



**BAZI ALKALİ TABANLI TAM-HEUSLER
MALZEMELERİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ**

**Yüksek Lisans Tezi
Oğuzhan YAZICI**

**Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL**

2019

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI ALKALİ TABANLI TAM-HEUSLER
MALZEMELERİN TERMoeLEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ**

Oğuzhan YAZICI

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

TEKİRDAĞ-2019

Doç. Dr. Tanju GÜREL danışmanlığında, Oğuzhan YAZICI tarafından hazırlanan “BAZI ALKALİ TABANLI TAM-HEUSLER MALZEMELERİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ” isimli bu çalışma aşığıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliğı ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Hakan YETİŞ

İmza:

Üye:

Prof. Dr. Cihan PARLAK

İmza:

Üye:

Doç. Dr. Tanju GÜREL

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
BAZI ALKALİ TABANLI TAM-HEUSLER
MALZEMELERİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ

Oğuzhan YAZICI

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

Küresel enerji kullanımının verimliliğini artırmak için olası yollar arasında, termoelektrik önemli bir seçenektir. Dahili bir sıcaklık gradyanını gerilime dönüştüren termoelektrik malzemeler, soğutmada ve atık ısıdan güç üretme uygulamalarında kullanılır. Termoelektrik malzemelerin performansı, yüksek bir Seebeck katsayısı (S), yüksek elektriksel iletkenlik (σ) ve düşük termal iletkenliği (κ) gerektiren termoelektrik değer (ZT) ile karakterize edilir. Tam-Heusler (X_2YZ) malzemeleri düşük maliyetli elemanlardan türetilmeleri, mekanik güvenilirlik ve çalışma koşullarında ısı kararlılıklarından dolayı atık ısı termoelektrik uygulamaları için özellikle ilgi çekicidir. Tam-Heusler malzemelerin bu gibi özelliklerinden dolayı, bu çalışmada Li_2NaSb , Li_2NaBi , K_2CsSb ve K_2CsBi Tam-Heusler bileşiklerinin, Seebeck katsayıları, güç faktörleri, elektriksel iletkenlik, elektronik ve örgü termal iletkenlik gibi özellikleri hesaplanmış ve bu malzemelerin termoelektrik performansı incelenmiştir. Yaptığımız hesaplarda Yoğunluk fonksiyonel kuramı kapsamında düzlem dalga ve sanal-potansiyeller kullanılmış olup, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanılmıştır. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı'ndaki değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli için ise Perdew, Burke ve Ernzerhof'un birlikte geliştirdikleri form kullanılmıştır. Termoelektrik katsayılar ise sabit gevşeme zamanı yaklaşımı altında yarı-klasik Boltzmann taşıyım denklemi çözülerek hesaplanmıştır. Çalışılan malzemeler içerisinde p-tipi K_2CsSb 'nin yüksek Seebeck katsayısına ve düşük örgü termal iletkenliğe sahip olduğu bulunmuş ve 600 K'den büyük sıcaklıklarda ZT değerinin 2'den büyük olduğu öngörülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Ab initio hesaplamalar, tam-heusler malzemeler, yoğunluk fonksiyonel kuramı, termoelektrik özellikler

ABSTRACT

MSc. Thesis

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF SOME ALKALINE BASED FULL-HEUSLER MATERIALS FROM FIRST-PRINCIPLES

Oğuzhan YAZICI

Tekirdağ Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Tanju GÜREL

Among the possible ways to increase the efficiency of global energy use, thermoelectric is an important option. Thermoelectric materials that convert an internal temperature gradient to voltage are used in cooling and waste heat power generation applications. The performance of thermoelectric materials is characterized by a high Seebeck coefficient (S), high electrical conductivity (σ) and a thermoelectric value (ZT) requiring low thermal conductivity (κ). Full-Heusler (X_2YZ) materials are particularly interesting for waste heat thermoelectric applications due to their deriving from low-cost elements, mechanical reliability and thermal stability under operating conditions. In this study, properties of Li_2NaSb , Li_2NaBi , K_2CsSb and K_2CsBi Full-Heusler compounds such as Seebeck coefficients, power factors, electrical conductivity, electronic and lattice thermal conductivity were calculated and the thermoelectric performance of these materials were investigated. Plane waves and pseudo-potentials are used within the scope of density functional theory and generalized gradient approach is used for exchange-correlation energy. In the generalized gradient approach, the form developed by Perdew, Burke, and Ernzerhof was used for the exchange-correlation functional. Thermoelectric coefficients were calculated by solving the semi-classical Boltzmann transport equation under the constant relaxation time approach. It has been found that p-type K_2CsSb has high Seebeck coefficient and low lattice thermal conductivity in the materials studied and it is assumed that ZT value is greater than 2 at temperatures greater than 600 K.

Keywords: Ab initio calculations, full-heusler, density functional theory, thermoelectric properties

2019, 92 Pages

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR.....	v
SEMBOLLER	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
2. TERMOELEKTRİK ETKİ VE TERMAL TAŞINIM	5
2.1 Termoelektrik Etki	6
2.1.1 Seebeck Etkisi.....	6
2.1.2 Peltier Etkisi.....	8
2.1.3 Thomson Etkisi	8
2.1.4 Termal İletkenlik	9
2.2 Termoelektrik Fayda	10
2.3 Elektronlar için Boltzmann Taşınım Denklemi	12
2.4 Fononlar için Boltzmann Taşınım Denklemi	16
2.5 Elektronik Boltzmann Taşınım Denklemi Hesaplamaları	18
3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL KURAMI (YFK)	20
3.1 Schrödinger Denklemi	20
3.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	21
3.3 Çok Cisim Problemi.....	23
3.4 Hohenberg-Kohn Teoremleri	24
3.5 Kohn-Sham Denklemleri	28
3.6 Değiş Tokuş Korelasyon Fonksiyonu	30
3.7 Düzlem Dalga Metodu.....	31
3.8 Sanal Potansiyel.....	32
3.9 Fononlar	35
3.9.1 Donmuş Fononlar.....	36
3.9.2 Hellmann-Feynmann Kuramı	37
3.9.3 Doğrusal Tepki.....	38
3.10 Spin-Yörünge Etkisi	39
4. LİTERATÜR ÖZETİ	41
4.1 Deneysel Çalışmalar	41
4.2 Kuramsal Çalışmalar.....	42
5. HESAPLAMA AYRINTILARI.....	44

6. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
6.1 Kristal yapı.....	46
6.2 Örgü Parametreleri.....	46
6.3 Elektronik Özellikler.....	48
6.3.1 Elektronik Bant Yapıları	48
6.3.2 Toplam ve Kısmi Durum Yoğunlukları.....	51
6.3.3 Fononlar ve Fonon Durum Yoğunlukları	55
6.4 Dielektrik Sabitleri ve Born Etkin Yükleri	57
6.4.1 Kimyasal Potansiyele Karşı Seebeck Katsayıları	57
6.4.2 Kimyasal Potansiyele Karşı Elektriksel İletkenlik	58
6.4.3 Kimyasal Potansiyele Karşı Güç Faktörü	59
6.4.4 Kimyasal Potansiyele Karşı Elektriksel Termal İletkenlik	60
6.4.5 Taşıyıcı Konsantrasyonlarına Karşı Seebeck Katsayıları	61
6.4.6 Taşıyıcı Konsantrasyonlarına Karşı Elektriksel İletkenlik.....	62
6.4.7 Taşıyıcı Konsantrasyonlarına Karşı Güç faktörleri.....	62
6.4.8 Taşıyıcı Konsantrasyonlarına Karşı Elektronik Termal İletkenlik.....	65
6.4.9 Fayda Faktörü (ZT) Öngörülleri	65
7. SONUÇ	70
KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ	79

KISALTMALAR

UEG	: Uluslararası Enerji Görünümü
YFK	: Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı
YH	: Yarı-Heusler
TH	: Tam-Heusler
YFPK	: Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Kuramı
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
PBE	: Perdew-Burke ve Ernzerhof
PP	: Pseudo-Potansiyel
YYY	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGY	: Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı
AKS	: Atomlararası Kuvvet Sabiti
HKT	: Hohenberg-Kohn Teoremi
DOS	: Toplam Durum Yoğunluğu
SOE	: Spin-Orbit Etkileşmesi
K-S	: Kohn-Sham
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
XIK	: X Işını Kırınımı
DDY	: Düzlem Dalga Yöntemi
VASP	: Vienna Ab initio Simulation Package
KTA	: Kendinden Tutarlı Alan
KTOA	: Kendinden Tutarlı Olmayan Alan

