	0.357	2
2.406	5.350	11.018	-0.712	-0.342	0.370	1.926	0.137	0.230	1		
r ₃	S(24g) – Cu(12d)	2.304	7.262	15.994	-0.800	-0.380	0.420	1.905	0.038	0.301	6
		2.293	7.452	16.197	-0.812	-0.386	0.426	1.905	0.027	0.310	6
		2.282	7.603	16.568	-0.831	-0.395	0.436	1.905	0.016	0.319	22
		2.261	7.923	17.266	-0.865	-0.411	0.454	1.905	0.005	0.338	8
		2.251	8.109	17.622	-0.881	-0.419	0.463	1.905	0.015	0.347	2
		2.246	8.204	17.662	-0.893	-0.425	0.469	1.906	0.020	0.352	2
		2.237	8.335	18.041	-0.908	-0.431	0.477	1.905	0.028	0.360	2
r ₄	S(24g) – Sb(8c)	2.603	6.503	2.265	-0.856	-0.425	0.431	1.987	0.126	0.711	1
		2.541	7.285	0.944	-0.956	-0.477	0.479	1.995	0.064	0.840	2
		2.509	7.586	5.445	-0.978	-0.482	0.496	1.973	0.032	0.918	2
		2.496	7.777	5.384	-1.001	-0.494	0.507	1.973	0.020	0.949	5
		2.478	8.024	5.410	-1.030	-0.508	0.522	1.974	0.002	0.996	11
		2.442	8.479	6.031	-1.111	-0.548	0.563	1.973	0.035	1.100	2
2.521	7.285	0.944	-0.956	-0.477	0.479	1.995	0.044	0.888	1		
r ₅	S(24g) – Cu(12e)	2.333	6.851	14.659	-0.765	-0.364	0.401	1.909	0.103	0.253	3
		2.276	7.685	16.353	-0.867	-0.413	0.454	1.910	0.046	0.294	6
		2.267	7.847	16.459	-0.881	-0.420	0.461	1.911	0.037	0.302	1
		2.255	8.012	16.807	-0.899	-0.428	0.470	1.911	0.025	0.311	4
		2.248	8.145	16.953	-0.915	-0.436	0.479	1.911	0.018	0.318	2
2.214	8.671	18.081	-0.968	-0.461	0.506	1.910	0.019	0.348	8		
r ₆	S(24g) – Li(24g)	2.529	1.594	7.424	-0.450	-0.216	0.234	1.921	0.589	0.051	1
		2.322	2.461	11.579	-0.604	-0.287	0.316	1.908	0.382	0.089	2
r ₇	Sb(8c) – Li(24g)	2.720	1.455	5.771	-0.451	-0.218	0.232	1.938	0.780	0.030	1

Tabela 5.13: Długość wiązania R , gęstość elektronowa $\rho(r)$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(r)$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(r)]$, całkowitej $H_e[\rho(r)]$, kinetycznej $G[\rho(r)]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania Val , krotność wiązań danego rodzaju $Multi$ dla $Li_{1.0}(24g)Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

Li 24g $x = 1.0$		R [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	Val [-]	Multi [-]
r_1	Cu(12e) – Sb(8c)	4.166	0.662	0.906	-0.113	-0.056	0.058	1.961	0.939	0.000	4
		4.157	0.667	0.906	-0.112	-0.055	0.057	1.960	0.930	0.000	2
		3.282	1.629	2.600	-0.032	-0.013	0.019	1.662	0.056	0.000	1
		3.193	1.902	2.956	-0.506	-0.249	0.256	1.971	0.034	0.000	4
		3.151	2.039	3.111	-0.121	-0.056	0.064	1.879	0.075	0.000	1
		2.774	3.910	4.439	-0.480	-0.235	0.246	1.955	0.453	0.000	2
		2.764	3.976	4.423	-0.494	-0.241	0.252	1.956	0.463	0.000	2
		2.728	4.262	4.349	-0.530	-0.260	0.270	1.960	0.499	0.000	8
r_2	S(2a) – Cu(12e)	2.354	6.346	13.213	-0.796	-0.382	0.415	1.920	0.085	0.264	1
		2.314	7.063	14.861	-0.833	-0.398	0.435	1.915	0.045	0.295	4
		2.261	7.786	16.332	-0.906	-0.432	0.473	1.914	0.008	0.340	6
		2.399	5.821	12.137	-0.721	-0.346	0.376	1.919	0.131	0.234	1
r_3	S(24g) – Cu(12d)	2.325	6.942	15.486	-0.766	-0.364	0.402	1.904	0.059	0.284	8
		2.297	7.380	16.146	-0.812	-0.386	0.426	1.905	0.031	0.306	12
		2.285	7.565	16.601	-0.828	-0.393	0.435	1.905	0.019	0.317	16
		2.258	7.912	17.583	-0.909	-0.432	0.476	1.907	0.008	0.341	8
		2.227	8.509	18.741	-0.917	-0.435	0.482	1.903	0.039	0.371	4
r_4	S(24g) – Sb(8c)	2.494	7.742	5.679	-0.963	-0.475	0.489	1.971	0.017	0.954	2
		2.464	8.241	5.271	-1.070	-0.528	0.542	1.976	0.013	1.036	4
		2.455	8.339	5.630	-1.083	-0.534	0.548	1.974	0.022	1.061	8
		2.414	8.888	6.170	-1.167	-0.576	0.591	1.974	0.063	1.184	4
		2.530	7.214	5.214	-0.921	-0.454	0.467	1.972	0.053	0.866	4
r_5	S(24g) – Cu(12e)	2.301	7.312	15.681	-0.814	-0.387	0.427	1.908	0.071	0.275	12
		2.291	7.480	15.887	-0.834	-0.397	0.437	1.909	0.061	0.283	4
		2.244	8.197	17.193	-0.915	-0.436	0.479	1.910	0.014	0.321	4
		2.200	8.904	18.592	-0.997	-0.475	0.522	1.911	0.030	0.361	4
r_6	S(24g) – Li(24g)	2.439	1.897	9.052	-0.091	-0.034	0.057	1.940	0.499	0.086	2
		2.287	2.637	12.487	-0.632	-0.300	0.332	1.940	0.347	0.129	2
		2.285	2.647	12.539	-0.634	-0.301	0.333	1.940	0.345	0.130	2

Tabela 5.14: Długość wiązania R , gęstość elektronowa $\rho(r)$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(r)$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(r)]$, całkowitej $H_e[\rho(r)]$, kinetycznej $G[\rho(r)]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania Val , krotność wiązań danego rodzaju $Multi$ dla $Li_{1.5}(24g)Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

Li 24g $x = 1.5$		R [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	Val [-]	$Multi$ [-]
r ₁	Cu(12e) – Sb(8c)	4.225	0.636	0.879	-0.107	-0.053	0.055	1.960	0.998	0.000	4
		3.873	0.678	1.133	-0.212	-0.105	0.107	1.974	0.646	0.000	2
		3.320	1.542	2.484	-0.022	-0.008	0.014	1.565	0.093	0.000	1
		3.234	1.780	2.787	-0.074	-0.033	0.040	1.827	0.007	0.000	2
		3.170	1.981	3.010	-0.114	-0.053	0.061	1.876	0.057	0.000	1
		2.802	3.763	4.531	-0.445	-0.217	0.228	1.950	0.425	0.000	2
		2.736	4.205	4.388	-0.511	-0.250	0.261	1.958	0.491	0.000	2
		2.699	4.464	4.310	-0.562	-0.276	0.287	1.962	0.528	0.000	2
		2.674	4.499	4.191	-0.569	-0.279	0.290	1.964	0.553	0.000	4
		3.376	1.897	2.511	-0.199	-0.097	0.103	1.939	0.150	0.000	3
3.438	1.881	2.485	-0.199	-0.096	0.103	1.939	0.211	0.000	1		
r ₂	S(2a) – Cu(12e)	2.376	6.123	12.792	-0.752	-0.360	0.392	1.918	0.107	0.249	1
		2.357	6.340	13.193	-0.782	-0.374	0.407	1.919	0.088	0.263	1
		2.312	7.073	14.957	-0.835	-0.399	0.436	1.914	0.043	0.296	2
		2.279	7.524	15.864	-0.885	-0.423	0.463	1.914	0.012	0.324	8
r ₃	S(24g) – Cu(12d)	2.334	6.829	15.367	-0.754	-0.358	0.396	1.903	0.068	0.278	8
		2.322	6.933	15.408	-0.769	-0.365	0.404	1.905	0.056	0.286	4
		2.300	7.341	16.153	-0.800	-0.380	0.420	1.904	0.034	0.304	18
		2.289	7.494	16.545	-0.818	-0.388	0.429	1.904	0.023	0.313	8
		2.255	7.915	17.953	-0.881	-0.418	0.463	1.903	0.012	0.344	8
		2.224	8.561	18.717	-0.928	-0.441	0.488	1.904	0.042	0.373	2
r ₄	S(24g) – Sb(8c)	2.579	6.783	1.968	-0.898	-0.447	0.452	1.989	0.102	0.759	3
		2.504	7.811	4.709	-1.007	-0.498	0.510	1.977	0.027	0.930	7
		2.452	8.404	5.487	-1.084	-0.535	0.549	1.975	0.025	1.070	8
		2.417	8.852	6.150	-1.159	-0.572	0.587	1.974	0.060	1.177	6
r ₅	S(24g) – Cu(12e)	2.316	7.080	15.324	-0.795	-0.378	0.417	1.908	0.086	0.264	5
		2.294	7.424	15.883	-0.836	-0.398	0.438	1.909	0.064	0.280	13
		2.221	8.535	17.996	-0.957	-0.456	0.501	1.910	0.020	0.342	6
r ₆	S(24g) – Li(24g)	2.450	1.870	8.869	-0.503	-0.240	0.263	1.916	0.510	0.083	2
		2.443	1.890	8.968	-0.509	-0.243	0.266	1.916	0.503	0.085	1
		2.302	2.557	12.108	-0.623	-0.296	0.326	1.907	0.362	0.124	2
		2.293	2.604	12.362	-0.631	-0.300	0.331	1.907	0.353	0.127	2
		2.287	2.627	12.479	-0.634	-0.302	0.333	1.906	0.347	0.129	2

Tabela 5.15: Długość wiązania R , gęstość elektronowa $\rho(r)$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(r)$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(r)]$, całkowitej $H_e[\rho(r)]$, kinetycznej $G[\rho(r)]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania Val , krotność wiązań danego rodzaju $Multi$ dla $Li_{2.0}(24g)Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

Li 24g $x = 2.0$		R [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	Val [-]	$Multi$ [-]
Γ_1	Cu(12e) – Sb(8c)	4.236	0.625	0.865	-0.011	-0.005	0.006	1.704	1.009	0.000	8
		3.245	1.749	2.727	-0.068	-0.031	0.037	1.837	0.018	0.000	4
		2.715	4.340	4.375	-0.543	-0.266	0.276	1.965	0.512	0.000	8
		3.426	1.449	2.421	-0.055	-0.025	0.030	1.821	0.200	0.000	4
Γ_2	S(2a) – Cu(12e)	2.358	6.337	13.157	-0.780	-0.374	0.407	1.919	0.089	0.262	2
		2.300	7.254	15.171	-0.859	-0.411	0.449	1.915	0.031	0.306	8
		2.280	7.458	16.119	-0.872	-0.416	0.456	1.912	0.011	0.323	2
Γ_3	S(24g) – Cu(12d)	2.343	6.710	15.230	-0.739	-0.350	0.388	1.902	0.077	0.271	8
		2.329	6.857	15.247	-0.757	-0.359	0.398	1.904	0.063	0.281	8
		2.304	7.279	16.243	-0.791	-0.375	0.416	1.902	0.038	0.301	8
		2.302	7.296	16.232	-0.794	-0.377	0.417	1.903	0.036	0.302	8
		2.301	7.365	16.160	-0.800	-0.380	0.420	1.904	0.035	0.304	8
		2.240	8.114	18.526	-0.913	-0.433	0.480	1.903	0.026	0.357	8
Γ_4	S(24g) – Sb(8c)	2.580	6.798	1.902	-0.893	-0.444	0.449	1.989	0.103	0.756	4
		2.441	8.570	5.457	-1.104	-0.545	0.559	1.976	0.036	1.102	4
		2.422	8.787	6.042	-1.148	-0.567	0.582	1.974	0.055	1.161	8
		2.510	7.433	3.841	-1.062	-0.526	0.536	1.982	0.033	0.916	8
Γ_5	S(24g) – Cu(12e)	2.314	7.115	15.398	-0.801	-0.381	0.420	1.908	0.084	0.265	8
		2.304	7.270	15.651	-0.811	-0.386	0.425	1.908	0.074	0.273	4
		2.290	7.486	15.975	-0.851	-0.406	0.445	1.910	0.060	0.283	8
		2.218	8.514	18.112	-0.961	-0.458	0.503	1.910	0.012	0.344	4
Γ_6	S(24g) – Li(24g)	2.429	1.946	9.260	-0.517	-0.247	0.270	1.914	0.489	0.088	4
		2.293	2.590	12.325	-0.629	-0.299	0.330	1.907	0.353	0.127	8

Tabela 5.16: Długość wiązania R , gęstość elektronowa $\rho(r)$, laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(r)$, gęstość energii elektronowej: potencjalnej $V[\rho(r)]$, całkowitej $H_e[\rho(r)]$, kinetycznej $G[\rho(r)]$, indeks naprężeń wiązania, walencyjność wiązania Val , krotność wiązań danego rodzaju $Multi$ dla $Li_{3,0}(24g)Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Wszystkie wartości przedstawiono dla punktów krytycznych wiązań (BCP).

Li 24g $x = 3.0$		R [Å]	$\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$\nabla^2\rho(r)$ [au·10 ⁻²]	$V[\rho(r)]$ [au]	$H_e[\rho(r)]$ [au]	$G[\rho(r)]$ [au]	$ V /G$ [-]	Naprężenia [-]	Val [-]	Multi [-]
r ₁	Cu(12e) – Sb(8c)	4.268	0.631	0.364	-0.141	-0.070	0.070	2.008	1.041	0.000	2
		4.206	0.711	0.609	-0.116	-0.059	0.057	2.062	0.980	0.000	2
		4.112	0.649	0.431	-0.188	-0.094	0.094	2.006	0.885	0.000	2
		3.901	0.695	0.802	-0.215	-0.109	0.107	2.017	0.674	0.000	4
		3.585	1.090	1.211	-0.094	-0.049	0.045	2.088	0.358	0.000	4
		3.114	2.137	2.623	-0.157	-0.075	0.082	1.915	0.112	0.000	1
		2.830	3.497	4.585	-0.388	-0.188	0.200	1.940	0.397	0.000	8
		2.598	3.775	7.548	-0.397	-0.189	0.208	1.909	0.628	0.000	1
r ₂	S(2a) – Cu(12e)	2.485	5.130	4.731	-0.553	-0.271	0.283	1.958	0.216	0.186	1
		2.395	5.927	12.647	-0.710	-0.339	0.371	1.915	0.126	0.237	1
		2.360	6.403	13.396	-0.776	-0.371	0.405	1.917	0.091	0.261	4
		2.341	6.601	14.014	-0.795	-0.380	0.415	1.916	0.072	0.274	1
		2.328	6.830	14.255	-0.818	-0.391	0.427	1.917	0.059	0.284	1
		2.274	7.599	15.652	-0.905	-0.433	0.472	1.917	0.013	0.329	2
		2.245	8.065	16.622	-0.950	-0.454	0.496	1.916	0.023	0.355	1
		2.219	8.538	17.351	-0.990	-0.473	0.517	1.916	0.050	0.381	1
r ₃	S(24g) – Cu(12d)	2.396	6.122	13.503	-0.676	-0.321	0.354	1.905	0.130	0.234	2
		2.373	6.425	14.256	-0.705	-0.334	0.370	1.904	0.107	0.249	2
		2.328	6.899	15.450	-0.776	-0.369	0.407	1.905	0.062	0.282	6
		2.320	7.093	15.752	-0.782	-0.371	0.411	1.904	0.054	0.288	2
		2.311	7.118	15.993	-0.799	-0.379	0.419	1.905	0.045	0.295	6
		2.309	7.131	15.861	-0.791	-0.376	0.415	1.905	0.044	0.296	4
		2.297	7.347	16.428	-0.819	-0.389	0.430	1.904	0.031	0.307	16
		2.278	7.619	17.017	-0.852	-0.405	0.447	1.905	0.011	0.323	6
r ₄	S(24g) – Sb(8c)	2.265	7.860	17.311	-0.865	-0.411	0.455	1.905	0.005	0.334	4
		4.130	0.631	0.524	-0.273	-0.137	0.136	2.007	1.653	0.011	1
		3.913	0.839	1.080	-0.213	-0.108	0.105	2.026	1.436	0.021	4
		3.717	0.989	2.208	-0.122	-0.064	0.058	2.103	1.240	0.035	1
		3.666	1.089	2.155	-0.122	-0.064	0.058	2.103	1.190	0.040	1
		3.444	2.096	3.374	-0.030	-0.019	0.011	2.727	0.967	0.073	1
		2.735	5.230	4.275	-0.657	-0.323	0.334	1.967	0.258	0.498	1
		2.561	7.087	2.841	-0.918	-0.456	0.463	1.984	0.074	0.822	5
r ₅	S(24g) – Cu(12e)	2.437	8.582	5.781	-1.128	-0.557	0.571	1.975	0.044	1.117	10
		2.319	7.042	15.117	-0.802	-0.382	0.420	1.910	0.089	0.262	10
		2.277	7.643	16.331	-0.871	-0.415	0.456	1.910	0.048	0.293	10
r ₆	S(24g) – Li(24g)	2.225	8.454	18.088	-0.966	-0.460	0.505	1.911	0.009	0.338	4
		2.520	1.683	7.791	-0.464	-0.222	0.241	1.920	0.580	0.070	4
		2.352	2.349	11.091	-0.580	-0.276	0.304	1.909	0.412	0.109	4
		2.292	2.647	12.356	-0.631	-0.300	0.331	1.907	0.352	0.127	4
		2.256	2.872	13.717	-0.665	-0.316	0.350	1.902	0.316	0.141	6

Na podstawie Tablic 5.2 – 5.16 można wyciągnąć kilka spostrzeżeń.