SEMBOLLER

S	: Seebeck Katsayısı
κ	: Termal İletkenlik
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
σ	: Elektriksel İletkenlik
ZT	: Fayda Faktörü
κ_e	: Elektronik Termal İletkenlik
κ_l	: Örgü Termal İletkenlik
ΔT	: Sıcaklık Farkı
ρ	: Elektriksel Direnç
τ_e	: Elektron Saçılma Zamanı
T_h	: Sıcak Taraf Sıcaklığı
T_c	: Soğuk Taraf Sıcaklığı
Π	: Birim Akım veya Alan Başına Evrilen Isı
L_0	: Lorenz Katsayısı
I_0	: Denge Fonon Yoğunluğu
B	: Hacim Modülü
B'	: Hacim Modülünün Basınç Türevi
H_e	: Elektronik Hamiltonyen
E_0	: Taban Durum Enerjisi
Ψ	: Taban Durum Dalga Fonksiyonu
E_{xc}	: Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi
χ_k^{OPW}	: Ortogonal Düzlem-Dalga Temeli
Z_j	: Nükleer Yük
V_0	: Denge Hacmi
E_0	: Denge Hacmindeki Toplam Enerji

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 6.1: Yüzey Merkezli Kübik Yapının Birim Hücre Vektörleri (a örgü sabitidir.)	46
Çizelge 6.2: Wyckoff Konumları	46
Çizelge 6.3: Taban Vektörleri (İndirgenmiş Koordinatlar)	47
Çizelge 6.4: Taban Vektörleri (Kartezyen Koordinatlar)	47
Çizelge 6.5: Hesaplanan denge örgü parametrelerinin var olan deneysel ölçümler ve diğer hesaplamalarla karşılaştırılması. a örgü parametresi, B Hacim modülü, B' Hacim modülü basınç türevidir. SOE spin-orbit etkilemesidir.	49
Çizelge 6.6: Dielektrik sabitleri ve Born etkin yükleri	57

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Termoelektriğin keşfinde Thomas Seebeck tarafından kullanılan orijinal aparatın bir örneği	5
Şekil 2.2	: A ve B'nin farklı malzemeler olduğu ısı çift şeması	7
Şekil 6.1	: Hacim modülü.....	48
Şekil 6.2	: Elektronik bant yapıları	50
Şekil 6.3	: Toplam durum yoğunlukları	52
Şekil 6.4	: Li_2NaSb bileşiğinin s,p,d kısmi durum yoğunlukları	53
Şekil 6.5	: Li_2NaBi bileşiğinin s, p ve d seviyelerinin kısmi durum yoğunlukları	53
Şekil 6.6	: K_2CsSb bileşiğinin s, p ve d seviyelerinin kısmi durum yoğunlukları	54
Şekil 6.7	: K_2CsBi bileşiğinin s, p ve d seviyelerinin kısmi durum yoğunlukları	54
Şekil 6.8	: Fonon dağılım eğrileri	56
Şekil 6.9	: Fonon durum yoğunlukları	56
Şekil 6.10	: Kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayıları	58
Şekil 6.11	: Kimyasal potansiyele karşı elektriksel iletkenlik	59
Şekil 6.12	: Kimyasal potansiyele karşı güç faktörü.....	60
Şekil 6.13	: Kimyasal potansiyele karşı elektriksel termal iletkenlik	61
Şekil 6.14	: n-tip ve p-tip taşıyıcı konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak Seebeck katsayıları.....	63
Şekil 6.15	: n-tip ve p-tip taşıyıcı konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak elektriksel iletkenlikler.....	64
Şekil 6.16	: n-tip ve p-tip taşıyıcı konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak güç faktörleri.....	66
Şekil 6.17	: n-tip ve p-tip taşıyıcı konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak elektronik termal iletkenlik	67
Şekil 6.18	: Örgü Termal İletkenlik.....	69
Şekil 6.19	: Termal İletkenlik.....	69

ÖNSÖZ

Öncelikle, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi’deki tez danışmanım Doç. Dr. Tanju GÜREL hocama teşekkür etmek istiyorum. Ne zaman bir sorunla karşılaşsam, araştırmam ya da yazımla ilgili bir sorunum olsa kapısı bana açıktı. Sürekli olarak bu tez çalışmasında beni motive etti ve beni doğru yöne yönlendirdi. Ayrıca bu tezde bize değerli bilgilerini paylaşan Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM hocama da teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, çalışma yıllarım boyunca, bu tezin araştırılması ve yazılması sırasında bana sürekli destek olan aileme sonsuz teşekkür ederim. Bu başarı onlarsız mümkün olmazdı...

Mart 2019

Oğuzhan YAZICI

1. GİRİŞ

Günümüzde artan nüfus, teknolojinin gelişmesi ve küresel ekonominin büyümesi her geçen gün enerji ihtiyacının artmasına neden olmaktadır. Ayrıca artan bu enerji ihtiyacıyla beraber küresel iklim değişikliği ve buna bağlı olarak sosyal sorunlar ortaya çıkmaktadır. Buna rağmen hala enerji üretiminin büyük bir kısmı küresel ısınmanın başlıca sebebi olarak bilinen ve sera gazı salınımında da en büyük etkiye sahip olan fosil yakıtlardan oluşmaktadır. Uluslararası Enerji Görünümü 2010'a (IEO2010) göre dünyada enerji tüketiminin 2035 yılına kadar % 49 oranında artması beklenmektedir (Ebel ve ark. 1996). Buna bağlı olarak, enerji tüketimi ve karbon emisyon oranları hızla yükseleceği için petrol, kömür ve doğalgaz gibi temel enerji kaynaklarının tükeneceği öngörülmektedir. Klasik enerji dönüşümünde en büyük sorunlarından biri ise ısı kaybından kaynaklanan enerji kaybıdır. Atık ısıya özel bir örnek, araçlarda yaygın olarak kullanılan içten yanmalı motorlardır. Bu tip motorlarda yakıt yakma enerjisinin sadece %30'u motora güç sağlanması için etkin bir şekilde kullanılır, kalan %70'lik kısım ise soğutma sistemine ve egzozdan dışarı verilen ısı enerjisine gider (Meisner 2010). Fosil yakıt enerjilerinin kullanımında ortaya çıkan bu gibi büyük kayıplar araştırmacıları yenilenebilir, çevre dostu ve ucuz enerji kaynaklarına yönlendirmiştir. Atık ısıyı termoelektrik etki yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürmek veya sisteme tekrar geri kazandırmak mümkündür. Bu gibi nedenler termoelektrik malzemelere duyulan ilgiyi arttırmıştır. Bulunacak yeni termoelektrik malzemeler, yüksek verimli termoelektrik sistemlerin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

Termoelektrik cihazlar, ısı enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesi için kullanılır ve bunun tersi de geçerlidir. Termoelektrik cihazlar esas olarak elektronların elektrik yükü ve enerji taşınmasıyla oluşan ısı ve elektrik enerjisi dönüşümü ile oluşan termik motorlardır. Bu, termal enerjiyi mekanik enerjiye dönüştürmek için çalışma sıvısı olarak gaz veya sıvı kullanan geleneksel termik motorlardan farklıdır. Elektronların taşınması, bir termoelektrik cihazın herhangi bir

parçasının mekanik bir hareketini içermediği gibi küçük boyutlara ve kütleye sahip olmaları, oldukça sağlam ve güvenilir olmaları, hassas sıcaklık kontrolü sağlamaları, çevre dostu olmaları ve elektronik devrelerle entegre edilebilmeleri gibi çeşitli avantajlara sahip olduğundan uzun süreli uygulamalarda oldukça çalışır durumda ve güvenilirdir.

Bir malzemenin termoelektrik verimi onun ZT değerine bağlıdır. Termoelektrik verim ZT ise malzemenin termal ve elektronik özelliklerine bağlıdır. Teorik olarak ispatlanmış bir ZT üst sınırı yoktur. Ancak malzemenin ZT değerinin $ZT \approx 1$ olması bu malzemenin umut verici malzeme olduğu anlamına gelebilir (Chen ve ark. 2012).

ZT'nin çeşitli değişkenlere olan bağımlılığı aşağıdaki gibidir;

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1.1)$$

ZT'nin birimi ise K^{-1} 'dir. K Kelvin'dir.

T: Ortalama sıcaklık. Birimi K'dir.

S: Seebeck katsayısıdır. Birimi V/K'dir

σ : Elektriksel iletkenlik. Birimi $1/(\Omega.m)$ 'dir.

κ : Termal iletkenlik. Birimi W/(m.K)'dir

İyi bir termoelektrik cihaz, uçları arasındaki sıcaklık farkını korumak için düşük termal iletkenliğe sahip olmalıdır. Bu doğrultuda amaç her zaman ZT'yi maksimuma çıkarmak ve termoelektrik cihazların verimliliğini arttırmaktır. Maksimum ZT değeri elde edebilmek için yüksek Seebeck katsayısı, yüksek elektrik iletkenliği ve düşük ısı iletkenliği gereklidir. Artan Seebeck katsayısı birim sıcaklık farkı başına voltaj çıkışını artırır, artan elektrik iletkenliği ise ısı iletiminin azaltılmasını sağlar. Diğer mevcut enerji üretim ve dönüşüm teknolojileri ile rekabet edebilecek termoelektrik cihazlar üretilmesi için ZT değerinin 3 civarında olması gerekir (Radisky ve ark. 2004).

Tüm bunlarla beraber daha yüksek verim, daha ucuz malzemeler, daha iyi mekanik özelliklere sahip yeni termoelektrik malzemelerin ve birden fazla malzemenin bileşiminden ortaya çıkan daha karmaşık yapıların keşfedilmesi için yeni araştırmalar yapma ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bu gibi ihtiyaçlardan dolayı, birçok farklı tipte

bileşiği hızlı bir şekilde incelemek için bazı kuramsal yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en etkilişi bizim de kullandığımız ve son 30 yılda muazzam bir ivme kazanan hesaplama yöntemi Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı'dır (Jones 2015, Capelle K. 2006, Burke 2012). Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı (YFK), elektronik yapıları ve malzemelerin fiziksel özelliklerini doğru tahmin etmek için yaygın olarak kullanılan bir hesaplama modelleme yöntemidir.

Tam-Heusler bileşikleri 1903'te Cu_2MnAl 'in manyetik element içermemesine rağmen ferromanyetik olduğunu keşfeden Friedrich Heusler tarafından ortaya çıkarıldı (Heusler 1904). Bu keşif, Yarı-Heusler (YH) ve Tam-Heusler (TH) bileşikleri dahil olmak üzere çok sayıda büyük yapısal malzeme sınıfının bulunmasına yol açtı. Tam-Heusler yapılar X_2MnY en genel formülüyle Mn içeren ve $\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pd}$, $\text{Y} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Sn}, \text{In}, \text{Sb}$ tanımlanan üçlü, manyetik, intermetalik bileşiklerdir. Bu özelliklere sahip bileşikler, manyetik tünel bağlantıları dahil olmak üzere geniş bir uygulama yelpazesine sahip özellikler sergiler. Bu yapılar, manyetik tünel bağlantıları (Tsunegi ve ark. 2008), topolojik yalıtkanlar (Chadov ve ark. 2010a), üstüniletkenlik (Tafti ve ark. 2013), manyetokalorikler (Planes ve ark. 2009) ve termoelektrikler (Chen ve Ren 2013) dahil olmak üzere geniş bir uygulama yelpazesi sunar.

Slater ve Pauling (Galanakis ve ark. 2002b) tarafından ortaya konan kuralın genelleştirilmesini sağlayan Tam-Heusler bileşiklerini tanımlamak için "Slater-Pauling fazı" terimini kullanılır. Bu, bileşiklerin atom başına üç elektrona sahip olma eğiliminde olduğunu belirtir (Kirillova ve ark. 1995, Carey ve ark. 2000, Sakurada ve Shutoh 2005). Tam-Heusler bileşiğinin toplam valans elektron sayısı 24 olduğu zaman bileşik tam bir kabuğa sahip olur ve yarı iletken olması beklenir (Galanakis ve ark. 2002c). Tam-Heusler malzemeler bu davranışı sergilemek için, düşük elektrik direncine sahip elementler ile birleşir ve yüksek Seebeck katsayısı istenen seviyeye gelir ve bu durum termoelektrik uygulamalar için önemlidir. Tam-Heusler malzemeler dizayn edilip yeni yarı-iletkenler üretilerek yenilenebilir enerji alanında da kullanılabilir. Örneğin güneş pillerinde veya ısıyı elektrige dönüştürmek için termoelektrik uygulamalarda kullanılır (Chadov ve ark. 2010b).

Biz de bu çalışmamızda Li_2NaSb , Li_2NaBi , K_2CsSb ve K_2CsBi tam-Heusler malzemelerini inceledik. Li_2NaSb ve K_2CsSb , geçiş elemanları içermeyen ve daha az dikkat çeken bir başka potansiyel yarı iletken Tam-Heusler sistemini

örneklemektedir (He ve ark. 2016). Lityum bazlı alaşımlar, lityum iyon pillerde elektrot olarak kullanılmak üzere daha iyi performansa sahip malzemeler üretmek için artan araştırmalarla birlikte daha fazla dikkat çekmektedir. Buna rağmen şimdiye kadar, Leonova ve ark. (2001) tarafından sentezlenen, Li_2NaSb bileşiğinin elektronik ve elastik özellikleri ile ilgili veri eksikliği bulunmaktadır.

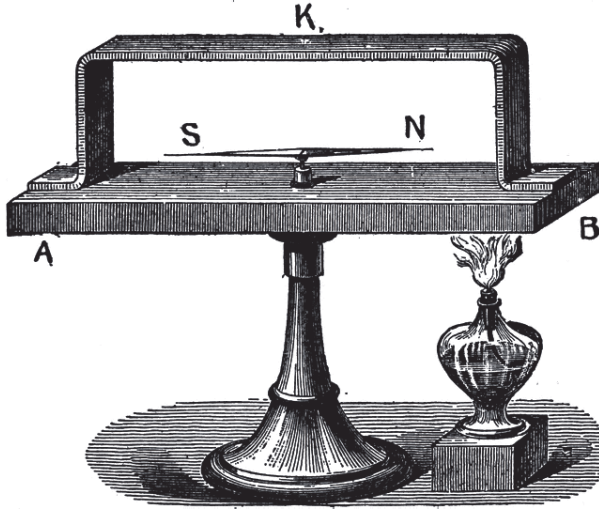
K_2CsSb mükemmel foto katot malzemeleri olarak bilinir (Xing ve ark. 2017). Ultraviyole ışık tespiti için yüksek kuantum verimine sahip K_2CsSb 'ye dayanan yeni bir bialkali foto katodun uygulanması, düşük bir elektron afinitesi ve nispeten büyük bir bant boşluğunu göstermektedir (Ettema ve de Groot 2002). Bu, düşük elektron afinitesi ve dolayısıyla hazır oksidasyon gerektirdiği için hava duyarlılığı ile korelasyon gösteren bir özelliktir (Xing ve ark. 2017).

Çalışmamızda seçilen tam-Heusler malzemelerin yapısal, örgü dinamiksel, elektronik ve termoelektrik özellikleri temel ilkeler ile incelenmiştir. Elde edilen veriler mevcut deney ve diğer hesaplamalar ile karşılaştırılmış, malzemelerin termoelektrik performansı bazı yaklaşımlarla öngörülmeye çalışılmıştır.

Tezin bundan sonraki kısmı şu şekilde organize edilmiştir. Bölüm 2'de termoelektrik etki ve termal taşınım hakkında genel bilgiler verilmiş olup Bölüm 3'de Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı ve faydalandığımız teoremler, Bölüm 4'te literatürde yapılan deneysel ve kuramsal çalışmaların özetleri, Bölüm 5'te kullandığımız hesapların ayrıntıları, Bölüm 6'da yaptığımız çalışmalar sonucu ortaya çıkan bulgular ve bu bulguların tartışmaları, Bölüm 7'de ise bu bulguların sonuçları verilmiştir.

2. TERMoeLEKTRİK ETKİ VE TERMAL TAŞINIM

Termoelektrik, sıcaklık farklılıklarının elektrik enerjisine doğrudan dönüşümü ve bunun tersine olan dönüşümü inceleyen bilim dalıdır. Termoelektrik ilk olarak 1821’de Alman fizikçi Thomas Johann Seebeck tarafından gözlemlenmiştir (Seebeck 1821). Thomas Johann Seebeck, iki farklı metali uçlarından birbirine temas ettirerek bir devre kurmuş ve bu devreyi herhangi bir uç tarafından ısıtmıştır. Verilen ısı etkisiyle sistemdeki mıknatısın hareketlendiğini fark etmiştir. Yani ısının etkisiyle bir elektrik akımı üretmiş, üretilen elektrik akımı da bir manyetik alana neden olarak mıknatısı hareket ettirmiştir.



Şekil 2.1 : Termoelektriğin keşfinde Thomas Seebeck tarafından kullanılan orijinal aparatın bir örneği

Termoelektrikte, ısı ve elektriğin birbirine dönüşümde 3 farklı etki vardır. Bunlar; Seebeck, Peltier ve Thomson etkileridir. Dönüşüm, bir elektriksel alan ve dolayısıyla bir elektrik akımı üreten bir termal gradyen nedeniyle katı maddenin bir bölgesinden diğer bölgesine göç eden, elektronlar tarafından gerçekleştirilir.