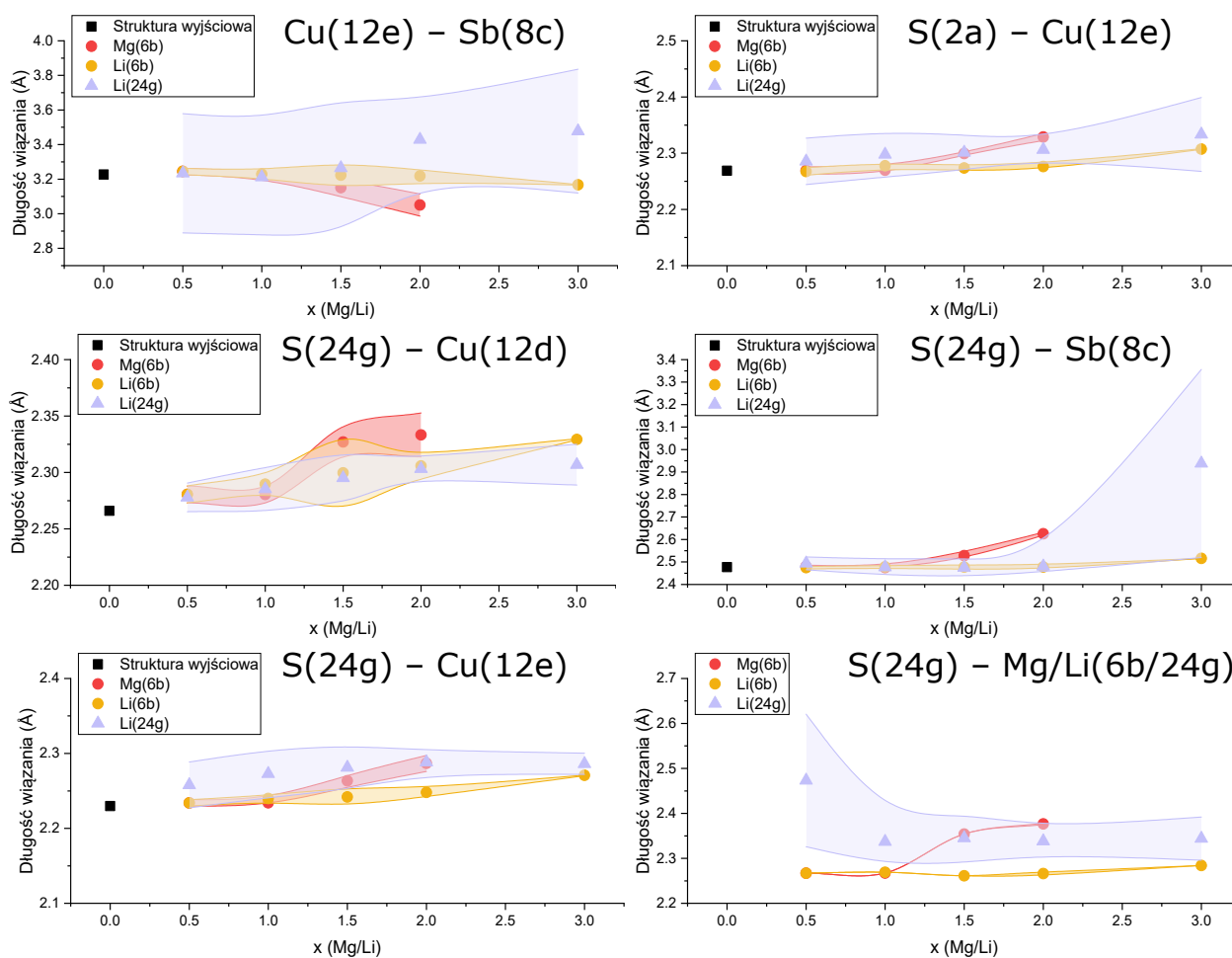
Globalnie, wartości gęstości elektronowej w punktach krytycznych wiązań są małe, co sugeruje że tetraedryt jest układem o oddziaływaniach jonowych. Zazwyczaj, małe i dodatnie wartości laplasjanu gęstości elektronowej również świadczyłyby o tym, że tetraedryt jest układem jonowym, z lokalnym zmniejszeniem gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania. Jednakże Cremer i Kraka^[259] zauważyli, że opis wiązań na podstawie parametrów “elektrostatycznych” jest niewystarczający. Przykładowo, mogą istnieć wiązania czysto kowalencyjne (np. $F_2 - F_2$), które także posiadają mały, dodatni laplasjan. Stąd stwierdzili, że dodatkowo do opisu wiązań należy rozważyć aspekty energetyczne - chociażby dla wiązań kowalencyjnych, całkowita gęstość energii elektronowej $H_e[\rho(r)]$ jest zawsze mniejsza od zera. Temat ten został rozwinięty przez Espinozę i in.^[260], którzy zaproponowali istnienie trzech regionów w oparciu o wartości potencjalnej, kinetycznej i całkowitej gęstości energii elektronowej - regionu o oddziaływaniach czysto zamkniętopowłokowych ($|V|/G > 2$ oraz $H_e < -G$), o oddziaływaniach ze współdzieloną gęstością elektronową ($|V|/G < 1$ oraz $H_e > 0$) oraz obszaru pośredniego, powiązanego z tworzeniem molekularnych orbitali wiążących ($1 < V/G < 2$ oraz $-G < H_e < 0$). Dodatkowo Mori-Sánchez i in.^[249] przedstawili dwa interesujące nas indeksy charakteryzujące rodzaj wiązań w układzie – flatness (płaskość walencyjnej gęstości elektronowej $f - index = (\rho_{CCP}(r)^{min})/(\rho_{BCP}(r)^{max})$) oraz globalne przeniesienie ładunku (średni stosunek pomiędzy ładunkami topologicznymi atomów, a ich nominalnym stopniem utlenienia).

Podsumowując globalne parametry topologiczne tetraedrytu:

- małe wartości $\rho(r)$ oraz małe, dodatnie wartości $\nabla^2\rho(r)$ wstępnie sugerują głównie oddziaływania jonowe (zamkniętopowłokowe),
- stosunek $|V|/G$ oscylujący głównie w zakresie wartości $1.9 \div 2.0$ oraz spełnienie warunku $-G < H_e < 0$ mówi, że tetraedryt należy do regionu pośredniego (jednakże liczbowo bliżej zamkniętopowłokowego),
- $f - index$ jest w zakresie $0.032 \div 0.048$, co charakteryzuje nasz układ jako bardzo niemetaliczny,
- globalny indeks przeniesienia ładunku c jest w zakresie $0.37 \div 0.45$. Jest to typowa wartość dla związków polarnych (np. III-V).

Przechodząc jednak do poszczególnych grup wiązań – zmianę średnich długości poszczególnych grup wiązań można prześledzić na Rysunku 5.14. W związku ze zwiększaniem się rozmiaru komórki elementarnej wraz z domieszkowaniem (co skutkuje zwiększaniem się średnich odległości międzyatomowych) wynikiem niezaskakującym jest zwiększanie się średnich długości wiązań dla większości z grup. Dobrze skorelowanym parametrem z długością wiązania jest siła wiązania, która naturalnie spada wraz ze zwiększaniem zawartości domieszki w tetraedrycie. Chociaż większość wiązań średnio wydłuża się, nie jest to zawsze zmiana całkowicie monotoniczna wraz ze zwiększaniem zawartości domieszki. Są też wyjątki; średnia długość wiązania Cu(12e) — Sb(8c) spada w przypadku struktur domieszkowanych w $\square(6b)$ (zarówno Mg jak i Li dla $x > 1.0$). Na Rysunku 5.14 rzuca się w oczy różnica w odchyleniach standardowych, gdzie struktury z domieszką litu w pozycji Wyckoffa 24g zazwyczaj posiadają największe odchylenia (sięgające nawet 0.42 \AA dla wiązania S(24g) — Sb(8c) dla $x = 3.0$). Takie wartości są skutkiem łamania lokalnej symetrii oraz wprowadzaniem

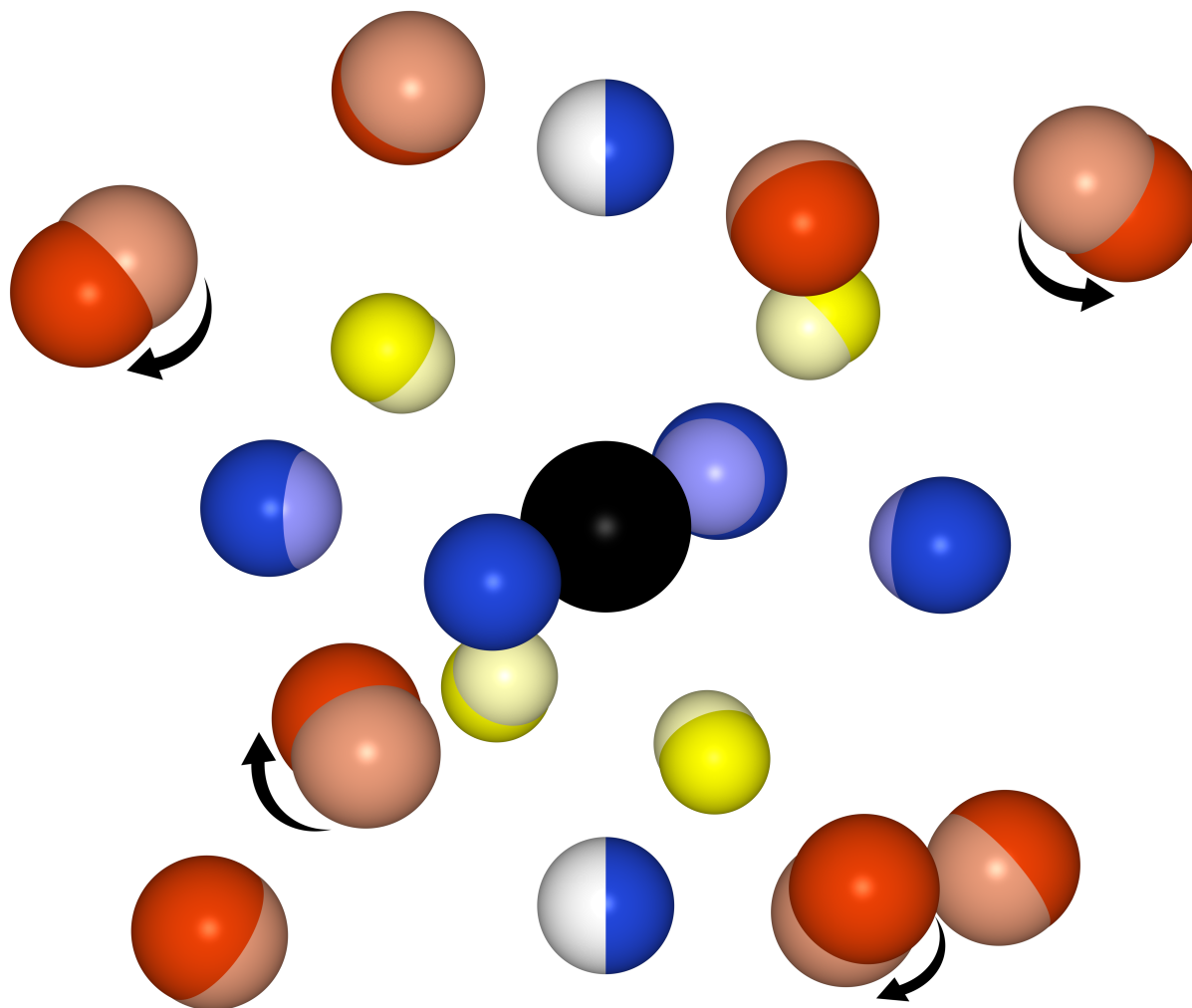
nieporządku przez domieszkę litu, przez co sąsiadujące atomy są zmuszone dostosować swoje położenie. Jak wspomniano wcześniej, zwłaszcza atomy antymonu przesuwają się na znaczne odległości po wprowadzeniu domieszki, stąd wiązania S(24g) — Sb(8c) oraz Cu(12e) — Sb(8c) posiadają największe odchylenia standardowe długości wiązania (a zarazem gęstości i laplasjanu gęstości elektronowej w BCP). Sprawia to, że w strukturze występują jednocześnie znaczące naprężenia ściskające i rozciągające, które można zobaczyć w Tabelach 5.2 – 5.16 i porównać z wartościami długości wiązań.



Rysunek 5.14: Średnie długości poszczególnych grup wiązań w obrębie badanych struktur. Zacienione powierzchnie obrazują odchylenie standardowe.

Obliczenia teoretyczne rzeczywiście przewidują istnienie słabego wiązania Cu(12e) — Sb(8c), na co nie zawsze był konsensus w środowisku naukowym. Wprowadzenie domieszki do układu sprawia, że część atomów antymonu oddala się, a część zbliża do Cu(12e). Przykładowo, z wyjściowej wartości $R = 3.227\text{Å}$ dochodzimy do 3.328Å oraz 2.973Å dla struktury $\text{Mg}_{1.5}(6b)\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Chociaż niektóre wiązania innego rodzaju również zmieniają swoją długość, to w żadnym z nich nie jest to tak systematyczna, obecna w każdej strukturze zależność jak dla wiązania Cu(12e) — Sb(8c).

Na Rysunku 5.15 przedstawiono schematycznie mechanizm zmiany lokalnego otoczenia dookoła domieszki w luce strukturalnej 6b. Pobliskie atomy Cu(12d) delikatnie oddalają się od atomu Mg. Ruch atomów S(24g) jest znacznie większy, jednakże zmiana ich położenia sprawia, że część atomów Sb(8c) jest również zmuszona do zmiany pozycji atomowej (zaznaczone strzałkami). Stąd z uwagi na symetrię układu, mamy do czynienia z powtarzającą się sytuacją w której niektóre atomy Cu(12e) tworzą dwa zbyt krótkie (porównując do struktury wyjściowej) wiązania z antymonem, a niektóre - zbyt długie.



Rysunek 5.15: Zmiany pozycji atomowych po wprowadzeniu atomu domieszki (Mg) w lukę strukturalną 6b. Ciemniejszym odcieniem przedstawiono pozycję atomów po wprowadzeniu atomu domieszki, strzałki zaś pomagają prześledzić najważniejsze i największe zmiany położenia (części atomów antymonu).

Porównując ze sobą średnią siłę grup wiązań (tj. gęstość elektronową w punkcie krytycznym wiązania) można zauważyć, że istnieje duża rozbieżność. Średnia gęstość elektronowa wiązań S(2a) — Cu(12e), S(24g) — Cu(12d), S(24g) — Sb(8c) oraz S(24g) — Cu(12e) pozostaje w zakresie $\sim 7 - 8 \cdot 10^{-2}$ au, zaś wiązania Cu(12e) — Sb(8c) oraz Mg/Li — S(24g) są znacznie słabsze (średnia $\sim 2.5 - 4 \cdot 10^{-2}$ au). Wiązanie Mg — S(24g) posiada jednakże znacząco wyższą wartość gęstości elektronowej w BCP (~ 3.8 au) niż wiązanie Li — S(24g) (~ 2.6 au) pomimo porównywalnych długości wiązań.

Z obliczeń programem Critic2 uzyskano również dane o objętościach topologicznych atomów oraz ich ładunkach resztkowych (patrz rozdział 2.2). Dane to przedstawiono w Tabeli 5.17 oraz 5.18.