2.1 Termoelektrik Etki

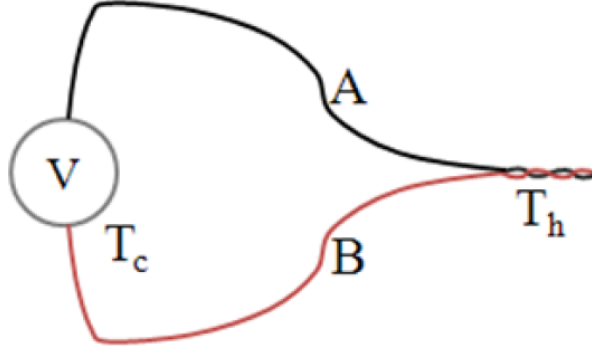
Termoelektrik etki, Seebeck etkisi olarak adlandırılan bir sıcaklık gradyeni nedeniyle malzemede bir elektrik alanının oluşturulmasıdır. Katı bir malzemede elektronlar, elektrik yükünün taşıyıcıları, aynı zamanda ısı ve entropi taşıyıcılarıdır. Elektronların taşınmasına bağlı olarak elektriksel ve termal olayların birleştirilmesi, termoelektrik etkilere neden olur (Bulusu ve Walker 2008, Nashed 1976). Termoelektrik etkinin temel prensibi, n-tipi malzemede sıcak bölgedeki elektronların veya p-tipi malzemede hollerin, sıcak taraftan soğuk tarafa doğru hareket etmesidir. Böylece, soğuk taraftaki yük taşıyıcıların yoğunluğu, sıcak tarafta olduğundan daha yüksek olacaktır. Sonuç olarak sıcaklık farkı ile orantılı olarak, sıcak taraf ve soğuk taraf arasındaki sıcaklık farkı bir voltaj farkı üretecektir. Elektrik akımını içinden geçirerek bir malzemede sıcaklık gradyanının oluşturulması ise Peltier etkisi olarak adlandırılır. Her ne kadar bu etkiler 19. yüzyılda keşfedilmiş olsa da, bu etkilerin uygulamalarının termoelektrik enerji üretiminde ve soğutmada makul verimlilikte gerçekleştirilmesi uzun yıllar almıştır. Termoelektrik dalında yapılan en yaygın araştırmalar, termoelektrik malzemelerin atık ısıyı elektriğe dönüştürmesi ve fotovoltiklerden üretilen ısıdan ek elektrik üretmek gibi yenilenebilir enerji üretme çabalarıdır.

Termoelektrik etkiler, üç ayrı tanımlanmış etkiye işaret eder. Bunlar Seebeck etkisi, Peltier etkisi ve Thomson etkisidir.

2.1.1 Seebeck Etkisi

Seebeck etkisi ilk kez 1821 yılında Thomas Johann Seebeck'in iki farklı metalden yapılmış bir devrenin farklı sıcaklıklarda tutulduğunda bir mıknatısın iğnesini saptırdığını bulduğunda keşfedildi (Seebeck 1821). Seebeck, manyetik alanın doğrudan sıcaklık gradyeni ile yaratıldığına ve bu etkinin Dünya'nın manyetik kutuplarını açıklayabileceğine inanıyordu (Seebeck 1821). Daha sonra bu manyetik alanın, devrenin içinden akan bir elektrik akımı tarafından yaratıldığı keşfedildi. Seebeck'in etkisinin yanlış yorumlanmasına rağmen, iki farklı malzemenin

bağlantılarındaki sıcaklık gradyeninin bir elektrik akımının oluşmasına neden olduğu keşfinden dolayı bu keşif ona ithaf edilir (Kasap 2001, Zheng 2011).



Şekil 2.2 : A ve B'nin farklı malzemeler olduğu ısı çift şeması

Seebeck etkisi, birbirine bağlanmış ve birbirine benzemeyen iki malzemeden oluşan ısı çiftinin temelidir. Bir ısı çiftinin çalışması için iki kablo ve voltaj farkının ölçülebileceği bir devre oluşturulur. Şekil 2.2'de, iki farklı malzeme (A ve B) arasında sıcaklık farkı oluşturularak (T_h, T_c) iki uçta bir potansiyel fark oluşur. Oluşan bu potansiyel farkın sıcaklık farkına oranına Seebeck etkisi denir. Bu ölçülen voltaj ve Seebeck katsayısı olarak bilinen denklem 2.2 ile aşağıdaki birleşimleri kullanarak iki bağlantının sıcaklıklarını hesaplamak mümkündür;

$$V = S(T_h - T_c) \quad (2.1)$$

Burada V , iki farklı malzemenin devresi boyunca ölçülen voltajdır, S Seebeck katsayısıdır, T_h , sıcak taraf sıcaklığıdır ve T_c , soğuk taraf sıcaklığıdır. Seebeck katsayısı ise;

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.2)$$

şeklindedir. Burada, ΔV potansiyeldeki değişim ve ΔT sıcaklık farkıdır (Seebeck 1821). Seebeck katsayısı, malzemelerin baskın yük taşıyıcısına bağlı olarak pozitif veya negatif olabilir. Pozitif bir Seebeck katsayısı, ana taşıyıcıların boşluklar olduğunu gösterirken, negatif olan elektronların birincil taşıyıcı olduğunu gösterir.

2.1.2 Peltier Etkisi

Peltier etkisi, aynı sıcaklıkta tutulan iletkenlerden akan bir elektrik akımının neden olduğu ısı akışını tanımlar. 1834 yılında, Seebeck etkisinin keşfinden yaklaşık 13 yıl sonra, Jean Peltier, iki farklı iletken arasındaki eklemden geçen bir elektrik akımının, akımın yönüne bağlı olarak bir ısıtma veya soğutma etkisi ürettiğini keşfetti (Tritt 2002). Peltier etkisindeki malzemeden akan akım, malzemenin bir ucunda ısıyı emecek ve diğer ucunda ise ısı üretecektir. Akım akış yönü, ısıya emilip emilmediğini belirler. Bu olay şimdilerde Peltier Etkisi olarak bilinmektedir.

Isı akım yoğunluğunu($\dot{Q}$), şarj akım yoğunluğuna($\vec{J}$) bölerek Peltier katsayısı şöyle yazılabilir;

$$\frac{\dot{Q}}{\vec{J}} = \frac{\Pi \sigma \nabla V}{\sigma \nabla V} = \Pi \quad (2.3)$$

Burada, Π birim akım başına, birim alan başına veya bir akımdan üretilen ısıtma veya soğutma büyüklüğüne göre evrilen ısıyı temsil eder. Soğurulan veya üretilen ısı Joule etkisinden, üretilen ısıya bağlı olduğu Peltier etkisindeki malzemeye uygulanan akımla orantılıdır (Tritt 2002). Akımı tersine çevirmek, ısıtma (soğutma) ile soğutma (ısıtma) arasındaki Peltier etkisini tersine çevirir. Seebeck ve Peltier etkilerini inceleyen deneyler, Lars Onsager'ın kimyada 1968 Nobel ödülünü kazandığı Onsager simetri teoremi tarafından tahmin edilen α ve Π arasındaki $\Pi = \alpha T$ ilişkisi doğrudan test edebilir.

2.1.3 Thomson Etkisi

1856'da William Thomson (Lord Kelvin), Seebeck etkisi ve Peltier etkisini, sıcaklık gradyeni ile akım taşıyan bir iletkenin ısınmasını veya soğumasını tanımlayan termodinamik teorileri kullanarak analiz etmiştir. Thomson, Peltier etkisinin Seebeck etkisinin tersi olduğunu ve bu katsayıların Kelvin ile termodinamik olarak ilişkili olduğunu belirtmiştir;

$$\Pi = ST \quad (2.4)$$

Burada T Kelvin sıcaklığıdır. Thomson etkisi, bir termoelektrik malzemenin hem sıcaklık gradyeni, hem de bir akımın varlığında, ısıyı üreteceği veya emeyeceği anlamına gelmesidir. Thomson etkisinin, Seebeck ve Peltier etkilerinden daha fazla gözlemlenmesi veya ölçülmesi daha zordur. Ayrıca, pratik uygulamalarda Thomson etkisini kullanmanın belirgin bir avantajı da yoktur. Bununla birlikte, Thomson etkisi, termoelektrik etkinin temel araştırmasında çok önemlidir. Peltier ve Seebeck katsayıları, malzeme çiftleri için kolayca belirlenebilirken, tek bir materyal için Seebeck veya Peltier katsayılarının mutlak değerlerinin belirlenmesi zor olmaktadır. Aslında, Thomson etkisi, tek tek materyallerde gözlemlenebilen tek termoelektrik etkidir. Thomson katsayısı, μ , doğrudan Seebeck katsayısı ile ilgilidir ve Seebeck katsayısının sıcaklıkla nasıl değiştiğini açıklar. Bu nedenle, Thomson katsayısı, tüm termoelektrik materyaller için Seebeck katsayısının mutlak bir ölçeğinin oluşturulabileceği bir yöntem belirler.

Thomson ayrıca, malzeme boyunca bir sıcaklık gradyeni muhafaza edildiği sürece akım malzemedan geçeceği için tek bir malzemenin farklı bölümlerinde ısıtma veya soğutmanın gerçekleştiğini de gözlemledi. Bu da Thomson etkisini Peltier etkisinin sürekli bir versiyonu olarak düşünmemize neden olmuştur.