Tabela 5.17: Średnie wartości objętości topologicznych atomów w strukturze $\text{Mg/Li}_x\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Domieszka	x	Objętość topologiczna atomu [au]					
		S(24g)	Cu(12e)	S(2a)	Sb(8c)	Cu(12d)	Mg/Li(6b/24g)
–	0	143.09	97.14	123.20	155.70	88.82	–
Mg(6b)	0.5	146.51	98.21	123.56	157.07	91.75	35.10
Mg(6b)	1.0	146.63	99.59	126.28	159.06	93.10	34.65
Mg(6b)	1.5	145.80	97.39	126.56	159.90	93.46	34.63
Mg(6b)	2.0	146.63	99.59	126.28	159.06	93.10	35.09
Li(6b)	0.5	143.43	97.23	125.53	156.40	90.73	20.20
Li(6b)	1.0	143.87	97.71	127.58	156.82	90.35	20.14
Li(6b)	1.5	145.08	97.00	122.34	154.65	91.63	19.32
Li(6b)	2.0	145.16	96.91	123.68	155.07	92.02	19.19
Li(6b)	3.0	146.28	97.83	128.15	164.75	91.35	19.39
Li(24g)	0.5	144.25	93.25	128.10	153.72	89.10	22.05
Li(24g)	1.0	145.12	94.42	130.35	153.20	90.38	22.28
Li(24g)	1.5	145.89	95.01	131.46	153.90	91.16	22.37
Li(24g)	2.0	146.66	95.61	132.58	154.61	91.94	22.47
Li(24g)	3.0	147.35	99.81	133.11	161.65	93.02	21.89

Generalnie można obserwować dwa spodziewane trendy wraz ze zwiększaniem koncentracji domieszki - objętość topologiczna atomów zwiększa się, co jest związane ze zwiększającą się komórką elementarną, oraz ładunek resztkowy zmniejsza się, co jest związane z dodawaniem nowych źródeł elektronów w postaci domieszki do struktury. Topologicznie największym atomem jest antymon (który według tabeli 5.18 oddaje ~ 1 elektron poza swój basen atomowy), następnie S(24g) oraz S(2a), Cu(12e) i Cu(12d), a zdecydowanie najmniejszy jest atom domieszki Mg/Li. Różnice w objętościach topologicznych atomów są łatwe do zrozumienia biorąc pod uwagę ich konfigurację elektronową, promienie jonowe i ładunki resztkowe. Warto także zwrócić uwagę na to, że objętości topologiczne atomów domieszki Mg/Li są wielokrotnie mniejsze od pozostałych atomów, co jest związane z ich wysoką elektrododatnością (a przez to ładunkiem resztkowym). Lit jest także mniejszy od magnezu, co przekłada się na mniejszy przyrost parametru komórki elementarnej dla struktur domieszkowanych litem (o czym wspomniano w rozdziale 5.1). Dzieląc ładunek resztkowy przez nominalny stopień utlenienia można uzyskać informację o indeksie przeniesienia ładunku, które dla struktury wyjściowej wynoszą: $c_{S(24g)} = 0.35$, $c_{Cu(12e)} = 0.39$, $c_{S(2a)} = 0.47$, $c_{Sb(8c)} = 0.34$, $c_{Cu(12d)} = 0.37$. W przypadku domieszek wartości są zbliżone dla Mg/Li i wynoszą ~ 0.82 , co świadczy o tym że domieszki tworzą wiązania o największym stopniu “jonowości”.

Tabela 5.18: Średnie ładunki resztkowe atomów w strukturze $\text{Mg/Li}_x\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

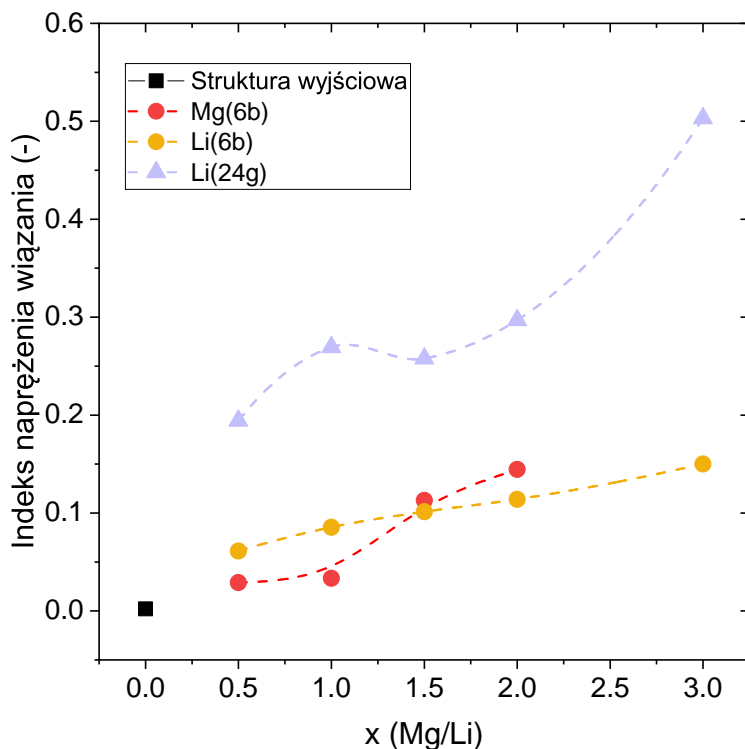
Domieszka	x	Ładunek resztkowy					
		S(24g)	Cu(12e)	S(2a)	Sb(8c)	Cu(12d)	Mg/Li(6b/24g)
–	0	-0.703	0.392	-0.930	1.014	0.493	–
Mg(6b)	0.5	-0.763	0.403	-0.864	1.028	0.455	1.625
Mg(6b)	1.0	-0.788	0.350	-0.841	1.008	0.425	1.635
Mg(6b)	1.5	-0.811	0.351	-0.855	0.934	0.382	1.627
Mg(6b)	2.0	-0.788	0.350	-0.841	1.008	0.425	1.612
Li(6b)	0.5	-0.686	0.365	-0.745	1.020	0.431	0.829
Li(6b)	1.0	-0.685	0.364	-0.769	1.010	0.419	0.826
Li(6b)	1.5	-0.789	0.395	-0.863	1.040	0.427	0.846
Li(6b)	2.0	-0.812	0.393	-0.879	1.043	0.409	0.846
Li(6b)	3.0	-0.748	0.297	-0.702	0.883	0.379	0.843
Li(24g)	0.5	-0.711	0.385	-0.841	0.999	0.461	0.861
Li(24g)	1.0	-0.747	0.363	-0.835	0.965	0.466	0.854
Li(24g)	1.5	-0.765	0.352	-0.831	1.008	0.454	0.854
Li(24g)	2.0	-0.783	0.341	-0.826	1.050	0.441	0.854
Li(24g)	3.0	-0.785	0.332	-0.856	0.822	0.411	0.845

5.7 Indeksy stabilności

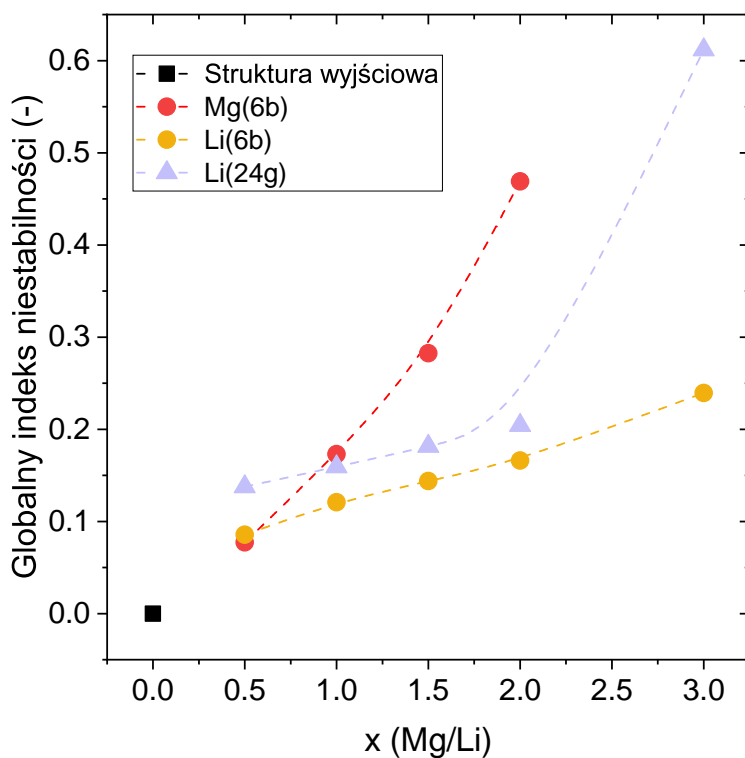
Indeksy stabilności zostały obliczone z wykorzystaniem teorii walencyjności wiązań Browna. Jej dokładny opis został przedstawiony w rozdziale 2.3. Indeks naprężeń wiązań, dla poszczególnych grup wiązań został już przedstawiony w Tablicach 5.2 – 5.16. Poniżej zaprezentowano indeks naprężenia wiązań dla całej struktury oraz globalny indeks niestabilności.

Jak widać na Rysunku 5.16, w strukturze z domieszką w luce 24g występują znacznie większe naprężenia niż dla analogicznej struktury 6b. W kontekście wcześniej przedstawionych wyników jest to jednak spodziewana zależność. Na uwagę zasługuje również fakt, że naprężenia w strukturze Mg(6b) są dla małej zawartości domieszki mniejsze niż dla struktury Li(6b), jednakże wzrastają dla $x > 1.0$.

Zazwyczaj wartość globalnego indeksu niestabilności (przedstawionego na Rysunku 5.17) dla większości dobrze zdefiniowanych struktur wynosi około 0.05 vu (ang. *valence units*). Większe wartości oznaczają, że struktura posiada istotne wewnętrzne naprężenia. Bardzo rzadko spotyka się struktury o $G > 0.2$ vu. Biorąc pod uwagę także entalpię tworzenia, dla przedstawionych wyników oznacza to, że najprawdopodobniej stabilne mogłyby być struktury Mg(6b) $x \leq 1.0$, oraz $x \leq 2$ dla struktur domieszkowanych litem. Wartości globalnego indeksu niestabilności potwierdzają wcześniejsze wyniki entalpii tworzenia, gdzie istnienie struktur domieszkowanych litem dla $x > 2$ nie jest całkowicie pewne.



Rysunek 5.16: Wartość indeksu naprężenia wiązania obliczona dla wszystkich wiązań występujących w strukturach domieszkowanego tetraedrytu. Przerywana linia została dodana w celu poprawienia czytelności wykresu.

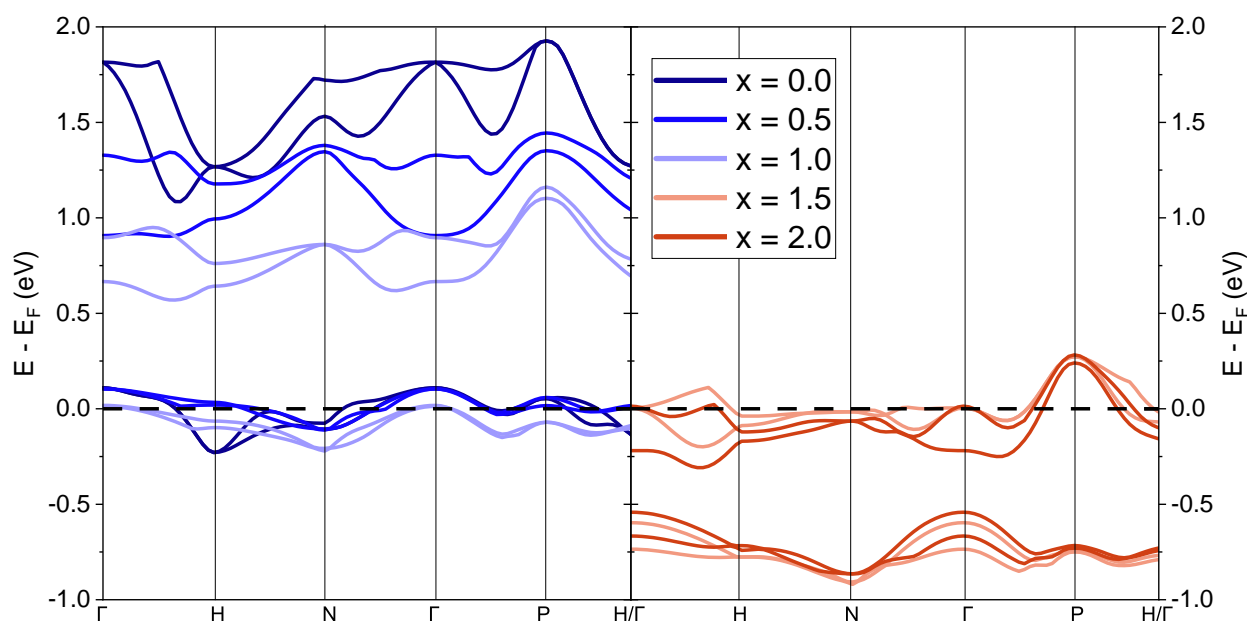


Rysunek 5.17: Wartość globalnego indeksu niestabilności obliczona dla domieszkowanych struktur tetraedrytu. Przerywana linia została dodana w celu poprawienia czytelności wykresu.

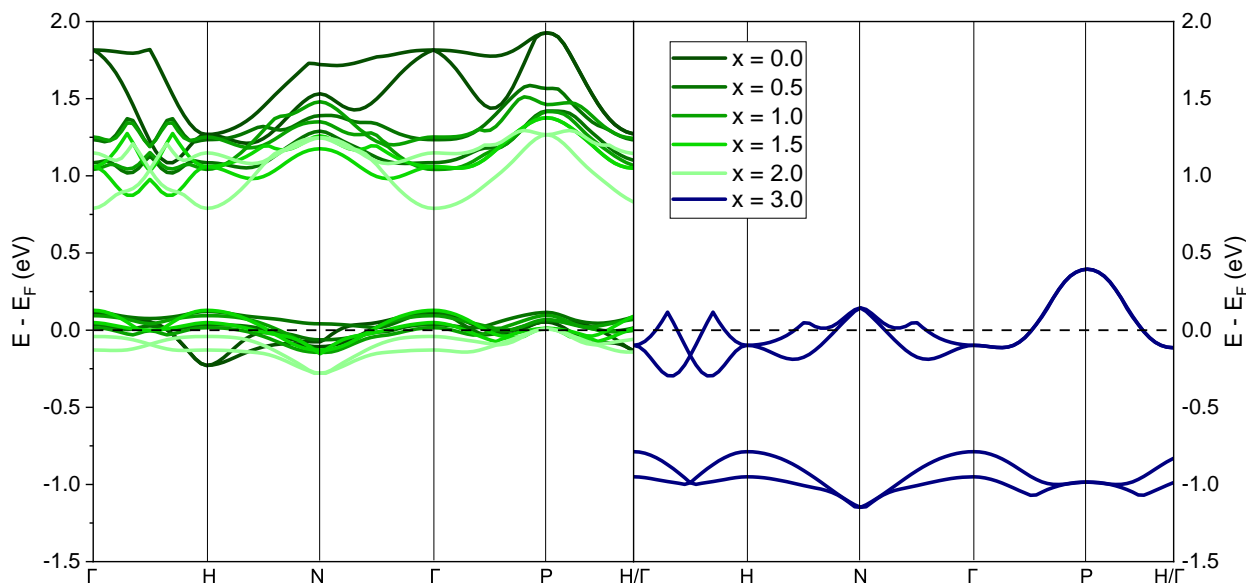
5.8 Gęstość stanów i elektronowa struktura pasmowa

Elektronowa struktura pasmowa (Rysunki 5.18 i 5.19) została przedstawiona w postaci dwóch poziomów HOMO i LUMO. Wyjściowa struktura bez modyfikacji jest przewodnikiem typu p . W przypadku magnezu, który wprowadza dwa nadmiarowe elektrony, dla $x = 1.0$ tetraedryt staje się półprzewodnikiem. Dalsze zwiększenie zawartości magnezu skutkuje otrzymaniem przewodnika typu n - poziom Fermiego jest przesunięty i wchodzi na pasmo przewodnictwa. Wielkość przerwy energetycznej spada wraz ze zwiększaniem zawartości magnezu - wartości E_g równe są 0.98, 0.80, 0.55, 0.40 oraz 0.23 eV dla $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ i 2.0 . W zależności od struktury, maksimum pasma walencyjnego przypada na punkt Γ i/lub H . Minimum pasma przewodnictwa przypada na punkt Γ i/lub H , a czasem również trochę pomiędzy punktami Γ i H . Pasmo walencyjne w punkcie P czasami również ma bardzo zbliżone wartości energii do maksimum, co oznacza w praktyce możliwość przejścia elektronu do pasma przewodnictwa różnymi ścieżkami (zarówno prostymi jak i skośnymi).

W przypadku litu, struktury pasmowe wyglądają bardzo podobnie jak dla domieszki magnezu. Z uwagi na wprowadzenie jednego dodatkowego elektronu na atom litu, tetraedryt staje się przewodnikiem typu n dla $x > 2.0$. Zwiększanie zawartości domieszki również prowadzi do zmniejszania się przerwy energetycznej (od 0.98 do 0.49 eV dla $x = 3.0$). Położenie maksimum pasm walencyjnych oraz minimum pasm przewodnictwa jest takie samo jak w przypadku magnezu.