2.1.4 Termal İletkenlik

Termal iletim, hem yük taşıyıcıları hem de fonon titreşimleri tarafından gerçekleştirilir. Termal iletkenlik hem elektronik termal iletkenlik κ_e hem de örgü termal iletkenlik κ_l katkıları içerir;

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \quad (2.5)$$

Elektronik termal iletkenlik, κ_e elektronlar ve boşluklar ile ısı transferinden kaynaklanır ve Wiedemann-Franz kanunu aracılığıyla elektriksel iletkenlik σ ile ilgilidir (Pichanusakorn ve Bandaru 2010, Snyder ve Toberer 2008);

$$\kappa_e = L_0 \sigma T = L_0 n e \mu T \quad (2.6)$$

Burada L_0 Lorenz katsayısıdır. Lorenz katsayısı, vakumda serbest elektronlar için ve elektronların sadece elastik çarpışmalara maruz kaldığı katılar için $2.4 \times 10^{-8} \text{J}^2$

$K^{-2}C^{-2}$ 'dir. Taşıyıcı konsantrasyonundaki bir artış, elektriksel iletkenliğin yanı sıra elektronik termal iletkenliğin artmasına neden olur. Öte yandan, örgü termal iletkenliği κ_l , fononun ısı transferinden kaynaklanır ve özgül ısı C_p 'nin ürünü olarak ifade edilebilir, fonon hızı v_ϕ ve fonon için ortalama serbest yol ise λ_ϕ 'dir (Pichanusakorn ve Bandaru 2010, Snyder ve Toberer 2008);

$$\kappa_l = \frac{1}{2}C_p v_\phi \lambda_\phi \quad (2.7)$$

Bu denklem, çok çeşitli frekans ve ortalama serbest yolun yanı sıra farklı saçılma mekanizmalarına sahip bir fonon spektrumu hesaplaması gerektiğinden çözülmesi oldukça karmaşıktır (Snyder ve Toberer 2008). Taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça, κ_e κ_l 'yi aşacak ve κ 'nın baskın bileşeni haline gelecektir.

2.2 Termoelektrik Fayda

Fayda faktörü (liyakat figürü) kavramı ilk olarak 1911 yılında Altenkirch tarafından termoelektrik dönüşümün en iyi koşullarının tahmin edilmesine yardımcı olmak için tanıtılmıştır (Altenkirch 1911). Termoelektrik cihazlar, Seebeck ve Peltier efektlerini kullanarak ısıyı elektriğe dönüştürebilir veya ısıyı soğutup taşıyabilir. Bu işlemin verimliliği tipik olarak bu tür cihazların güç yoğunluğunun faydasını (Dames 2016) ve maliyetini belirler (Baranowski ve ark. 2014). Termoelektrik malzemelerin verimliliğini artırmak veya tamamen yeni materyalleri keşfetmek için çok çaba harcanmaktadır (Snyder ve Toberer 2008). Bir termoelektrik malzemenin maksimum verimliliği, (ister güç ister soğutma olsun), termoelektrik malzeme figürü ZT tarafından belirlenir;

$$ZT = \frac{S^2}{\rho \kappa} T \quad (2.8)$$

Burada S Seebeck katsayısı, ρ elektriksel direnç, κ termal iletkenlik ve T , söz konusu noktada malzemenin mutlak sıcaklığıdır. $ZT(T)$ değeri genel olarak, malzeme özelliklerinden $S(T)$, $\rho(T)$ ve $\kappa(T)$ ile türetilen, sıcaklığa bağlı bir materyal özellikleridir. Bununla birlikte, verimli bir termoelektrik cihaz, $\Delta T = T_h - T_c$ değerini sağlayan sonlu bir sıcaklık farkı boyunca çalışmalıdır, böylece bu malzeme özellikleri sıcak uçtan soğuk uca doğru değişecektir. Bir termoelektrik üretim cihazının

maksimum verimi η , aynı zamanda, geleneksel olarak termoelektrik cihaz değeri ZT ile karakterize edilir;

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \frac{\sqrt{1+ZT} - 1}{\sqrt{1+ZT} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (2.9)$$

Termoelektrik malzemelerin verimi dönüştürme yetenekleri belirlenirken, maksimum verim değeri Carnot verimi ile belirlenir $\frac{\Delta T}{T_h}$. Bununla birlikte, malzemenin özelliklerine, ZT 'ye, T_h ve T_c 'ye bağlı olan azalan verim ile de ilgilidir. Denklem 2.9 tipik olarak, termoelektrik malzeme özelliklerinin S , ρ ve κ sıcaklığa göre sabit olduğu varsayılarak türetilir. ZT 'yi n-bacağı ve p-bacağının sıcaklığa bağlı malzeme özelliklerinin ortalaması olarak tanımlamaya yönelik birçok girişimde bulunulmuştur (Flage-Larsen ve Martin Lovvik 2016). T_h ve T_c arasındaki termoelektrik özelliklerde küçük farklılıklar için, ortalamalar benzer olacaktır ancak uyumsuz termoelektrik segmentler için oldukça farklı olacaktır (Snyder 2004). Tüm önerilen ortalama yöntemler, termoelektrik özelliklerin belirli bir sıcaklık bağımlılığına sahip oldukları ve termoelektrik uyumluluğun etkilerini göz ardı ettiklerin için yanlış tahminlerdir (Flage-Larsen ve Martin Lovvik 2016).

Neyse ki, termoelektrik malzeme özelliklerinden ZT için iyi tanımlanmış, basit bir yöntem vardır. Öncelikle ZT iki terimi (Z ve T) bir ürününe karşı tek bir miktar olarak düşünülür daha sonra ideal olmayan ısı ve elektrik kayıpları görmezden gelinir ve denklem 2.9'un türetilmesinde olduğu gibi tek boyutlu taşıma kabul edilir.

Sonlu sıcaklık farkı $\Delta T = T_h - T_c$ verildiğinde herhangi bir termoelektrik cihazda ZT , denklem 2.9'un maksimum veriminden tanımlanır;

$$ZT = \left(\frac{T_h - T_c(1 - \eta)}{T_h(1 - \eta) - T_c} \right)^2 - 1 \quad (2.10)$$

$ZT > 1$ olduğunda ısı geri kazanımı ve uzay gücü uygulamaları gibi çeşitli uygulamalar için yararlı olan termoelektrik malzemeler ile sonuçlanacağı ve $ZT > 4$ olduğunda ise güç jeneratörleri ve ısı pompaları gibi cihazlarda önemli teknoloji değişimini tetiklediği yaygın olarak kabul edilmektedir. Bununla beraber yüksek ZT materyalleri için yeni araştırma yönleri, kuantum kuyuları (Androulakis ve ark. 2007, Poudeu ve ark. 2006), kuantum telleri (Androulakis ve ark. 2006), süper ayırıştırıcılar

ve kuantum noktaları (Ma ve ark. 2008, Zhu ve ark. 2007) gibi düşük boyutlu ölçekte bilinen bileşikleri hazırlamaktır.

2.3 Elektronlar için Boltzmann Taşınım Denklemleri

Boltzmann Taşınım Denklemleri Avusturyalı fizikçi Ludwig Boltzmann tarafından 1872 yılında önerilmiştir (Harris 1971). Bir metal veya yarı iletken içinde yük taşıyıcıları, uygulanan bir dış alan ve sıcaklık gradyeni altında hareket eder. Taşıyıcıların ortamda hızlandıkları durum göz önünde bulundurulur, fakat örgü dalgalarından (fononlar) ve safsızlıklardan saçılarak ekstra enerjilerini ve momentumlarını kaybederler. Bu problemi çözmek için kullanılan standart yöntem Boltzmann Taşınım Denklemleri'dir (Ziman 1972). Boltzmann Taşınım Denklemleri, kararlı durumda, $\vec{r}$ uzayında ve elektronik dalga vektörü $\vec{k}$ 'nin herhangi bir noktasında, değişim $f_{\vec{k}}(\vec{r}, t)$ 'in net hızının sıfır olduğunu belirtir. Burada, $f_{\vec{k}}(\vec{r}, t)$ dalga vektörü $\vec{k}$ 'nin bir elektronunun kristalde $\vec{r}$ noktasında olma olasılığıdır.

Kararlı durumda, elektron ve boşluk taşınımıyla ilgili Boltzmann Taşınım Denklemleri şöyle yazılabilir;

$$\left[\frac{\partial f_{\vec{k}}(\vec{r})}{\partial t} \right]_{difüzyon} + \left[\frac{\partial f_{\vec{k}}(\vec{r})}{\partial t} \right]_{alan} + \left[\frac{\partial f_{\vec{k}}(\vec{r})}{\partial t} \right]_{saçılma} = 0 \quad (2.11)$$

Burada değişime yapılan farklı katkılar, difüzyon, dış alanlar ve saçılmadan kaynaklanmaktadır. Denklem 2.11, sabit alanlar için geçerlidir, dış alanların yokluğunda tutulan denge ($f_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = f_{\vec{k}}^0(\vec{r}, t)$) için geçerli değildir. $f_{\vec{k}}^0(\vec{r})$ denge durumundaki tek parçacık Fermi dağılım fonksiyonudur ve $\vec{r}$ 'ye bağlılığı yerel sıcaklık $T(\vec{r})$ ile gelir;

$$f_{\vec{k}}^0(\vec{r}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_{\vec{k}} - \mu}{k_B T(\vec{r})}\right) + 1} \quad (2.12)$$

Burada $\epsilon_{\vec{k}}$ enerji, μ kimyasal potansiyel, k_B Boltzmann sabitidir. Basitlik için spin endeksi ve manyeto taşınımı dikkate alınmaz.