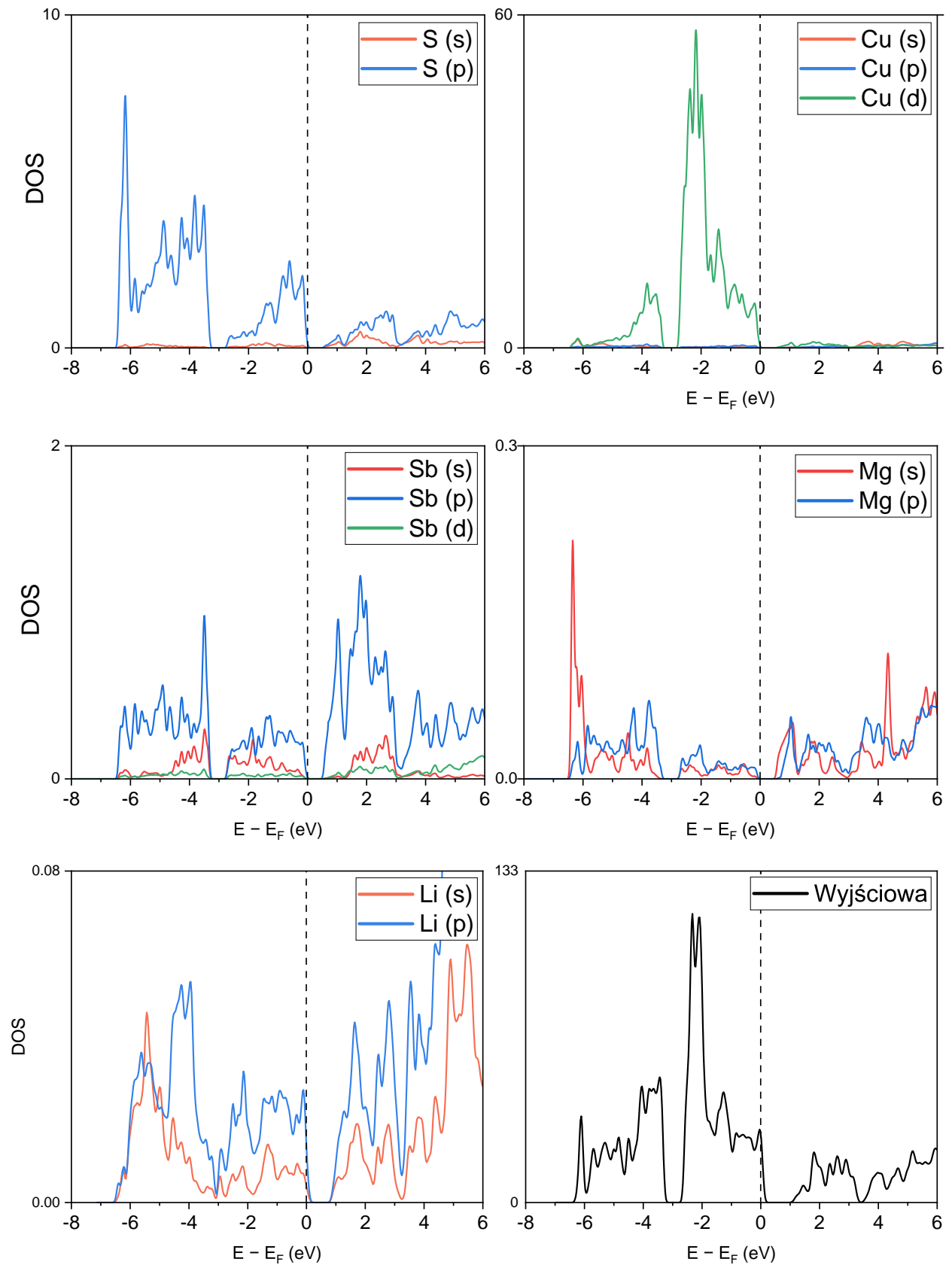
Rysunek 5.18: Elektronowa struktura pasmowa dla tetraedrytu domieszkowanego **magnezem** w lukę strukturalną 6b. Dla przejrzystości rysunku, przedstawiono na wykresie jedynie dwa poziomy HOMO oraz dwa poziomy LUMO dla każdej ze struktur.



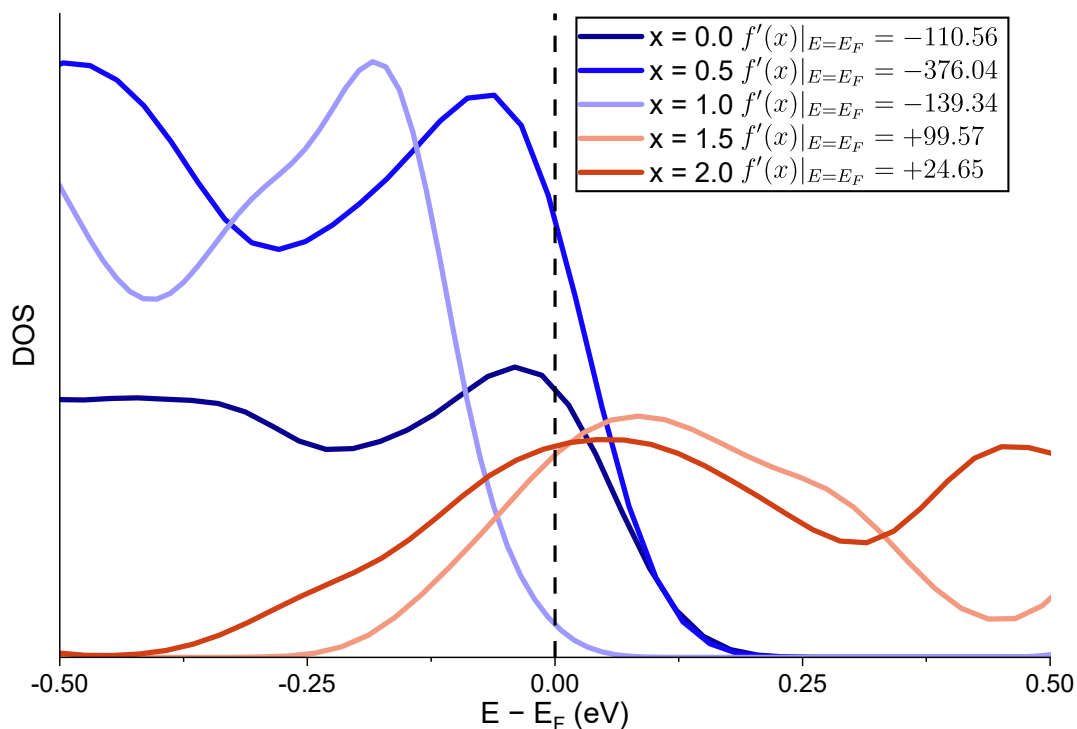
Rysunek 5.19: Elektronowa struktura pasmowa dla tetraedrytu domieszkowanego **litem** w lukę strukturalną 6b. Dla przejrzystości rysunku, przedstawiono na wykresie jedynie dwa poziomy HOMO oraz dwa poziomy LUMO dla każdej ze struktur.

Gęstości stanów elektronowych pozwalają na zobrazowanie stanów elektronowych o różnym charakterze. Na rysunku 5.20 przedstawiono przykładowy wykres gęstości stanów elektronowych dla struktury $\text{Mg}_1(6b)\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (inne modyfikacje struktury wpływają na całkowity DOS w niewielkim stopniu, głównie sprowadzając się do przesunięcia poziomu Fermiego). Pasmo walencyjne przeważająco posiada charakter pochodzący od elektronów 3d miedzi, z małym udziałem elektronów 3p siarki. Minimum pasma przewodnictwa składa się głównie ze stanów pochodzących od elektronów 5p antymonu, 3d miedzi oraz 3p siarki. Udział stanów pochodzących od atomów domieszki jest niewielki.

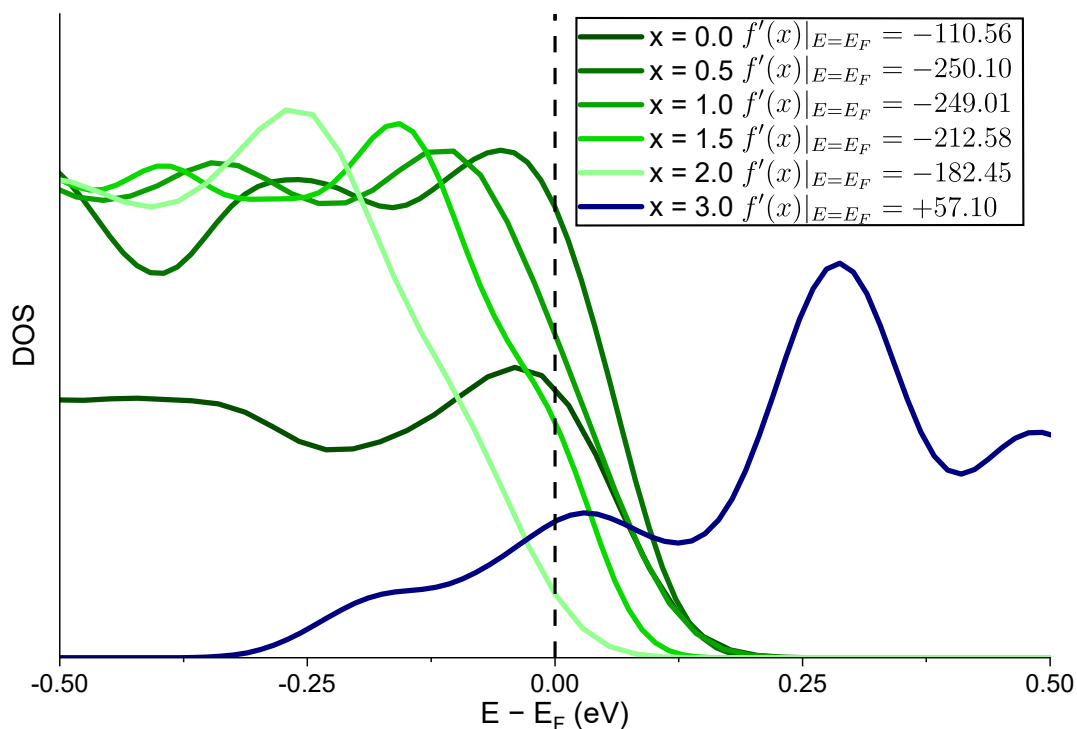
Na Rysunkach 5.21 oraz 5.22 przedstawiono wykresy całkowitej gęstości stanów w pobliżu poziomu Fermiego dla struktur domieszkowanych magnezem i litem. Wartości $f'(x)|_{E=E_F}$ oznaczają pochodną gęstości stanów w poziomie Fermiego. Jak wyjaśniono przy okazji prezentacji równania Motta (1.17), współczynnik Seebecka jest proporcjonalny do nachylenia, a zatem pochodnej gęstości stanów elektronowych w E_F . Po pierwsze, oznacza to że rzeczywiście dla struktur domieszkowanych magnezem, dla $x > 1.0$, oraz struktur domieszkowanych litem ($x > 2.0$) otrzymujemy materiał typu *n*. Dodatkowo można wysnuć przypuszczenia odnośnie zmiany wartości współczynnika Seebecka (który także zależy od czasu relaksacji nośników oraz ich prędkości). Według wartości pochodnych dla badanych struktur, umiarkowane domieszkowanie Mg/Li prowadzące do pozostania w zakresie przewodnictwa typu *p* powinno skutkować wzrostem współczynnika Seebecka. Dla koncentracji domieszki prowadzącej do uzyskania przewodnictwa typu *n*, następuje najprawdopodobniej obniżenie współczynnika Seebecka.



Rysunek 5.20: Wykresy częściowej gęstości stanów elektronowych dla struktury $\text{Mg}_1(6b)\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (dla gęstości stanów litu użyto struktury z $x = 2.0$) oraz wykres całkowitej gęstości stanów dla struktury wyjściowej.



Rysunek 5.21: Wykres całkowitej gęstości stanów elektronowych (DOS) w pobliżu poziomu Fermiego (zaznaczony czarną przerywaną linią) dla struktur domieszkowanych **magnezem**. Dla wszystkich gęstości stanów obliczono jej pochodną w punkcie E_F , oznaczoną na wykresie jako $f'(x)|_{E=E_F}$.



Rysunek 5.22: Wykres całkowitej gęstości stanów elektronowych (DOS) w pobliżu poziomu Fermiego (zaznaczony czarną przerywaną linią) dla struktur domieszkowanych **litem**. Dla wszystkich gęstości stanów obliczono jej pochodną w punkcie E_F , oznaczoną na wykresie jako $f'(x)|_{E=E_F}$.

Rozdział 6

Podsumowanie i wnioski

Podsumowując wcześniej przedstawione wyniki – wprowadzenie domieszki magnezu lub litu w istotny sposób modyfikuje tetraedryt, a zarówno rodzaj domieszki jak i pozycja Wyckoffa luki strukturalnej ma duże znaczenie. Wydaje się, że dla prawidłowej prognozy parametrów komórki elementarnej istotniejsza jest ilość wprowadzanych elektronów i objętość topologiczna, niż promień jonowy atomu domieszki. Domieszka magnezu prowadzi do otrzymania większego parametru komórki elementarnej niż domieszka litu. Dodatkowo ulokowanie domieszki w luce strukturalnej 24g również zwiększa parametr komórki elementarnej bardziej niż w 6b. Jest to związane z lokalnym otoczeniem tych pozycji Wyckoffa. Pozycja 6b jest bardziej symetryczna, a wprowadzenie domieszki ma dość zauważalny wpływ na położenie niektórych pobliskich atomów antymonu. W przypadku domieszki w pozycji 24g, atomy antymonu muszą dostosować swoje położenie znacznie bardziej (naprężenia wiązania Cu(12e) — Sb(8c) dla struktur 24g są nawet o rząd wielkości większe od analogicznych w strukturach 6b). Mała symetria $\square(24g)$ sprawia, że strukturze trudno “dostosować się” do tak dużych zmian lokalnych. W przypadku atomu Cu(12e) w bliskim sąsiedztwie Mg/Li(24g), prowadzi to czasem do wyrzucenia go z jego normalnej pozycji równowagowej na płaszczyźnie S_3 , poza nią. W takim przypadku rattling atomu Cu(12e) ustaje. Niemniej jednak domieszka w luce strukturalnej 24g również zmniejsza średnie pole trójkąta S_{tri} , co przekłada się na zwiększenie ADP, a co za tym idzie zwiększenie rozpraszania fononów i obniżenie przewodnictwa cieplnego materiału. Biorąc pod uwagę fakt, że obliczenia teoretyczne są wykonywane dla temperatury 0 K, dodając poprawkę na rozszerzalność cieplną rzeczywisty materiał domieszkowany litem w pozycję Wyckoffa 24g powinien wykazywać zwiększoną wartość ADP bez atomów Cu(12e) wyrzuconych z pozycji na płaszczyźnie S_3 . Domieszki w luce strukturalnej 6b wykazują przeciwny efekt, zmniejszając ADP Cu(12e). Wyniki entalpii tworzenia sugerują, że możliwe jest otrzymanie tetraedrytu domieszkowanego Mg(6b), jednakże limit rozpuszczalności nie jest jednoznacznie określony i najprawdopodobniej występuje dla $x = 1.0$, lub trochę powyżej (1.05 – 1.1). W przypadku struktur domieszkowanych litem w luki strukturalne, nieznacznie bardziej preferencyjna energetycznie jest luka o pozycji Wyckoffa 24g (w porównaniu do luk 6b), chociaż w rzeczywistym materiale najprawdopodobniej istniałyby domieszki w obu tych pozycjach. Struktury Li(24g) posiadają jednakże większe naprężenia wiązań oraz niedopasowanie wynikające z wartości globalnego indeksu niestabilności. Ponownie, limit rozpuszczalności Li w tetraedrycie wypada dla wartości $x = 2.0$ lub trochę powyżej (2.2 – 2.5). Dla otrzymania przewodnika typu n potrzebne są ponad dwa atomy litu na wzór sumaryczny tetraedrytu

(tj. $\text{Li}_{>2.0}(24\text{g})\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), co może być prawdopodobne biorąc pod uwagę wartości entalpii tworzenia oraz indeksu niestabilności struktury. Znaczny wzrost tych parametrów dla $x = 3.0$ nie oznacza, że tetraedryt o zawartości litu z zakresu $2.0 < x < 3.0$ okaże się niemożliwy do eksperymentalnej syntezy. Dodatkowo według obliczeń teoretycznych, wakancja po Cu(12d) stabilizuje układ, zaś możliwe są różne konfiguracje przestrzennego rozmieszczenia atomów i istnienia dużej liczby defektów punktowych. Eksperymentalne próby utworzenia różnych wariantów tetraedrytu domieszkowanego litem mogłyby potencjalnie pozwolić na uzyskanie przewodnika typu n . Bazując na wartościach pochodnej gęstości elektronowej w poziomie Fermiego, można przypuszczać że wiele struktur osiągnie wyższy współczynnik Seebecka niż struktura niedomieszkowana. Dodatkowo zmniejszona siła wiązań (wynikająca z mniejszej gęstości elektronowej w BCP) dla struktur domieszkowanych powinna przełożyć się na zmniejszone przewodnictwo cieplne materiału. Z uwagi na wysoki stopień złożoności struktury tetraedrytu, możliwych konfiguracji rozmieszczenia atomów oraz charakterystyki drgania atomów Cu(12e), praca eksperymentalna przeprowadzona dla tych domieszek wniosłaby duży wkład w pełniejsze zrozumienie mechanizmów rządzących tetraedrytem.

Bibliografia

- [1] M. Hamid Elsheikh, D. A. Shnawah, M. F. M. Sabri, S. B. M. Said, M. Haji Hassan, M. B. Ali Bashir, M. Mohamad, A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (2014) 337–355. doi:10.1016/j.rser.2013.10.027.
- [2] F. D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30 (1944) 244–247. doi:10.1073/pnas.30.9.244.
- [3] bp statistical review of world energy 2022, dostep: 02.18.2023.
URL <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>
- [4] B. Sanchez, More than 60% of energy used for electricity generation is lost in conversion, <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=44436>, dostep: 12.07.2023.
- [5] S. Riffat, X. Ma, Thermoelectrics: a review of present and potential applications, *Applied Thermal Engineering* 23 (2003) 913–935. doi:10.1016/s1359-4311(03)00012-7.
- [6] W. Thomson, IX.—on the dynamical theory of heat. part v. thermo-electric currents, *Earth and Environmental Science Transactions of The Royal Society of Edinburgh* 21 (1) (1857) 123–171. doi:10.1017/S0080456800032014.
- [7] Y. Wu, J. Yang, S. Chen, L. Zuo, Thermo-element geometry optimization for high thermoelectric efficiency, *Energy* 147 (2018) 672–680. doi:10.1016/j.energy.2018.01.104.
- [8] R. Franz, G. Wiedemann, Ueber die wärme-leitungsfähigkeit der metalle, *Annalen der Physik* 165 (1853) 497–531. doi:10.1002/andp.18531650802.
- [9] W. Jones, N. H. March, *Theoretical solid state physics*, New York : Courier Dover Publications, 1985.
- [10] J. Zhu, X. Zhang, M. Guo, J. Li, J. Hu, S. Cai, W. Cai, Y. Zhang, J. Sui, Restructured single parabolic band model for quick analysis in thermoelectricity, *Npj Computational Materials* 7 (2021) 116. doi:10.1038/s41524-021-00587-5.
- [11] C. Wood, A. Lockwood, A. Chmielewski, J. Parker, A. Zoltan, High temperature hall-effect apparatus, *Review of Scientific Instruments* 55 (1984) 110. doi:10.1063/1.1137581.

- [12] Y. Pei, A. D. LaLonde, N. A. Heinz, X. Shi, S. Iwanaga, H. Wang, L. Chen, G. J. Snyder, Stabilizing the optimal carrier concentration for high thermoelectric efficiency, *Advanced Materials* 23 (47) (2011) 5674–5678. doi:10.1002/adma.201103153.
- [13] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, G. J. Snyder, Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics, *Nature* 473 (2011) 66–69. doi:10.1038/nature09996.
- [14] G. S. Nolas, H. J. Goldsmid, *Thermal Conductivity of Semiconductors*, Springer US, Boston, MA, 2004, pp. 105–121. doi:10.1007/0-387-26017-X₄.
- [15] H. Lee, D. Vashaee, D. Z. Wang, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, Effects of nanoscale porosity on thermoelectric properties of SiGe, *Journal of Applied Physics* 107 (9) (2010) 094308. doi:10.1063/1.3388076.
- [16] L. D. Chen, X. Y. Huang, M. Zhou, X. Shi, W. B. Zhang, The high temperature thermoelectric performances of Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{0.8}Pd_{0.2}Sn_{0.99}Sb_{0.01} alloy with nanophase inclusions, *Journal of Applied Physics* 99 (6) (2006) 064305. doi:10.1063/1.2180432.
- [17] K. H. Lee, S.-i. Kim, J.-C. Lim, J. Y. Cho, H. Yang, H.-S. Kim, Approach to determine the density-of-states effective mass with carrier concentration-dependent seebeck coefficient, *Advanced Functional Materials* 32 (33) 2203852. doi:10.1002/adfm.202203852.
- [18] K. Kishimoto, M. Tsukamoto, T. Koyanagi, Temperature dependence of the Seebeck coefficient and the potential barrier scattering of n-type PbTe films prepared on heated glass substrates by rf sputtering, *Journal of Applied Physics* 92 (9) (2002) 5331–5339. doi:10.1063/1.1512964.
- [19] R. Liu, Y. Ge, D. Wang, Z. Shuai, Understanding the temperature dependence of the seebeck coefficient from first-principles band structure calculations for organic thermoelectric materials, *CCS Chemistry* 3 (10) (2021) 1477–1483. doi:10.31635/ccschem.021.202100813.
- [20] Y. Hanada, R. O. Suzuki, K. Ono, Seebeck coefficient of (Fe,V)₃Al alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 329 (1) (2001) 63–68. doi:10.1016/S0925-8388(01)01677-2.
- [21] I. Petsagkourakis, E. Pavlopoulou, E. Cloutet, Y. F. Chen, X. Liu, M. Fahlman, M. Berggren, X. Crispin, S. Dilhaire, G. Fleury, G. Hadziioannou, Correlating the seebeck coefficient of thermoelectric polymer thin films to their charge transport mechanism, *Organic Electronics* 52 (2018) 335–341. doi:10.1016/j.orgel.2017.11.018.
- [22] D. M. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics*, CRC press, 2018.
- [23] H. J. Goldsmid, et al., *Introduction to thermoelectricity*, Vol. 121, Springer, 2010.
- [24] S. Iwanaga, E. S. Toberer, A. LaLonde, G. J. Snyder, A high temperature apparatus for measurement of the seebeck coefficient, *Review of Scientific Instruments* 82 (6) (2011). doi:10.1063/1.3601358.
- [25] Z. Zhou, C. Uher, Apparatus for seebeck coefficient and electrical resistivity measurements of bulk thermoelectric materials at high temperature, *Review of scientific instruments* 76 (2) (2005). doi:10.1063/1.1835631.

- [26] Y. Pei, A. D. LaLonde, H. Wang, G. J. Snyder, Low effective mass leading to high thermoelectric performance, *Energy Environmental Science* 5 (2012) 7963. doi:10.1039/C2EE21536E.
- [27] S. D. Kang, G. J. Snyder, Transport property analysis method for thermoelectric materials: material quality factor and the effective mass model (2018). arXiv:1710.06896, doi:10.48550/arXiv.1710.06896.
- [28] R. E. Hummel, R. E. Hummel, Electrical properties of materials, *Understanding Materials Science: History· Properties· Applications* (1998) 180–216doi:10.1007/978-94-017-4914-5.
- [29] D. Neamen, *Semiconductor physics and devices*, McGraw-Hill, Inc., 2002.
- [30] C. Yu, T.-J. Zhu, R.-Z. Shi, Y. Zhang, X.-B. Zhao, J. He, High-performance half-Heusler thermoelectric materials $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ prepared by levitation melting and spark plasma sintering, *Acta Materialia* 57 (9) (2009) 2757–2764. doi:10.1016/j.actamat.2009.02.026.
- [31] X. Zhao, X. Ji, Y. Zhang, T. Zhu, J. Tu, X. Zhang, Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites, *Applied Physics Letters* 86 (6) (2005).
- [32] N. Shutoh, S. Sakurada, Thermoelectric properties of the $\text{Ti}_x(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{1-x}\text{NiSn}$ half-Heusler compounds, *Journal of Alloys and Compounds* 389 (1) (2005) 204–208. doi:10.1016/j.jallcom.2004.05.078.
- [33] Y. Sun, Y. Liu, R. Li, Y. Li, S. Bai, Strategies to improve the thermoelectric figure of merit in thermoelectric functional materials, *Frontiers in Chemistry* 10 (2022). doi:10.3389/fchem.2022.865281.
- [34] Y. Li, D. Mei, H. Wang, Z. Yao, T. Zhu, S. Chen, Reduced lattice thermal conductivity in nanogained n-doped PbTe alloys by ball milling and semisolid powder processing, *Materials Letters* 140 (2015) 103–106. doi:10.1016/j.matlet.2014.11.015.
- [35] J. Xie, Y. Ohishi, S. Ichikawa, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, Naturally decorated dislocations capable of enhancing multiple-phonon scattering in Si-based thermoelectric composites, *Journal of Applied Physics* 123 (11) (2018) 115114. doi:10.1063/1.5019614.
- [36] Y. Yu, D.-S. He, S. Zhang, O. Cojocaru-Mirédin, T. Schwarz, A. Stoffers, X.-Y. Wang, S. Zheng, B. Zhu, C. Scheu, D. Wu, J.-Q. He, M. Wuttig, Z.-Y. Huang, F.-Q. Zu, Simultaneous optimization of electrical and thermal transport properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectric alloy by twin boundary engineering, *Nano Energy* 37 (2017) 203–213. doi:10.1016/j.nanoen.2017.05.031.
- [37] Y. Tang, Z. M. Gibbs, L. A. Agapito, G. Li, H.-S. Kim, M. B. Nardelli, S. Curtarolo, G. J. Snyder, Convergence of multi-valley bands as the electronic origin of high thermoelectric performance in CoSb_3 skutterudites, *Nature Materials* (2015). doi : 10.1038/nmat4430.
- [38] P. Limelette, S. Hébert, V. Hardy, R. Frésard, C. Simon, A. Maignan, Scaling behavior in thermoelectric misfit cobalt oxides, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 046601. doi:10.1103/PhysRevLett.97.046601.
- [39] Y. Miyazaki, Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides, *Solid State Ionics* 172 (1) (2004) 463–467, proceedings of the Fifteenth International Symposium on the Reactivity of Solids. doi:10.1016/j.ssi.2004.01.046.

- [40] F. Tesfaye, M. Moroz, An overview of advanced chalcogenide thermo- electric materials and their applications, *Journal of Electronic Research and Application* 2 (2) (2018) 28–41. doi:10.26689/jera.v2i2.337.
- [41] Y. Shi, C. Sturm, H. Kleinke, Chalcogenides as thermoelectric materials, *Journal of Solid State Chemistry* 270 (2019) 273–279. doi:10.1016/j.jssc.2018.10.049.
- [42] M. Christensen, S. Johnsen, B. B. Iversen, Thermoelectric clathrates of type i, *Dalton Trans.* 39 (2010) 978–992. doi:10.1039/B916400F.
- [43] J.-A. Dolyniuk, B. Owens-Baird, J. Wang, J. V. Zaikina, K. Kovnir, Clathrate thermoelectrics, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 108 (2016) 1–46. doi:10.1016/j.mser.2016.08.001.
- [44] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, E. Kaneshita, Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: Experiments and theory, *Rev. Mod. Phys.* 86 (2014) 669–716. doi:10.1103/RevModPhys.86.669.
- [45] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in sncs crystals, *Nature* 508 (2014) 373–377. doi:10.1038/nature13184.
- [46] M. D. Nielsen, V. Ozolins, J. P. Heremans, Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 570–578. doi:10.1039/C2EE23391F.
- [47] L. D. Zhao, D. Berardan, Y. L. Pei, C. Byl, L. Pinsard-Gaudart, N. Dragoe, Bi_{1-x}Sr_xCuSeO oxyselenides as promising thermoelectric materials, *Applied Physics Letters* 97 (9) (2010) 092118. doi:10.1063/1.3485050.
- [48] P. Debye, Zur theorie der spezifischen wärmen, *Annalen der Physik* 344 (14) (1912) 789–839. doi:10.1002/andp.19123441404.
- [49] Y. Wang, Y.-J. Hu, S. A. Firdosy, K. E. Star, J.-P. Fleurial, V. A. Ravi, L.-Q. Chen, S.-L. Shang, Z.-K. Liu, First-principles calculations of lattice dynamics and thermodynamic properties for yb₁₄mnsb₁₁, *Journal of Applied Physics* 123 (2018) 045102. doi:10.1063/1.5013601.
- [50] K. Kurosaki, A. Kosuga, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, Ag₉tlte₅: A high-performance thermoelectric bulk material with extremely low thermal conductivity, *Applied Physics Letters* 87 (6) (2005) 061919. doi:10.1063/1.2009828.
- [51] D. Cahill, S. Watson, R. Pohl, Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals, *Physical Review B* 46 (1992) 6131–6140. doi:10.1103/physrevb.46.6131.
- [52] G. Slack, *Solid State Physics*, Vol. 34, Academic, New York, 1979.
- [53] M. Cutler, J. F. Leavy, R. L. Fitzpatrick, Electronic transport in semimetallic cerium sulfide, *Phys. Rev.* 133 (1964) A1143–A1152. doi:10.1103/PhysRev.133.A1143.
- [54] Z. Dashevsky, S. Shusterman, M. P. Dariel, I. Drabkin, Thermoelectric efficiency in graded indium-doped PbTe crystals, *Journal of Applied Physics* 92 (3) (2002) 1425–1430. doi:10.1063/1.1490152.

- [55] V. L. Kuznetsov, L. A. Kuznetsova, A. E. Kaliazin, D. M. Rowe, High performance functionally graded and segmented Bi_2Te_3 -based materials for thermoelectric power generation, *Journal of Materials Science* 37 (2002) 2893–2897. doi:10.1023/a:1016092224833.
- [56] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, Enhancement of thermoelectric efficiency in pbte by distortion of the electronic density of states, *Science* 321 (5888) (2008) 554–557. doi:10.1126/science.1159725.
- [57] B. Paul, P. Rawat, P. Banerji, Dramatic enhancement of thermoelectric power factor in pbte: Cr co-doped with iodine, *Applied Physics Letters* 98 (26) (2011). doi:10.1063/1.3603962.
- [58] Q. Zhang, H. Wang, W. Liu, H. Wang, B. Yu, Q. Zhang, Z. Tian, G. Ni, S. Lee, K. Esfarjani, et al., Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by resonant states of aluminium doping in lead selenide, *Energy & Environmental Science* 5 (1) (2012) 5246–5251. doi:10.1039/C1EE02465E.
- [59] M. Zebarjadi, B. Liao, K. Esfarjani, M. Dresselhaus, G. Chen, Enhancing the thermoelectric power factor by using invisible dopants, *Advanced Materials* 25 (11) (2013) 1577–1582. doi:10.1002/adma.201204802.
- [60] Y. Xiao, H. Wu, W. Li, M. Yin, Y. Pei, Y. Zhang, L. Fu, Y. Chen, S. J. Pennycook, L. Huang, J. He, L.-D. Zhao, Remarkable roles of cu to synergistically optimize phonon and carrier transport in n-type pbte-cu₂te, *Journal of the American Chemical Society* 139 (51) (2017) 18732–18738. doi:10.1021/jacs.7b11662.
- [61] M. Zebarjadi, G. Joshi, G. Zhu, B. Yu, A. Minnich, Y. Lan, X. Wang, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen, Power factor enhancement by modulation doping in bulk nanocomposites, *Nano Letters* 11 (6) (2011) 2225–2230. doi:10.1021/nl201206d.
- [62] M. Koirala, H. Zhao, M. Pokharel, S. Chen, T. Dahal, C. Opeil, G. Chen, Z. Ren, Thermoelectric property enhancement by cu nanoparticles in nanostructured fcsb₂, *Applied Physics Letters* 102 (2013) 213111. doi:10.1063/1.4808094.
- [63] Y.-L. Pei, H. Wu, D. Wu, F. Zheng, J. He, High thermoelectric performance realized in a bicuseo system by improving carrier mobility through 3d modulation doping, *Journal of the American Chemical Society* 136 (2014) 13902–13908. doi:10.1021/ja507945h.
- [64] G. D. Mahan, J. O. Sofo, The best thermoelectric., *Proceedings of the National Academy of Sciences* 93 (1996) 7436–7439. doi:10.1073/pnas.93.15.7436.
- [65] Y. Pei, H. Wang, G. J. Snyder, Band engineering of thermoelectric materials, *Advanced Materials* 24 (46) (2012) 6125–6135. doi:10.1002/adma.201202919.
- [66] D. Bilc, S. D. Mahanti, E. Quarez, K.-F. Hsu, R. Pcionek, M. G. Kanatzidis, Resonant states in the electronic structure of the high performance thermoelectrics $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: The role of ag-sb microstructures, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 146403. doi:10.1103/PhysRevLett.93.146403.
- [67] J. Zhang, R. Liu, N. Cheng, Y. Zhang, J. Yang, C. Uher, X. Shi, L. Chen, W. Zhang, High-performance pseudocubic thermoelectric materials from non-cubic chalcopyrite compounds, *Advanced Materials* 26 (23) (2014) 3848–3853. doi:10.1002/adma.201400058.