Liouville'in faz uzayında işgal edilen hacmin değişmezliği teoremini varsayarsak, o zaman $\vec{r}$ bölgesinde yer alan taşıyıcıların sayısının sıfıra ait zamanın, $\vec{r} - t\vec{v}_{\vec{k}}$ 'ine eşit olduğunu bulunur;

$$f_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = f_{\vec{k}}(\vec{r} - t\vec{v}_{\vec{k}}, 0) \quad (2.13)$$

Dağıtım fonksiyonunun difüzyona bağlı olarak değişme hızı şu şekilde yazılabilir;

$$\left[\frac{\partial f_{\vec{k}}(\vec{r})}{\partial t} \right]_{difüzyon} = - \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{r}(T)} = - \vec{v}_{\vec{k}} \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial T} \nabla T \quad (2.14)$$

Fermi dağılım fonksiyonunun tanımını kullanarak denklem 2.14 yeniden yazılabilir;

$$\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial T} = \frac{\exp\left(\frac{\epsilon_{\vec{k}} - \mu}{K_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\epsilon_{\vec{k}} - \mu}{K_B T}\right) + 1\right]^2} \frac{\epsilon_{\vec{k}} - \mu}{k_B T^2} = \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}}\right) \frac{\epsilon_{\vec{k}} - \mu}{T}, \quad (2.15)$$

Difüzyona bağlı dağıtım fonksiyonunun değişim oranı;

$$\left[\frac{\partial f_{\vec{k}}(\vec{r})}{\partial t} \right]_{difüzyon} = \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}}\right) \frac{\epsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \vec{v}_{\vec{k}}(-\nabla T) \quad (2.16)$$

Denklem 2.13'e benzer şekilde, Liouville teoremini $\vec{k}$ uzayında uygulayabiliriz;

$$f_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = f_{\vec{k}-\dot{\vec{k}}t}(\vec{r}, 0) \quad (2.17)$$

Dış alan olarak sadece $\vec{E}$ elektrik alanı düşünüldüğünde, Bloch dalgası vektörü $\vec{k}$ 'nın hız zaman değişim oranı aşağıdaki gibi verilir;

$$\dot{\hbar \vec{k}} = e \vec{E} \quad (2.18)$$

Elektronun $\vec{k}$ durumundaki hızı;

$$\hbar \vec{v}_{\vec{k}} = \frac{\partial \epsilon_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \quad (2.19)$$

Denklem 2.19 ve denklem 2.18'de ki e elektronik yük, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ve h Planck sabitidir.

Alandan dolayı dağıtım fonksiyonunun değişim oranı aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\left[\frac{\partial f_{\vec{k}}(\vec{r})}{\partial t} \right]_{alan} = - \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} = - \dot{\vec{k}} \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \frac{\partial \epsilon_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} = - \frac{e \vec{E}}{\hbar} \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \hbar \vec{v}_{\vec{k}} = e \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}}\right) \vec{v}_{\vec{k}} \vec{E} \quad (2.20)$$

Saçılımın dağıtım fonksiyonundaki değişime etkisi daha karmaşıktır. Gevşeme süresi(relaxation time) yaklaşımında saçılma nedeniyle dağılım fonksiyonunun değişim oranı;

$$\left[\frac{\partial f_{\vec{k}}(\vec{r})}{\partial t} \right]_{\text{saçılma}} = -\frac{f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}}^0}{\tau_{\vec{k}}} = -\frac{g_{\vec{k}}}{\tau_{\vec{k}}} \quad (2.21)$$

Burada $g_{\vec{k}}$, kararlı durum ve denge dağılımı fonksiyonları arasındaki farktır, $\tau_{\vec{k}}$ ise gevşeme zamanıdır. 2.16, 2.20, 2.21 denklemleri kullanılarak Boltzmann Taşınım Denklemi şöyle yazılabilir;

$$g_{\vec{k}} = e \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) \vec{v}_{\vec{k}} \tau_{\vec{k}} \vec{E} + \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) \frac{\epsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \vec{v}_{\vec{k}} \tau_{\vec{k}} (-\nabla T) \quad (2.22)$$

Elektriksel iletkenlik tensörü $\overleftrightarrow{\sigma}$ ve termo-güç tensörü $\overleftrightarrow{S}$ ifadelerini bulmak için, yoğunluğa uygulanan elektrik alanı ve sıcaklık gradyanı ile ilgili olan mikroskobik ve makroskobik Ohm yasaları kullanılmalıdır. Mikroskobik Ohm yasası şöyle yazılır;

$$\vec{J} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e f_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e g_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \quad (2.23)$$

Buradan

$$\sum_{\vec{k}} e f_{\vec{k}}^0 \vec{v}_{\vec{k}} = 0 \quad (2.24)$$

Burada ki V , gerçek uzaydaki kristalin hacmidir. Denklem 2.22 ve denklem 2.23'ten, akım yoğunluğu şu şekilde ifade edilebilir:

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e^2 \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{E} + \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) \frac{\epsilon_{\vec{k}} - \mu}{T} \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} (-\nabla T) \\ &\equiv \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e^2 \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \left(\vec{E} + \frac{1}{eT} \frac{\sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) (\epsilon_{\vec{k}} - \mu) \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}}}{\sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}}} (-\nabla T) \right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Bir harici elektrik alan $\vec{E}$ ve sıcaklık gradyanı ∇T varlığında makroskobik Ohm yasası şöyle yazılabilir;

$$\vec{J} = \overleftrightarrow{\sigma} \vec{E} + \overleftrightarrow{\sigma} \overleftrightarrow{S} (-\nabla T) = \overleftrightarrow{\sigma} \left(\vec{E} + \overleftrightarrow{S} (-\nabla T) \right) \quad (2.26)$$

İki Ohm kanununun 2.25 ve 2.26 denklemleriyle doğrudan karşılaştırılması, elektriksel iletkenlik ve termo-güç tensörleri için şu ifadeleri verir;

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \frac{e^2}{V} \sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \quad (2.27)$$

$$\overleftrightarrow{S} = (\overleftrightarrow{\sigma})^{-1} \overleftrightarrow{A} \quad (2.28)$$

Burada $\overleftrightarrow{A}$ şöyle verilir;

$$\overleftrightarrow{A} = \frac{e}{VT} \sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) (\epsilon_{\vec{k}} - \mu) \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \quad (2.29)$$

Mevcut yoğunluk denklemlerine benzer şekilde, $\vec{J}_Q$ için mikroskobik ve makroskopik ısı yoğunluğu denklemleri şu şekilde yazılabilir;

$$\vec{J}_Q = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} (\epsilon_{\vec{k}} - \mu) \vec{v}_{\vec{k}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} g_{\vec{k}} (\epsilon_{\vec{k}} - \mu) \vec{v}_{\vec{k}} \quad (2.30)$$

$$\equiv \overleftrightarrow{\sigma} \overleftrightarrow{S} T \vec{E} \overleftrightarrow{\kappa}_0 (-\nabla T) \quad (2.31)$$

Burada ki $\overleftrightarrow{\kappa}_0$, sabit E alanında ($E = 0$) elektronik ısı iletkenliği tensörüdür. İki ısı yoğunluğu denkleminin doğrudan karşılaştırılması, sabit E alanında ($E = 0$) elektronik termal iletkenlik tensörü için şu ifadeyi verir;

$$\overleftrightarrow{\kappa}_0 = \frac{1}{VT^2} \sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) (\epsilon_{\vec{k}} - \mu)^2 \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \quad (2.32)$$

Bazen $J = 0$ kısıtlaması ile K için 2.26 ve 2.31 denklemlerinin eş zamanlı olarak çözülmesini gerektiren sabit J 'nin ($J = 0$) elektronik termal iletkenliği ile ilgilendiğine de dikkat etmek gerekir. Bu termal iletkenlik genellikle $\overleftrightarrow{\kappa}_{el}$ 'dir (Mahan ve Sofo 1996).

2.4 Fononlar için Boltzmann Taşınım Denklemleri

Fonon taşınımı, Bose-Einstein istatistiklerini takip eden ve birbirleriyle saçılma ile etkileşime giren fononlar olarak Boltzmann Taşınım Denklemleri kullanılarak modellenenir. Etki eden hiçbir dış kuvvet olmadığı kabul edilidğinde, fononlar için Boltzmann Taşınım Denklemleri şöyle yazılabilir;

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_g \cdot \nabla f = \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{saçılma}} \quad (2.33)$$

Burada v_g dalga paketlerinin grup hızıdır. Aktarım hızı, fononlarda belirtildiği gibi örgü titreşiminin nicelenmiş enerjisinin paketi olduğu için grup hızıyla değiştirilir. Burada f dağılım fonksiyonu, t zaman, r konum ve k dalga vektörüdür. Saçılma süresi sonsuz sayıda konumdan dolayı çok karmaşıktır ve bu nedenle çözülmeden önce Boltzmann Taşınım Denklemleri'ne benzetilmeli ve sadeleştirme yapılmalıdır. Boltzmann Taşınım Denklemleri'ni basitleştirmek için kullanılan en yaygın yaklaşım, saçılma teriminin modellendiği tekil gevşeme zamanı (single-relaxation time) yaklaşımıdır.

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{saçılma}} = \frac{f_0 - f}{\tau} \quad (2.34)$$

Bu denkleme göre, Boltzmann Taşınım Denklemleri 2.33 şu şekilde yeniden yazılabilir;

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_g \cdot \nabla f = \frac{f_0 - f}{\tau} \quad (2.35)$$

Burada f_0 Bose-Einstein dağılımı fonksiyonu tarafından verilen denge fonon dağılımı, τ ise tüm yayılma süreçlerine bağlı olarak fononların toplam saçılma zaman ölçeğidir. Sol taraf serbest saçılmadan kaynaklanan denge fonksiyonlarının dağılımını değiştirir, sağ taraf ise saçılma nedeniyle dağılım fonksiyonunun değişimini dengede tutar. Denklem 2.34'e göre, yeniden oluşma süreci üstel bir yasa izler.

Bir izotropik dalga-vektör uzayı için dağılım fonksiyonu f , sekiz bağımsız değişkenin bir fonksiyonudur $f = f(t, r, \hat{s}, \omega, p)$. Burada dalga-vektör uzayında k , açısal frekans ω 'nın, birim yön vektörü $\hat{s}$ 'nin ve fonon polarizasyonu p 'nin bir fonksiyonudur. r vektörü, üç boyutlu uzayda (x, y, z) bileşenlerine sahiptir ve

birim yön vektörü olan $\hat{s}$ küresel koordinatlarda iki bağımsız değişken kullanılarak ifade edilebilir, bunlar polar açı θ ve ϕ azimut açısıdır. Polarizasyon p , çeşitli polarize hallerde fononları temsil ettiğinden bağımsız bir değişkendir. Denge dağılım fonksiyonu f , polarizasyon ve yönden bağımsızdır ve de $f_0 = f_0(t, r, \omega)$ olarak ifade edilir. Grup hızı v_g , açısal frekans, yön ve polarizasyonun yani $v_g = v_g(\hat{s}, \omega, p)$ 'nin bir fonksiyodur. Gevşeme zaman ölçeği τ ise sıcaklık, açısal frekans ve polarizasyonun bir fonksiyonudur, yani, $\tau = \tau(\omega, T, p)$ 'dir. Sadece tek bir dinlenme zamanı yaklaşımı, Boltzmann Taşınım Denklemi'nin saçılma dönemini doğrusallaştırır ve bir sistemin üstel bozulma yasasını izleyerek dengeye geri getirilme şartını koşar $f - f_0 = \exp(-t/\tau)$. Bu yaklaşım bir bütün halinde diferansiyel denklem olan Boltzman Taşınım Denklemi'ni kısmi diferansiyel denklemlere dönüştürür.

Fononlar ile enerji taşınmasını tasarlamak için, Denklem 2.35 fonon yoğunluğu olarak yazılabilir (Majumdar 1993);

$$\frac{\partial I}{\partial t} + v_g \cdot \nabla I = \frac{I_0 - I}{\tau} \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial I}{\partial t} + |v_g| \nabla \cdot (I \hat{s}) = \frac{I_0 - I}{\tau} \quad (2.37)$$

Buradaki $v_g = |v_g| \hat{s}$, ve fonon yoğunluğu I , aşağıdaki gibi dağılım fonksiyonu f ile ilgilidir;

$$I = I(t, r, \hat{s}, \omega, p) = |v_g| \hbar \omega f D(\omega, p) / 4\pi \quad (2.38)$$

Denklem 2.36 ve 2.37'deki I_0 , denge fonon yoğunluğudur ve denklem 2.38'de ki denklik dağıtım fonksiyonu f_0 ile dağılım fonksiyonunun yer değiştirilmesiyle hesaplanır. Fonon yoğunluğu doğrudan dağıtım fonksiyonu ile ilgili olduğu için I aynı zamanda uzay, yön, uzay, açısal frekans, polarizasyon ve zaman olmak üzere sekiz bağımsız değişkenin bir fonksiyonu iken, denge yoğunluğu I_0 , sadece açısal frekans, alan, zaman ve kutuplaşma değişkenlerine bağlıdır. Boltzmann Taşınım Denklemi'ne bir çözüm elde etmek için, Denklem 2.37'nin frekans, yön, fiziksel alan, zaman ve polarizasyon gibi değişkenlerle ayrılması gerekir.

2.5 Elektronik Boltzmann Taşınım Denklemi Hesaplamaları

Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve elektronik termal iletkenlik gibi elektronik taşıma miktarlarının simülasyonu BoltzTraP olarak bilinen bir modelleme kodu kullanılarak yapılmıştır (Madsen ve Singh 2006). BoltzTraP, yıldız fonksiyonlarını kullanarak uzay grubu simetrisinin korunduğu enerji bantlarını değerlendirmek için bir Fourier toplamı kullanır. Bu, taşıma katsayılarını elde etmek için entegrasyonlar için daha basit bir temel sağlar. Fourier genleşmesi fikri, bant enerjilerden daha fazla yıldız fonksiyonunu kullanmak, ancak ekstrapolasyonlu enerjilerin hesaplanan bant enerjilerine tam olarak eşit olması ve uygunluğu pürüzlülük fonksiyonunu en aza indirmek için ilave özgürlüğü kullanmasıdır. Böylece, veri noktaları arasındaki salınımları bastırmak mümkündür. Enerji bantları Fourier toplamı olarak verildiğinden, türevleri hızları verir ve ikinci türevleri eğriliği veya ters etkili kütleleri verir. Tüm bu miktarlar, taşıma katsayılarını hesaplamak için Fermi integrallerinde görünür.

Temelleri ilk olarak 1986 yılında Koelling ve Wood (1986) tarafından geliştirilen ve Madsen ve Singh (2006)'in çalışmalarıyla Boltzmann denklemini çözmek için kod haline getirildi. BoltzTraP, kimyasal potansiyele, yani yük taşıyıcı yoğunluklarına ve sıcaklığına bağlı olarak yalnızca elektronik taşıma katsayılarını hesaplar ve üç alanda çalışır, gerçek uzay, k uzayı ve enerji uzayı. Özellikle önemli olan durum k yoğunluğu ile k uzayından enerji uzayına geçiştir.

Gevşeme süresi τ 'nın yönden bağımsız olduğu varsayımı altında, hem Seebeck hem de Hall katsayıları τ 'dan bağımsızdır. İnterpolasyonlu bantlar hesaplanan bant enerjilerinden geçerken, bu yöntemin kesinliği esas olarak olası bant geçişleri ile sınırlıdır. Bu bant geçiş noktalarında, bant türevleri yanlış hesaplanacaktır.

BoltzTraP (Madsen ve Singh 2006) Boltzmann taşınım denklemlerine dayalı yarı klasik taşınım katsayılarını hesaplamak için bir programdır. Kod, uzay grubu simetrisini koruyarak düzgün Fourier bant enerjisi genişlemesi yapar. Bu çalışmada, Kendinden Tutarlı Alan (KTA) hesaplamasından elde edilen elektron yoğunluğu, daha ince ızgara üzerinde elektronik yapı elde etmek için (KTA ızgarasına kıyasla), Kendinden Tutarlı Olmayan Alan (KTOA) hesaplamaya girdi olarak kullanılmıştır.

Buradaki KTOA hesaplamasının amacı, taşıma katsayısı hesaplamaları süresini etkili bir şekilde azaltmaktır. Böylelikle elde edilen düzgün çözülmüş elektronik bantlar BoltzTraP kodu kullanılarak işlenmiştir. Aktarım özellikleri, sabit gevşeme süresi yaklaşımı olan bant enerjileri kullanılarak hesaplandı. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıktaki elektronik özellikler, elektronik durumlar üzerine Fermi dağılımı uygulanarak simüle edilir;

$$f_0(\epsilon) = \frac{1}{(e^{\epsilon - \epsilon_F / K_B^T}) + 1} \quad (2.39)$$

İncelenen taşınım özellikleri şunlardır; elektriksel iletkenlik 2.40 2.41, Seebeck katsayısı (termo-güç) 2.42 ve elektronik termal iletkenlik 2.43 ve bu özellikleri veren denklemler aşağıdaki gibidir (Reshak ve ark. 2014);

$$\sigma_{a\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{a\beta}(\epsilon) \left[-\frac{\partial f_u(T; \epsilon)}{\partial \epsilon} d\epsilon \right] \quad (2.40)$$

$$\sigma_{a\beta}(\epsilon) = \frac{e^2}{N} \sum_{i,k} T_{i,k} v_a(i, k) v_\beta(i, k) \delta(\epsilon - \epsilon_{ik}) \quad (2.41)$$

$$S_{a\beta}(T; \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{a\beta}(T; \mu)} \int \sigma_{a\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_u(T; \epsilon)}{\partial \epsilon} d\epsilon \right] \quad (2.42)$$

$$K_{a\beta}^0(T; \mu) = \frac{1}{e^2 T} \int \sigma_{a\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_u(T; \epsilon)}{\partial \epsilon} d\epsilon \right] \quad (2.43)$$

Bu denklemlerde e elektronik yük olduğunda, Ω birim hücrenin hacmi, N örneklenen k -nokta sayısı, $v(k)$ bant hızı, $\epsilon(k)$ bant enerjisi ve $\tau(k)$ dinlenme zamanıdır. BoltzTraP taşıma elektronlarını dar bir enerji aralığında değerlendirir ve gevşeme süresi pratik olarak bu aralık için aynıdır (Reshak ve ark. 2014).