- [68] N. Wang, M. Li, H. Xiao, Z. Gao, Z. Liu, X. Zu, S. Li, L. Qiao, Band degeneracy enhanced thermoelectric performance in layered oxyselenides by first-principles calculations, *npj Computational Materials* 7 (18) (2021). doi:10.1038/s41524-020-00476-3.
- [69] L.-D. Zhao, G. Tan, S. Hao, J. He, Y. Pei, H. Chi, H. Wang, S. Gong, H. Xu, V. P. Dravid, C. Uher, G. J. Snyder, C. Wolverton, M. G. Kanatzidis, Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal sse, *Science* (2015) science.aad3749doi:10.1126/science.aad3749.
- [70] J. Li, X. Zhang, Z. Chen, S. Lin, W. Li, J. Shen, I. T. Witting, A. Faghaninia, Y. Chen, A. Jain, L. Chen, G. J. Snyder, Y. Pei, Low-symmetry rhombohedral gete thermoelectrics, *Joule* (2018) S2542435118300850doi:10.1016/j.joule.2018.02.016.
- [71] X. Su, P. Wei, H. Li, W. Liu, Y. Yan, P. Li, C. Su, C. Xie, W. Zhao, P. Zhai, Q. Zhang, X. Tang, C. Uher, Multi-scale microstructural thermoelectric materials: Transport behavior, non-equilibrium preparation, and applications, *Advanced Materials* 29 (20) (2017) 1602013. doi:10.1002/adma.201602013.
- [72] D. Narducci, E. Selezneva, G. Cerofolini, S. Frabboni, G. Ottaviani, Impact of energy filtering and carrier localization on the thermoelectric properties of granular semiconductors, *Journal of Solid State Chemistry* 193 (2012) 19–25, *solid State Chemistry and Materials Science of Thermoelectric Materials*. doi:10.1016/j.jssc.2012.03.032.
- [73] G. A. Slack, *New materials and performance limits for thermoelectric cooling*, CRC Press eBooks (1995). doi:10.1201/9781420049718.ch34.
- [74] G. A. Slack, V. G. Tsoukala, Some properties of semiconducting IrSb₃, *Journal of Applied Physics* 76 (3) (1994) 1665–1671. doi:10.1063/1.357750.
- [75] J. Leszczynski, K. T. Wojciechowski, A. L. Malecki, Studies on thermal decomposition and oxidation of cosb₃, *Journal of Thermal Analysis* 105 (2011) 211–222. doi:10.1007/s10973-011-1461-5.
- [76] W.-S. Liu, B.-P. Zhang, J.-F. Li, L.-D. Zhao, Effects of sb compensation on microstructure, thermoelectric properties and point defect of cosb₃ compound, *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (21) (2007) 6784. doi:10.1088/0022-3727/40/21/044.
- [77] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, J. Yang, Evaluation of half-heusler compounds as thermoelectric materials based on the calculated electrical transport properties, *Advanced Functional Materials* 18 (19) (2008) 2880–2888. doi:10.1002/adfm.200701369.
- [78] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner, C. Uher, Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds, *Applied Physics Letters* 79 (25) (2001) 4165–4167. doi:10.1063/1.1425459.
- [79] J. Mao, Z. Liu, Z. Ren, Size effect in thermoelectric materials, *npj Quantum Materials* 1 (2016) 16028. doi:10.1038/npjquantmats.2016.28.

- [80] Y. Tian, M. R. Sakr, J. M. Kinder, D. Liang, M. J. MacDonald, R. L. J. Qiu, H.-J. Gao, X. P. A. Gao, One-dimensional quantum confinement effect modulated thermoelectric properties in InAs nanowires, *Nano Letters* 12 (12) (2012) 6492–6497, pMID: 23167670. doi:10.1021/nl304194c.
- [81] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S. B. Cronin, T. Koga, Low-dimensional thermoelectric materials, *Physics of the Solid State* 41 (1999) 679–682. doi:10.1134/1.1130849.
- [82] T. Harman, P. Taylor, D. Spears, M. Walsh, Thermoelectric quantum-dot superlattices with high zT , *Journal of Electronic Materials* 29 (2000) L1–L2. doi:10.1007/s11664-000-0117-1.
- [83] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature* 413 (2001) 597–602. doi:10.1038/35098012.
- [84] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 12727–12731. doi:10.1103/PhysRevB.47.12727.
- [85] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 16631–16634. doi:10.1103/PhysRevB.47.16631.
- [86] J. Heremans, Nanometer-scale thermoelectric materials, *Springer Handbook of nanotechnology* (2007) 345. doi:10.1007/978-3-540-29857-1_12.
- [87] M. Zhou, J.-F. Li, T. Kita, Nanostructured Ag₂Pb₂Sb₂Te₂ system bulk materials with enhanced thermoelectric performance, *Journal of the American Chemical Society* 130 (13) (2008) 4527–4532, pMID: 18327945. doi:10.1021/ja7110652.
- [88] M. Zhou, J.-F. Li, H. Wang, T. Kita, L. Li, Z. Chen, Nanostructure and high thermoelectric performance in nonstoichiometric Ag₂Pb₂Sb₂Te₂ compounds: the role of Ag, *Journal of Electronic Materials* 40 (2011) 862–866. doi:10.1007/s11664-011-1598-9.
- [89] E. Quarez, K.-F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, Nanostructuring, compositional fluctuations, and atomic ordering in the thermoelectric materials Ag₂Pb₂Sb₂Te₂+ m . the myth of solid solutions, *Journal of the American Chemical Society* 127 (25) (2005) 9177–9190, pMID: 15969596. doi:10.1021/ja051653o.
- [90] M. G. Kanatzidis, Nanostructured thermoelectrics: The new paradigm?, *Chemistry of Materials* 22 (3) (2010) 648–659. doi:10.1021/cm902195j.
- [91] J. Murai, T. Kita, Thermoelectric converter and method thereof, uS patent 0170552 A1 (07 2010). URL <https://patents.google.com/patent/JP6842113B2>
- [92] P. Sahoo, Y. Liu, J. P. A. Makongo, X.-L. Su, S. J. Kim, N. Takas, H. Chi, C. Uher, X. Pan, P. F. P. Poudeu, Enhancing thermopower and hole mobility in bulk p-type half-Heuslers using full-Heusler nanostructures, *Nanoscale* 5 (2013) 9419–9427. doi:10.1039/C3NR03145D.

- [93] L. D. Chen, X. Y. Huang, M. Zhou, X. Shi, W. B. Zhang, The high temperature thermoelectric performances of $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{0.8}Pd_{0.2}Sn_{0.99}Sb_{0.01}$ alloy with nanophase inclusions, *Journal of Applied Physics* 99 (6) (2006) 064305. doi:10.1063/1.2180432.
- [94] J. Androulakis, C.-H. Lin, H.-J. Kong, C. Uher, C.-I. Wu, T. Hogan, B. A. Cook, T. Caillat, K. M. Paraskevopoulos, M. G. Kanatzidis, Spinodal decomposition and nucleation and growth as a means to bulk nanostructured thermoelectrics: enhanced performance in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ -PbS, *Journal of the American Chemical Society* 129 (31) (2007) 9780–9788, PMID: 17629270. doi:10.1021/ja071875h.
- [95] H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, G. J. Snyder, Copper ion liquid-like thermoelectrics, *Nature Materials* 11 (2012) 422–425. doi:10.1038/NMAT3273.
- [96] B. Yu, W. Liu, S. Chen, H. Wang, H. Wang, G. Chen, Z. Ren, Thermoelectric properties of copper selenide with ordered selenium layer and disordered copper layer, *Nano Energy* 1 (3) (2012) 472–478. doi:10.1016/j.nanoen.2012.02.010.
- [97] X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys, *Science* 320 (2008) 634–638. doi:10.1126/science.1156446.
- [98] X. Wang, H. Lee, Y. Lan, G. Zhu, G. Joshi, D. Wang, J. Yang, A. Muto, M. Tang, J. Klatsky, et al., Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy, *Applied Physics Letters* 93 (19) (2008). doi:10.1063/1.3027060.
- [99] J. Sui, J. Li, J. He, Y.-L. Pei, D. Berardan, H. Wu, N. Dragoe, W. Cai, L.-D. Zhao, Texturation boosts the thermoelectric performance of bixenite oxyselenides, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2916–2920. doi:10.1039/C3EE41859F.
- [100] Z. Shi, T. Su, P. Zhang, Z. Lou, M. Qin, T. Gao, J. Xu, J. Zhu, F. Gao, Enhanced thermoelectric performance of $Ca_3Co_4O_9$ ceramics through grain orientation and interface modulation, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 19561–19572. doi:10.1039/D0TA07007F.
- [101] M. Takashiri, K. Miyazaki, S. Tanaka, J. Kurosaki, D. Nagai, H. Tsukamoto, Effect of grain size on thermoelectric properties of n-type nanocrystalline bismuth-telluride based thin films, *Journal of Applied Physics* 104 (8) (2008) 084302. doi:10.1063/1.2990774.
- [102] J. Heremans, C. Thrush, M. D.T., Thermoelectric materials with enhanced seebeck coefficient, uS patent 0187905 A1 (07 2010).
URL <https://patents.google.com/patent/US20040187905A1>
- [103] G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications, *Annual Review of Materials Science* 29 (1) (1999) 89–116. doi:10.1146/annurev.matsci.29.1.89.
- [104] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, New and old concepts in thermoelectric materials, *Angewandte Chemie International Edition* 48 (46) (2009) 8616–8639. doi:10.1002/anie.200900598.

- [105] J. Mi, T. Zhu, X. Zhao, J. Ma, Nanostructuring and thermoelectric properties of bulk skutterudite compound CoSb_3 , *Journal of applied physics* 101 (5) (2007). doi:10.1063/1.2436927.
- [106] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, L. Chen, Multiple-filled skutterudites: High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports, *Journal of the American Chemical Society* 133 (20) (2011) 7837–7846, PMID: 21524125. doi:10.1021/ja111199y.
- [107] M. Toprak, C. Stiewe, D. Platzek, S. Williams, L. Bertini, E. Müller, C. Gatti, Y. Zhang, M. Rowe, M. Muhammed, The impact of nanostructuring on the thermal conductivity of thermoelectric CoSb_3 , *Advanced Functional Materials* 14 (12) (2004) 1189–1196. doi:10.1002/adfm.200400109.
- [108] J. Yang, X. Shi, S. Bai, W. Zhang, L. Chen, Thermoelectric material including a filled skutterudite crystal structure, uS patent 0071741 A1 (03 2010).
URL <https://patents.google.com/patent/US20100071741A1>
- [109] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, Enhancement of thermoelectric efficiency in pbte by distortion of the electronic density of states, *Science* 321 (5888) (2008) 554–557. doi:10.1126/science.1159725.
- [110] B. Paul, P. Rawat, P. Banerji, Dramatic enhancement of thermoelectric power factor in pbte: Cr co-doped with iodine, *Applied Physics Letters* 98 (26) (2011). doi:10.1063/1.3603962.
- [111] J.-F. Li, W.-S. Liu, L.-D. Zhao, M. Zhou, High-performance nanostructured thermoelectric materials, *NPG Asia Materials* 2 (2010) 152–158. doi:10.1038/asiamat.2010.138.
- [112] J. Q. Li, S. P. Li, Q. B. Wang, L. Wang, F. S. Liu, W. Q. Ao, Effect of Ce-Doping on Thermoelectric Properties in PbTe Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering, *Journal of Electronic Materials* 40 (10) (2011) 2063–2068. doi:10.1007/s11664-011-1715-9.
- [113] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures, *Nature* 489 (2012) 414–418. doi:10.1038/nature11439.
- [114] Y. Pei, A. D. LaLonde, N. A. Heinz, X. Shi, S. Iwanaga, H. Wang, L. Chen, G. J. Snyder, Stabilizing the optimal carrier concentration for high thermoelectric efficiency, *Advanced Materials* 23 (47) (2011) 5674–5678. doi:10.1002/adma.201103153.
- [115] M. Kanatzidis, Q. Zhang, S. Girard, K. Biswas, Thermoelectric compositions comprising nanoscale inclusions in a chalcogenide matrix, uS patent 0073797 A1 (03 2011).
URL <https://patents.google.com/patent/WO2011037794A2>
- [116] H. J. Goldsmid, H. J. Goldsmid, The improvement of a specific material—bismuth telluride, *Introduction to Thermoelectricity* (2016) 85–107doi:10.1007/978-3-662-49256-7₆.

- [117] X. Tang, W. Xie, H. Li, W. Zhao, Q. Zhang, M. Niino, Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi_2Te_3 with layered nanostructure, *Applied physics letters* 90 (1) (2007). doi:10.1063/1.2425007.
- [118] W. Xie, J. He, H. J. Kang, X. Tang, S. Zhu, M. Laver, S. Wang, J. R. D. Copley, C. M. Brown, Q. Zhang, T. M. Tritt, Identifying the specific nanostructures responsible for the high thermoelectric performance of $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ nanocomposites, *Nano Letters* 10 (9) (2010) 3283–3289, pMID: 20687520. doi:10.1021/nl100804a.
- [119] P. Nguyen, K. Lee, J. Moon, S. I. Kim, K. Ahn, L. Chen, S. Lee, R. Chen, S. Jin, A. Berkowitz, Spark erosion: a high production rate method for producing $\text{Bi}_0.5\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ nanoparticles with enhanced thermoelectric performance, *Nanotechnology* 23 (41) (2012) 415604. doi:10.1088/0957-4484/23/41/415604.
- [120] Y. Dou, X. Qin, D. Li, L. Li, T. Zou, Q. Wang, Enhanced thermopower and thermoelectric performance through energy filtering of carriers in $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.8}$ bulk alloy embedded with amorphous SiO_2 nanoparticles, *Journal of Applied Physics* 114 (4) (2013). doi:10.1063/1.4817074.
- [121] J. Li, Q. Tan, J.-F. Li, D.-W. Liu, F. Li, Z.-Y. Li, M. Zou, K. Wang, Bisbte-based nanocomposites with high zt: The effect of sic nanodispersion on thermoelectric properties, *Advanced Functional Materials* 23 (35) (2013) 4317–4323. doi:10.1002/adfm.201300146.
- [122] S. I. Kim, K. H. Lee, H. A. Mun, H. S. Kim, S. W. Hwang, J. W. Roh, D. J. Yang, W. H. Shin, X. S. Li, Y. H. Lee, et al., Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics, *Science* 348 (6230) (2015) 109–114. doi:10.1126/science.aaa4166.
- [123] S. S. Ragimov, S. A. Aliev, $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition of Ag_2Te in the AgSbTe_2 alloy of the Ag-Sb-Te system, *Inorganic Materials* 43 (2007) 1184–1186. doi:10.1134/s0020168507110052.
- [124] M. Zhou, J.-F. Li, T. Kita, Nanostructured $\text{AgPb}_m\text{Sb}_{2-m}\text{Te}_2$ system bulk materials with enhanced thermoelectric performance, *Journal of the American Chemical Society* 130 (13) (2008) 4527–4532, pMID: 18327945. doi:10.1021/ja7110652.
- [125] H. Wang, J.-F. Li, M. Zou, T. Sui, Synthesis and transport property of AgSbTe_2 as a promising thermoelectric compound, *Applied Physics Letters* 93 (20) (2008). doi:10.1063/1.3029774.
- [126] E. Quarez, K.-F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, Nanostructuring, compositional fluctuations, and atomic ordering in the thermoelectric materials $\text{AgPb}_m\text{Sb}_{2-m}\text{Te}_2$: the myth of solid solutions, *Journal of the American Chemical Society* 127 (25) (2005) 9177–9190, pMID: 15969596. doi:10.1021/ja051653o.
- [127] M. Zhou, J.-F. Li, H. Wang, T. Kita, L. Li, Z. Chen, Nanostructure and high thermoelectric performance in nonstoichiometric $\text{AgPb}_m\text{Sb}_{2-m}\text{Te}_2$ compounds: the role of Ag, *Journal of Electronic Materials* 40 (2011) 862–866. doi:10.1007/s11664-011-1598-9.

- [128] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, Cubic Ag_3SbTe_2 : Bulk thermoelectric materials with high figure of merit, *ChemInform* 35 (2004). doi:10.1002/chin.200417240.
- [129] M.-K. Han, J. Androulakis, S.-J. Kim, M. G. Kanatzidis, Lead-free thermoelectrics: High figure of merit in p-type Ag_3SbTe_2 , *Advanced Energy Materials* 2 (1) (2012) 157–161. doi:10.1002/aenm.201100613.
- [130] L. Zhao, X. Wang, F. Y. Fei, J. Wang, Z. Cheng, S. Dou, J. Wang, G. J. Snyder, High thermoelectric and mechanical performance in highly dense Cu_{2-x}S bulks prepared by a melt-solidification technique, *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 9432–9437. doi:10.1039/C5TA01667C.
- [131] T. Kotani, P. Lukashev, W. Lambrecht, M. van Schilfgaarde, Electronic and crystal structure of Cu_{2-x}S : Full-potential electronic structure calculations, *Physical Review B* 76 (2007) 195202. doi:10.1103/physrevb.76.195202.
- [132] E. Hirahara, The physical properties of cuprous sulfides-semiconductors, *Journal of the Physical Society of Japan* 6 (1951) 422–427. doi:10.1143/jpsj.6.422.
- [133] P. Lukashev, Crystal and electronic structure of copper sulfides, Ph.D. thesis, Case Western Reserve University, dostę: 02.07.2023 (2007).
- [134] L. Zhao, X. Wang, F. Y. Fei, J. Wang, Z. Cheng, S. Dou, J. Wang, G. J. Snyder, High thermoelectric and mechanical performance in highly dense Cu_{2-x}S bulks prepared by a melt-solidification technique, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 9432–9437. doi:10.1039/C5TA01667C.
- [135] A. Bohra, R. Bhatt, S. Bhattacharya, R. Basu, S. Ahmad, A. Singh, D. K. Aswal, S. K. Gupta, Study of thermal stability of Cu_2Se thermoelectric material, *AIP Conference Proceedings* 1731 (1) (2016) 110010. doi:10.1063/1.4948031.
- [136] G. Dennler, R. Chmielowski, S. Jacob, F. Capet, P. Roussel, S. Zastrow, K. Nielsch, I. Opahle, G. K. H. Madsen, Are binary copper sulfides/selenides really new and promising thermoelectric materials?, *Advanced Energy Materials* 4 (9) (2014) 1301581. doi:10.1002/aenm.201301581.
- [137] A. Mikuła, P. Nieroda, K. Mars, J. Dąbrowa, A. Koleżyński, Structural, thermoelectric and stability studies of Fe-doped copper sulfide, *Solid State Ionics* 350 (2020) 115322. doi:10.1016/j.ssi.2020.115322.
- [138] A. Mikuła, K. Mars, P. Nieroda, P. Rutkowski, Copper chalcogenide–copper tetrahedrite composites—a new concept for stable thermoelectric materials based on the chalcogenide system, *Materials* 14 (10) (2021). doi:10.3390/ma14102635.
- [139] C. B. Vining, Silicon germanium, in: *CRC handbook of thermoelectrics*, CRC Press, 2018, pp. 329–338.
- [140] R. Basu, A. Singh, High temperature Si–Ge alloy towards thermoelectric applications: A comprehensive review, *Materials Today Physics* 21 (2021) 100468. doi:10.1016/j.mtphys.2021.100468.

- [141] G. Zhu, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Joshi, D. Wang, J. Yang, D. Vashaee, H. Guilbert, A. Pillitteri, et al., Increased phonon scattering by nanograins and point defects in nanostructured silicon with a low concentration of germanium, *Physical review letters* 102 (19) (2009) 196803. doi:10.1103/PhysRevLett.102.196803.
- [142] T. Graf, C. Felser, S. S. Parkin, Simple rules for the understanding of heusler compounds, *Progress in Solid State Chemistry* 39 (1) (2011) 1–50. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001.
- [143] G. J. Poon, Electronic and thermoelectric properties of half-heusler alloys, in: *Semiconductors and semimetals*, Vol. 70, Elsevier, 2001, pp. 37–75. doi:10.1016/S0080-8784(01)80136-8.
- [144] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, J. Yang, Evaluation of half-heusler compounds as thermoelectric materials based on the calculated electrical transport properties, *Advanced Functional Materials* 18 (19) (2008) 2880–2888. doi:10.1002/adfm.200701369.
- [145] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. Meisner, C. Uher, Effects of partial substitution of ni by pd on the thermoelectric properties of znisn-based half-heusler compounds, *Applied Physics Letters* 79 (25) (2001) 4165 – 4167. doi:10.1063/1.1425459.
- [146] N. Shutoh, S. Sakurada, Thermoelectric properties of the $\text{tix}(\text{zr0.5hf0.5})_{1-x}\text{nisn}$ half-heusler compounds, *Journal of Alloys and Compounds* 389 (1) (2005) 204–208. doi:10.1016/j.jallcom.2004.05.078.
- [147] S. Populoh, M. Aguirre, O. Brunko, K. Galazka, Y. Lu, A. Weidenkaff, High figure of merit in (ti,zr,hf)nisn half-heusler alloys, *Scripta Materialia* 66 (12) (2012) 1073–1076, viewpoint Set no. 50: Twinning Induced Plasticity Steels. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.03.002.
- [148] J. P. Makongo, X. Zhou, D. K. Misra, C. Uher, P. F. Poudeu, Correlation between processing conditions, microstructure and charge transport in half-heusler alloys, *Journal of Solid State Chemistry* 201 (2013) 280–287. doi:10.1016/j.jssc.2013.02.030.
- [149] H. Kleinke, New bulk materials for thermoelectric power generation: Clathrates and complex antimonides, *Chemistry of Materials* 22 (3) (2010) 604–611. doi:10.1021/cm901591d.
- [150] J.-A. Dolyniuk, B. Owens-Baird, J. Wang, J. V. Zaikina, K. Kovnir, Clathrate thermoelectrics, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 108 (2016) 1–46. doi:10.1016/j.mser.2016.08.001.
- [151] X. Tang, P. Li, S. Deng, Q. Zhang, High temperature thermoelectric transport properties of double-atom-filled clathrate compounds $\text{ybxba}_8\text{-xga}_6\text{ge}_{30}$, *Journal of Applied Physics* 104 (1) (2008). doi:10.1063/1.2951888.
- [152] C. B. Vining, An inconvenient truth about thermoelectrics, *Nature Materials* 8 (2009) 83–85. doi:10.1038/nmat2361.
- [153] T. C. Harman, M. P. Walsh, B. E. laforge, G. W. Turner, Nanostructured thermoelectric materials, *Journal of Electronic Materials* 34 (2005) L19–L22. doi:10.1007/s11664-005-0083-8.
- [154] X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys, *Science* 320 (2008) 634–638. doi:10.1126/science.1156446.

- [155] X. Lu, D. T. Morelli, Natural mineral tetrahedrite as a direct source of thermoelectric materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 5762–5766. doi:10.1039/C3CP50920F.
- [156] R. Chetty, A. Bali, R. C. Mallik, Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview, *Journal of Materials Chemistry C* (2015). doi:10.1039/C5TC02537K.
- [157] J. Heo, R. Ravichandran, C. F. Reidy, J. Tate, J. F. Wager, D. A. Keszler, Design meets nature: Tetrahedrite solar absorbers, *Advanced Energy Materials* 5 (7) (2015) 1401506. doi:10.1002/aenm.201401506.
- [158] R. Chetty, A. Bali, M. Naik, G. Rogl, P. Rogl, M. Jain, S. Suwas, R. Mallik, Thermoelectric properties of co substituted synthetic tetrahedrite, *Acta Materialia* 100 (2015) 266–274. doi:10.1016/j.actamat.2015.08.040.
- [159] X. Lu, D. Morelli, The effect of te substitution for sb on thermoelectric properties of tetrahedrite, *Journal of Electronic Materials* 43 (2014) 1983–1987. doi:10.1007/s11664-013-2931-2.
- [160] F.-H. Sun, J. Dong, H. Tang, P.-P. Shang, H.-L. Zhuang, H. Hu, C.-F. Wu, Y. Pan, J.-F. Li, Enhanced performance of thermoelectric nanocomposites based on $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite, *Nano Energy* 57 (2019) 835–841. doi:10.1016/j.nanoen.2018.12.090.
- [161] D. S. Prem Kumar, R. Chetty, O. E. Femi, K. Chattopadhyay, P. Malar, R. C. Mallik, Thermoelectric properties of bi doped tetrahedrite, *Journal of Electronic Materials* 46 (2017) 2616–2622. doi:10.1007/s11664-016-4826-5.
- [162] B. J. WUENSCH, The crystal structure of tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{18}$, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 119 (1-6) (1964) 437–453. doi:10.1524/zkri.1964.119.16.437.
- [163] C. Biagioni, L. L. George, N. J. Cook, E. Makovicky, Y. Moëlo, M. Pasero, J. Sejkora, C. J. Stanley, M. D. Welch, F. Bosi, The tetrahedrite group: Nomenclature and classification, *American Mineralogist* 105 (1) (2020) 109–122. doi:10.2138/am-2020-7128.
- [164] R. Jeanloz, M. L. Johnson, A note on the bonding, optical spectrum and composition of tetrahedrite, *Physics and Chemistry of Minerals* 11 (1984) 52–54. doi:10.1007/bf00309375.
- [165] F. D. Benedetto, G. P. Bernardini, C. Cipriani, C. Emiliani, D. Gatteschi, M. Romanelli, The distribution of Cu(II) and the magnetic properties of the synthetic analogue of tetrahedrite: $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, *Physics and Chemistry of Minerals* 32 (2005) 155–164. doi:10.1007/s00269-005-0449-8.
- [166] P. Vaqueiro, G. Guelou, A. Kaltzoglou, R. I. Smith, T. Barbier, E. Guilmeau, A. V. Powell, The influence of mobile copper ions on the glass-like thermal conductivity of copper-rich tetrahedrites, *Chemistry of Materials* 29 (9) (2017) 4080–4090. doi:10.1021/acs.chemmater.7b00891.
- [167] N. Mozgova, V. Mikučionis, V. I. Valiukenas, A. Tsepin, A. Orliukas, Some electrical properties of fahlore $\text{Cu}_{10}(\text{Zn,Fe})_2(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}$, *Physics and Chemistry of Minerals* 15 (1987) 171–172. doi:10.1007/bf00308780.
- [168] N. Ghassemi, X. Lu, Y. Tian, E. Conant, Y. Yan, X. Zhou, J. H. J. Ross, Structure change and rattling dynamics in $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite: an nmr study, *ACS Applied Materials & Interfaces* 10 (42) (2018) 36010–36017. doi:10.1021/acsami.8b13646.

- [169] W. Lai, Y. Wang, D. T. Morelli, X. Lu, From bonding asymmetry to anharmonic rattling in $\text{Cu}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrites: When lone-pair electrons are not so lonely, *Advanced Functional Materials* 25 (24) (2015) 3648–3657. doi:10.1002/adfm.201500766.
- [170] K. Suekuni, C. H. Lee, H. I. Tanaka, E. Nishibori, A. Nakamura, H. Kasai, H. Mori, H. Usui, M. Ochi, T. Hasegawa, M. Nakamura, S. Ohira-Kawamura, T. Kikuchi, K. Kaneko, H. Nishiate, K. Hashikuni, Y. Kosaka, K. Kuroki, T. Takabatake, Retreat from stress: Rattling in a planar coordination, *Advanced Materials* 30 (13) (2018) 1706230. doi:10.1002/adma.201706230.
- [171] J. Li, M. Zhu, D. L. Abernathy, X. Ke, D. T. Morelli, W. Lai, First-principles studies of atomic dynamics in tetrahedrite thermoelectrics, *APL Materials* 4 (10) (2016) 104811. doi:10.1063/1.4959961.
- [172] Y. Bouyrie, C. Candolfi, S. Pailhès, M. M. Koza, B. Malaman, A. Dauscher, J. Tobola, O. Boisson, L. Saviot, B. Lenoir, From crystal to glass-like thermal conductivity in crystalline minerals, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 19751–19758. doi:10.1039/c5cp02900g.
- [173] K. Umeo, K. Suekuni, T. Takabatake, E. Nishibori, Pressure-induced quenching of planar rattling in $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ studied by specific heat and x-ray diffraction measurements, *Phys. Rev. B* 102 (2020) 100302. doi:10.1103/PhysRevB.102.100302.
- [174] S. Mukherjee, D. J. Voneshen, A. Duff, P. Goddard, A. V. Powell, P. Vaqueiro, Beyond rattling: Tetrahedrites as incipient ionic conductors, *Advanced Materials* 35 (44) (2023) 2306088. doi:10.1002/adma.202306088.
- [175] X. Lu, D. T. Morelli, Y. Xia, F. Zhou, V. Ozolins, H. Chi, X. Zhou, C. Uher, High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites, *Advanced Energy Materials* 3 (2013) 342–348. doi:10.1002/aenm.201200650.
- [176] J. Wang, M. Gu, Y. Bao, X. Li, L. Chen, Quick fabrication and thermoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite, *Journal of Electronic Materials* 45 (2016) 2274–2277. doi:10.1007/s11664-015-4301-8.
- [177] F.-H. Sun, C.-F. Wu, Z. Li, Y. Pan, A. Asfandiyar, J. Dong, J.-F. Li, Powder metallurgically synthesized $\text{Cu}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrites: phase transition and high thermoelectricity, *RSC Advances* 7 (2017) 18909–18916. doi:10.1039/C7RA02564E.
- [178] S.-Y. Kim, S.-G. Kwak, J.-H. Pi, G.-E. Lee, I.-H. Kim, Preparation of tetrahedrite $\text{Cu}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ by mechanical alloying and hot pressing, *Journal of Electronic Materials* (2018). doi:10.1007/s11664-018-6549-2.
- [179] J. Leszczyński, K. Kapera, A. Mizera, P. Nieroda, A. Koleżyński, Experimental and theoretical studies on possibility of void filling by magnesium in Mg-doped tetrahedrites, *Materials* 15 (12) (2022). doi:10.3390/ma15124115.
- [180] Y. Wei, J. Liu, Z. Cheng, P. Jiang, Z. Zhou, B. Zhang, G. Wang, G. Han, X. Lu, X. Zhou, Synthesis-temperature-dependent phase composition manipulation toward high thermoelectric performance in tetrahedrites, *Journal of Materials Science Technology* 168 (2024) 124–130. doi:10.1016/j.jmst.2023.05.062.

- [181] Y. Yan, H. Wu, G. Wang, X. Lu, X. Zhou, High thermoelectric performance balanced by electrical and thermal transport in tetrahedrites $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{Se}$, *Energy Storage Materials* 13 (2018) 127–133. doi:10.1016/j.ensm.2018.01.006.
- [182] M. D. Regulacio, S. Y. Tee, S. H. Lim, C. P. Teng, L.-D. Koh, S. Liu, M.-Y. Han, Facile solvothermal approach to pristine tetrahedrite nanostructures with unique multiply-voided morphology, *Nanoscale* 9 (2017) 17865–17876. doi:10.1039/C7NR07652E.
- [183] D. P. Weller, D. L. Stevens, G. E. Kunkel, A. M. Ochs, C. F. Holder, D. T. Morelli, M. E. Anderson, Thermoelectric performance of tetrahedrite synthesized by a modified polyol process, *Chemistry of Materials* 29 (4) (2017) 1656–1664. doi:10.1021/acs.chemmater.6b04950.
- [184] P. Vaqueiro, G. Guélou, A. Kaltzoglou, R. I. Smith, T. Barbier, E. Guilmeau, A. V. Powell, The influence of mobile copper ions on the glass-like thermal conductivity of copper-rich tetrahedrites, *Chemistry of Materials* 29 (9) (2017) 4080–4090. doi:10.1021/acs.chemmater.7b00891.
- [185] Y. Yan, H. Wu, G. Wang, X. Lu, X. Zhou, High thermoelectric performance balanced by electrical and thermal transport in tetrahedrites $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{Se}$, *Energy Storage Materials* 13 (2018) 127–133. doi:10.1016/j.ensm.2018.01.006.
- [186] F.-H. Sun, J. Dong, H. Tang, P.-P. Shang, H.-L. Zhuang, H. Hu, C.-F. Wu, Y. Pan, J.-F. Li, Enhanced performance of thermoelectric nanocomposites based on $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite, *Nano Energy* 57 (2019) 835–841. doi:10.1016/j.nanoen.2018.12.090.
- [187] E. Makovicky, K. Forcher, W. Lottermoser, G. Amthauer, The role of Fe^{2+} and Fe^{3+} in synthetic Fe-substituted tetrahedrite, *Mineralogy and Petrology* 43 (1990) 73–81. doi:10.1007/bf01164223.
- [188] A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, D. I. Nasonova, V. Y. Verchenko, A. V. Shevelkov, Thermally activated electron exchange in $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 1.3, 1.5$) tetrahedrites: A Mössbauer study, *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (8) (2017) 4548–4557. doi:10.1021/acs.jpcc.6b12779.
- [189] S.-Y. Kim, J.-H. Pi, G.-E. Lee, I.-H. Kim, Synthesis of Fe-doped tetrahedrites $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and characterization of their thermoelectric properties, *Korean Journal of Metals and Materials* 58 (5) (2020) 340–347. doi:10.3365/KJMM.2020.58.5.340.
- [190] D. Weller, G. Kunkel, A. Ochs, D. Morelli, M. E. Anderson, Observation of n-type behavior in Fe-doped tetrahedrite at low temperature, *Materials Today Physics* 7 (2018) 1–6. doi:10.1016/j.mtphys.2018.10.003.
- [191] K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga, M. Koyano, Thermoelectric properties of mineral tetrahedrites $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ with low thermal conductivity, *Applied Physics Express* 5 (5) (2012) 051201. doi:10.1143/APEX.5.051201.
- [192] J. Heo, G. Laurita, S. Muir, M. A. Subramanian, D. A. Keszler, Enhanced thermoelectric performance of synthetic tetrahedrites, *Chemistry of Materials* 26 (6) (2014) 2047–2051. doi:10.1021/cm404026k.
- [193] S. Tippireddy, R. Chetty, M. H. Naik, M. Jain, K. Chattopadhyay, R. C. Mallik, Electronic and thermoelectric properties of transition metal substituted tetrahedrites, *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (16) (2018) 8735–8749. doi:10.1021/acs.jpcc.7b12214.

- [194] D. P. Kumar, R. Chetty, P. Rogl, G. Rogl, E. Bauer, P. Malar, R. C. Mallik, Thermoelectric properties of cd doped tetrahedrite: $\text{Cu}_{12-x}\text{cd}_x\text{sb}_4\text{s}_{13}$, *Intermetallics* 78 (2016) 21–29. doi:10.1016/j.intermet.2016.08.003.
- [195] F. A. López Cota, J. A. Díaz-Guillén, O. Juan Dura, M. A. López de la Torre, J. Rodríguez-Hernández, A. Fernández Fuentes, Mechano-synthesis and thermoelectric properties of fe, zn, and cd-doped p-type tetrahedrite: $\text{Cu}_{12-x}\text{m}_x\text{sb}_4\text{s}_{13}$, *Materials* 14 (13) (2021). doi:10.3390/ma14133448.
- [196] L. Huang, Y. Wang, C. Zhu, R. Xu, J. Li, J. Zhang, D. Li, Z. Wang, L. Wang, C. Song, et al., Preparation and enhanced thermoelectric performance of pb-doped tetrahedrite $\text{Cu}_{12-x}\text{pb}_x\text{sb}_4\text{s}_{13}$, *Journal of Alloys and Compounds* 769 (2018) 478–483. doi:10.1016/j.jallcom.2018.07.335.
- [197] D. P. Weller, D. T. Morelli, Rapid synthesis of zinc and nickel co-doped tetrahedrite thermoelectrics by reactive spark plasma sintering and mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds* 710 (2017) 794–799. doi:10.1016/j.jallcom.2017.03.272.
- [198] Y. Bouyrie, C. Candolfi, J. B. Vaney, A. Dauscher, B. Lenoir, High temperature transport properties of tetrahedrite $\text{Cu}_{12-x}\text{m}_x\text{sb}_{4-y}\text{te}_y\text{s}_{13}$ ($m = \text{zn, ni}$) compounds, *Journal of Electronic Materials* (2015). doi:10.1007/s11664-015-4128-3.
- [199] K. Suekuni, Y. Tomizawa, T. Ozaki, M. Koyano, Systematic study of electronic and magnetic properties for $\text{Cu}_{12-x}\text{tm}_x\text{sb}_4\text{s}_{13}$ ($\text{tm} = \text{mn, fe, co, ni, and zn}$) tetrahedrite, *Journal of Applied Physics* 115 (14) (2014) 143702. doi:10.1063/1.4871265.
- [200] K. Knížek, P. Levinský, J. Hejtmánek, LDA + U calculation of electronic and thermoelectric properties of doped tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{sb}_4\text{s}_{13}$, *Journal of Electronic Materials* 48 (2019) 2018–2021. doi:10.1007/s11664-019-06960-x.
- [201] X. Lu, D. T. Morelli, Y. Xia, V. Ozolins, Increasing the thermoelectric figure of merit of tetrahedrites by co-doping with nickel and zinc, *Chemistry of Materials* 27 (2) (2015) 408–413. doi:10.1021/cm502570b.
- [202] T. Barbier, P. Lemoine, S. Gascoin, O. I. Lebedev, A. Kaltzoglou, P. Vaquero, A. V. Powell, R. I. Smith, E. Guilmeau, Structural stability of the synthetic thermoelectric ternary and nickel-substituted tetrahedrite phases, *Journal of Alloys and Compounds* 634 (2015) 253–262. doi:10.1016/j.jallcom.2015.02.045.
- [203] K. Suekuni, K. Tsuruta, M. Kunii, H. Nishiate, E. Nishibori, S. Maki, M. Ohta, A. Yamamoto, M. Koyano, High-performance thermoelectric mineral $\text{Cu}_{12-x}\text{ni}_x\text{sb}_4\text{s}_{13}$ tetrahedrite, *Journal of Applied Physics* 113 (4) (2013) 043712. doi:10.1063/1.4789389.
- [204] R. Chetty, P. K. DS, G. Rogl, P. Rogl, E. Bauer, H. Michor, S. Suwas, S. Puchegger, G. Giester, R. C. Mallik, Thermoelectric properties of a mn substituted synthetic tetrahedrite, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (3) (2015) 1716–1727. doi:10.1039/C4CP04039B.
- [205] S.-Y. Kim, G.-E. Lee, I.-H. Kim, Charge transport and thermoelectric properties of mn-doped tetrahedrites $\text{Cu}_{12-x}\text{mn}_x\text{sb}_4\text{s}_{13}$, *Korean Journal of Metals and Materials* 59 (5) (2021) 329–335. doi:10.3365/KJMM.2021.59.5.329.

- [206] D. P. Kumar, S. Tippireddy, A. Ramakrishnan, K.-H. Chen, P. Malar, R. C. Mallik, Thermoelectric and electronic properties of chromium substituted tetrahedrite, *Semiconductor Science and Technology* 34 (3) (2019) 035017. doi:10.1088/1361-6641/aafa31.
- [207] P. Levinsky, C. Candolfi, A. Dauscher, B. Lenoir, J. Hejtmánek, Thermoelectric properties of magnesium-doped tetrahedrite $\text{Cu}_{12-x}\text{Mg}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, *Journal of Electronic Materials* 48 (2019) 1926–1931. doi:10.1007/s11664-019-07032-w.
- [208] Y. Kosaka, K. Suekuni, K. Hashikuni, Y. Bouyrie, M. Ohta, T. Takabatake, Effects of Ge and Sn substitution on the metal–semiconductor transition and thermoelectric properties of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (13) (2017) 8874–8879. doi:10.1039/C7CP00351J.
- [209] D. Prem Kumar, R. Chetty, O. Femi, K. Chattopadhyay, P. Malar, R. Mallik, Thermoelectric properties of Bi doped tetrahedrite, *Journal of Electronic Materials* 46 (2017) 2616–2622. doi:10.1007/s11664-016-4826-5.
- [210] P. Baláž, E. Guilmeau, M. Achimovičová, M. Baláž, N. Daneu, O. Dobrozhan, M. Kaňuchová, Bismuth doping in nanostructured tetrahedrite: Scalable synthesis and thermoelectric performance, *Nanomaterials* 11 (6) (2021).
- [211] L. G.-E. K. I.-H. Kwak Sung-Gyu, Pi Ji-Hee, Solid-state synthesis and thermoelectric properties of tetrahedrites $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{Yb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_{13}$, *Korean J. Met. Mater.* 58 (4) (2020) 272–277. doi:10.3365/KJMM.2020.58.4.272.
- [212] X. Lu, D. Morelli, The effect of Te substitution for Sb on thermoelectric properties of tetrahedrite, *Journal of Electronic Materials* 43 (2014) 1983–1987. doi:10.1007/s11664-013-2931-2.
- [213] S. Tippireddy, D. Prem Kumar, A. Karati, A. Ramakrishnan, S. Sarkar, S. C. Peter, P. Malar, K.-H. Chen, B. Murty, R. C. Mallik, Effect of Sn substitution on the thermoelectric properties of synthetic tetrahedrite, *ACS applied materials & interfaces* 11 (24) (2019) 21686–21696. doi:10.1021/acsami.9b02956.
- [214] H.-J. Ahn, I.-H. Kim, Charge transport and thermoelectric properties of Sn-doped tetrahedrites $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{Sn}_y\text{S}_{13}$, *Korean Journal of Metals and Materials* 59 (10) (2021) 724–731. doi:10.3365/KJMM.2021.59.10.724.
- [215] X. Lu, D. T. Morelli, Y. Wang, W. Lai, Y. Xia, V. Ozolins, Phase stability, crystal structure, and thermoelectric properties of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ solid solutions, *Chemistry of Materials* 28 (6) (2016) 1781–1786. doi:10.1021/acs.chemmater.5b04796.
- [216] N. E. Johnson, J. R. Craig, J. D. Rimstidt, Compositional trends in tetrahedrite, *The Canadian Mineralogist* 24 (2) (1986) 385–397. arXiv:<https://pubs.geoscienceworld.org/canmin/article-pdf/24/2/385/3446259/385.pdf>.
- [217] F. Di Benedetto, G. P. Bernardini, D. Borrini, C. Emiliani, C. Cipriani, C. Danti, A. Caneschi, D. Gatteschi, M. Romanelli, CRYSTAL CHEMISTRY OF TETRAHEDRITE SOLID-SOLUTION: EPR AND MAGNETIC INVESTIGATIONS, *The Canadian Mineralogist* 40 (3) (2002) 837–847. arXiv:<https://pubs.geoscienceworld.org/canmin/article-pdf/40/3/837/3437495/837.pdf>, doi:10.2113/gscanmin.40.3.837.

- [218] T. Barbier, P. Lemoine, S. Gascoin, O. I. Lebedev, A. Kaltzoglou, P. Vaqueiro, A. V. Powell, R. I. Smith, E. Guilmeau, Structural stability of the synthetic thermoelectric ternary and nickel-substituted tetrahedrite phases, *Journal of Alloys and Compounds* 634 (2015) 253–262. doi:10.1016/j.jallcom.2015.02.045.
- [219] R. R. Seal, E. J. Essene, W. C. Kelly, Tetrahedrite and tennantite: evaluation of thermodynamic data and phase equilibria, *The Canadian Mineralogist* 28 (4) (1990) 725–738. arXiv:https://pubs.geoscienceworld.org/canmin/article-pdf/28/4/725/4006163/725_28_4_cm.pdf.
- [220] D. I. Nasonova, I. A. Presniakov, A. V. Sobolev, V. Y. Verchenko, A. A. Tsirlin, Z. Wei, E. V. Dikarev, A. V. Shevelkov, Role of iron in synthetic tetrahedrites revisited, *Journal of Solid State Chemistry* 242 (2016) 62–69. doi:10.1016/j.jssc.2015.12.015.
- [221] F.-H. Sun, J. Dong, H. Tang, H.-L. Zhuang, J.-F. Li, ZnO-nanoparticle-dispersed $\text{Cu}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13-\delta}$ tetrahedrite composites with enhanced thermoelectric performance, *Journal of Electronic Materials* (2018). doi:10.1007/s11664-018-06839-3.
- [222] H. Hu, F.-H. Sun, J. Dong, H.-L. Zhuang, B. Cai, J. Pei, J.-F. Li, Nanostructure engineering and performance enhancement in Fe_2O_3 -dispersed $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ thermoelectric composites with earth abundant elements, *ACS Applied Materials Interfaces* (2020) acsami.0c01229doi:10.1021/acsami.0c01229.
- [223] E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Physical Review (Series I)* 28 (1926) 1049–1070. doi:10.1103/PhysRev.28.1049.
- [224] L. Piela, *Idee Chemii Kwantowej*, PWN, 2021.
- [225] Über eine neue methode zur lösung gewisser variationsprobleme der mathematischen physik., *Journal für die reine und angewandte Mathematik (Crelles Journal)* 1909 (1909) 1–61. doi:10.1515/crll.1909.135.1.
- [226] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, *Annalen der Physik* 389 (1927) 457–484. doi:10.1002/andp.19273892002.
- [227] D. R. Hartree, W. Hartree, Self-consistent field, with exchange, for beryllium, *Proceedings Mathematical Physical Engineering Sciences* 150 (1935) 9–33. doi:10.1098/rspa.1935.0085.
- [228] J. C. Slater, A simplification of the hartree-fock method, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385–390. doi:10.1103/PhysRev.81.385.
- [229] A. Boissonnade, V. N. Vagliente, J. L. Lagrange, *Analytical Mechanics: Translated from the Mécanique analytique, nouvelle édition of 1811*, Springer Netherlands, 1997. doi:10.1007/978-94-015-8903-1.
- [230] D. Bertsekas, *Constrained Optimization and Lagrange Multiplier Methods*, New York Academic Press, 1982. doi:10.1016/b978-0-12-093480-5.50006-4.
- [231] V. Fock, „selfconsistent field“ mit austausch für natrium, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 62 (1930) 795–805. doi:10.1007/bf01330439.

- [232] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. doi:10.1103/PhysRev.136.B864.
- [233] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [234] R. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, new york: Oxford univ (1989). doi:10.1093/oso/9780195092769.001.0001.
- [235] R. G. Parr, W. Yang, Density-functional theory of the electronic structure of molecules, *Annual Review of Physical Chemistry* 46 (1) (1995) 701–728. doi:10.1146/annurev.pc.46.100195.003413.
- [236] P. A. M. Dirac, Note on exchange phenomena in the thomas atom, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26 (1930) 376. doi:10.1017/s0305004100016108.
- [237] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics* 58 (1980) 1200–1211. doi:10.1139/p80-159.
- [238] J. P. Perdew, Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward, *Physica B: Condensed Matter* 172 (1) (1991) 1–6. doi:10.1016/0921-4526(91)90409-8.
- [239] D. C. Langreth, J. P. Perdew, Theory of nonuniform electronic systems. i. analysis of the gradient approximation and a generalization that works, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 5469–5493. doi:10.1103/PhysRevB.21.5469.
- [240] J. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Physical Review B* 33 (1986) 8822–8824. doi:10.1103/physrevb.33.8822.
- [241] J. Tao, J. Perdew, V. Staroverov, G. Scuseria, Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids, *Physical Review Letters* 91 (2003) 146401. doi:10.1103/physrevlett.91.146401.
- [242] F. Bloch, Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 52 (1929) 555–600. doi:10.1007/bf01339455.
- [243] C. Kittel, P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons, 2018.
- [244] J. Slater, Wave functions in a periodic potential, *Physical Review (Series I)* 51 (1937) 846–851. doi:10.1103/physrev.51.846.
- [245] O. K. Andersen, Linear methods in band theory, *Physical Review B* 12 (1975) 3060–3083. doi:10.1103/physrevb.12.3060.
- [246] R. F. W. Bader, Atoms in molecules, *Accounts of Chemical Research* 18 (1985) 9–15. doi:10.1021/ar00109a003.
- [247] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, International Series of Monographs on Chemistry, Oxford University Press, USA, 1994.

- [248] C. F. Matta, R. J. Boyd, *An Introduction to the Quantum Theory of Atoms in Molecules*, John Wiley Sons, Ltd, 2007, Ch. 1, pp. 1–34. doi:10.1002/9783527610709.ch1.
- [249] P. Mori-Sánchez, A. Martín Pendás, V. Luaña, A classification of covalent, ionic, and metallic solids based on the electron density, *Journal of the American Chemical Society* 124 (49) (2002) 14721 – 14723. doi:10.1021/ja027708t.
- [250] L. Pauling, The principles determining the structure of complex ionic crystals, *Journal of the American Chemical Society* 51 (1929) 1010–1026. doi:10.1021/ja01379a006.
- [251] I. Brown, K. R. Poeppelmeier, *Bond Valences, Structure and Bonding*, Springer Berlin, Heidelberg, 2014. doi:10.1007/978-3-642-54968-7.
- [252] I. D. Brown, Recent developments in the methods and applications of the bond valence model, *Chemical Reviews* 109 (2009) 6858–6919. doi:10.1021/cr900053k.
- [253] I. D. Brown, Bond valence parameters, <https://www.iucr.org/resources/data/datasets/bond-valence-parameters>, dostę: 02.07.2023.
- [254] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, L. D. Marks, Wien2k: An apw+lo program for calculating the properties of solids, *The Journal of Chemical Physics* 152 (7) (2020) 074101. doi:10.1063/1.5143061.
- [255] A. O. de-la Roza, E. R. Johnson, V. Luaña, Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids, *Computer Physics Communications* 185 (3) (2014) 1007–1018. doi:10.1016/j.cpc.2013.10.026.
- [256] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Physical Review Letters* 100 (13) (Apr. 2008). doi:10.1103/physrevlett.100.136406.
- [257] P. Levinsky, C. Candolfi, A. Dauscher, B. Lenoir, J. Hejtmánek, Thermoelectric properties of magnesium-doped tetrahedrite $\text{Cu}_{12-x}\text{Mg}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, *Journal of Electronic Materials* 48 (2019) 1926–1931. doi:10.1007/s11664-019-07032-w.
- [258] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A* 32 (5) (1976) 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551.
- [259] D. Cremer, E. Kraka, Chemical bonds without bonding electron density — does the difference electron-density analysis suffice for a description of the chemical bond?, *Angewandte Chemie International Edition in English* 23 (8) (1984) 627–628. doi:10.1002/anie.198406271.
- [260] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving x-h \square f-y systems, *Journal of Chemical Physics* 117 (12) (2002) 5529–5542. doi:10.1063/1.1501133.