3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL KURAMI (YFK)

Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı Hohenberg ve Kohn (1964) ve Kohn ve Sham (1965) tarafından 1964-65 yıllarında yayımlanmış ve bilgisayarların güçlenmesi ile katıhal fiziğindeki hesaplamalarda en çok kullanılan yöntemlerden biri olmuştur. Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı, özellikle atomlar, moleküller ve yoğun fazlar olmak üzere birçok sistemin elektronik yapısını (taban durumunu) araştırmak için fizik, kimya ve malzeme bilimlerinde kullanılan bir hesaplama, kuantum mekanik modelleme yöntemidir. Bu kuram kullanılarak, birçok elektron sisteminin özellikleri belirlenebilir. Bu nedenle Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı ismi, elektronların yoğunluğunun kullanımından gelir. Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı'nın amacı, sistemi yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade ederek bu denklemleri daha çözülebilir bir şekilde oluşturmaktır. Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı'nın temel ruhu ve onu diğerlerinden ayıran özelliği ise, sadece 3 değişken içeren elektron yoğunluğu ile $3N(N$, elektron sayısıdır ve her elektronun 3 uzamsal değişkeni vardır.) değişkenleri içeren karmaşık ve dolayısıyla hesaplanması zor olan birçok elektron dalga fonksiyonunun yerine konmasıdır. Yani bu sistemde, çok büyük miktarda $3N$ değişkeninden endişelenmemize gerek yok, bunun yerine sadece 3 değişkenle ilgileniyoruz ve bu da bize bir çok kolaylık sağlıyor. Anlaşılması gereken, Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı'nın sadece elektron yoğunluk fonksiyoneli ile sistem özellikleri arasında bire bir haritalama ilişkileri olduğunu sağlamasıdır, ancak bu ilişkilerin tam olarak ne olduğunu vermemektedir.

3.1 Schrödinger Denklemi

Bir kuantum sistemde gözlenebilirleri kestirmek için kullanılan genel yöntem, Schrödinger denkleminin, sistemin dalga fonksiyonunu bulmak için çözülmesi, (Ψ) ve daha sonra gözlenebilirlerin beklenen değerlerinin hesaplanmasıdır ($A = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$). Bu yöntem bütün sistemler için kesin bir cevap vermektedir ancak, pratikte karmaşıklığın sistemdeki elektron sayısı ile nasıl ölçeklendiği bilinmediğinden dolayı yoğun madde

sistemlerinde kullanılamaz. Bunu görmek için, relativistik olmayan tek parçacıklı Schrödinger denklemi ele alınır;

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) \right] \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (3.1)$$

Bu denklem dalga fonksiyonunu, pozisyonun bir fonksiyonu olarak çözmemizi sağlar. Çok parçacık için ise;

$$\left[\sum_i^N \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(r_i) \right) + \sum_{i < j} U(r_i, r_j) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (3.2)$$

$U(r)$ Coulomb elektron-elektron etkileşimlerinden kaynaklanan potansiyeldir. N , sistemdeki elektron sayısıdır, bu denklem $3N$ değişkenine sahiptir ve katılarda N genel olarak 10^{23} atomdan oluşur.

3.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, M.Born ve R.Oppenheimer tarafından ortaya atılmıştır (Born ve Oppenheimer 1927). Born-Oppenheimer yaklaşımının arkasındaki temel varsayım, çekirdeklerin hareketinin elektronların hareketine göre yavaş olmasıdır, öyle ki çekirdeklerin her hareketinde, elektronlar taban durumlarına ulaşmışlardır. Başka bir deyişle, çekirdeğin denge durumuna gelmesi için geçen karakteristik zaman, elektronların denge durumuna gelmesi için gerekli olan karakteristik zaman ölçeğinden çok daha uzundur. Bu nedenle, çekirdeklerin $(R_1, \dots, R_M)$ uzaysal koordinatları bir parametre olarak ele alınır ve belirli bir çekirdek koordinatları toplamı için de elektronların taban dalga fonksiyonunu ele alabiliriz. Matematiksel olarak, Born-Oppenheimer yaklaşımı, dalga fonksiyonunu Ψ 'nin bir elektron dalga fonksiyonunun ve bir çekirdek dalga fonksiyonunun tek bir ürünü olarak ayırmamızı sağlar;

$$\Psi = \Psi_e \Psi_n : \Psi_e \in H_e, \|\Psi_e\|_{H_e} = 1, \Psi_n \in H_n, \|\Psi_n\|_{H_n} = 1 \quad (3.3)$$

Bu yaklaşım Rayleigh katsayısı;

$$\varepsilon_0 = \inf_{\Psi \in H_e \otimes H_n} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (3.4)$$

ile yerine konulursa;

$$\epsilon_0^{BO} = \inf_{\Psi_n \in H_n} \left[\int_{R^3} \dots \int_{R^3} \left(-\frac{1}{2\alpha_I} |\nabla_{R_I} \Psi_n|^2 + \epsilon_0^e(R_I, \dots, R_M) |\Psi_n|^2 \right) dR_I \dots dR_M \right] \quad (3.5)$$

ϵ_0^{BO} Born-Oppenheimer yaklaşımı ile moleküler sistemin temel durum enerjisidir. Buradan;

$$\epsilon_0^e(R_I, \dots, R_M) = U_n - n + \inf_{\Psi_e \in H_e} \frac{\langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (3.6)$$

Burada H_e elektronik hamiltonyen;

$$H_e = \sum_{i=1}^N \frac{-1}{2} \Delta r_i + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|r_i - r_j|} - V_{ext}(r_1, \dots, r_N, (R_1, \dots, R_m)) \quad (3.7)$$

Buradan moleküler sistem için dış potansiyel V_{ext} ;

$$V_{ext}(r_1, \dots, r_N, (R_1, \dots, R_M)) = \sum_{i=1}^n V_{ext}(r_i, (R_1, \dots, R_M)) = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right) \quad (3.8)$$

Elektronik potansiyeli olmayan her şeyin dışsal potansiyel olarak sınıflandırılması, aynı genellemede elektronik sistem üzerindeki elektrik veya manyetik potansiyel gibi diğer potansiyelleri dikkate almamızı sağlar.

Çekirdeğin kütlesinin sonsuzluğa gittiği sınırdan, çekirdeklerin kinetik enerjisi, bir çekirdeğin De Broglie dalga boyu bir elektronun De Broglie dalga boyuna göre sonsuz olduğu için çekirdeğin dalga fonksiyonu noktalarında yoğunlaşabilir. 3.5 denklemindeki en büyük problem bir geometri optimizasyon problemi olur;

$$\epsilon_0^{BO} = \inf_{(R_I, \dots, R_M) \in R^{3M}} \epsilon_0^e(R_I, \dots, R_M) \quad (3.9)$$

Schrödinger denklemi iki adımda çözülebilir, elektronların taban durumları için ilk çözüm, elektronik hamiltonyenin (H_e) en düşük öz değerini ve buna karşılık gelen öz fonksiyonunu belirleyerek, moleküler sistemin taban-durum enerjisini elde etmek için bir geometrik optimizasyon probleminin çözülmesidir. Born-Oppenheimer yaklaşımının en önemli sonucu, elektronik hamiltonyenin birçok

durumda, sayısız özdeğeri olan, tamamen ayrı bir spektruma sahip olmasıdır. 3.6 denklemindeki elektronik problemde en büyük nokta dış potansiyele bağlı olarak elde edilebilmesidir. Mekansal özgürlüğün dereceleri $3(M+N)$ 'den $3N$ 'e düşmüş olsa da, geriye kalan $3N$ boyutlarının doğrudan çözülmesi hala imkansızdır. Bu zorluk, Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı gibi yaklaşık yöntemlerin geliştirilmesine yol açmıştır.

3.3 Çok Cisim Problemi

Gerçekçi kuantum sistemleri birçok elektrondan oluşur. Eğer birbiriyle etkileşmeyen N parçacıklarını ele alırsak ve sınırlama potansiyelinin $V(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N v(r_i)$ olarak yazılabileceğini düşünürsek, Schrödinger denklemi, N tek parçalı denklem formundaki Schrödinger denklemlerine ayrıştırılabilir (Bransden ve ark. 2003);

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \phi(r_i) \quad (3.10)$$

Bu dalga fonksiyonunun her bir koordinatı, p parametreleri ile belirlenirse, tüm dalga fonksiyonu, sadece p^3 parametrelerini gerektiren parçacık yoğunluğu ile belirlenecek Np^3 parametrelerini gerektirir. p için seçilen değer, dalga fonksiyonu ve yoğunluğu için istenen doğruluğu yansıtır. Gerçekte, N tane elektron birbirleriyle etkileşim halindedir. Bu nedenle, birden fazla elektronun Schrödinger denklemini yazmak için, Hamilton'lu terimi, elektronların her biri arasındaki çift yönlü etkileşimi açıklayan terim olan U 'ya göre tanımlamalıyız. Bu Schrödinger denklemi için aşağıdaki formu verir;

$$(\hat{T} + \hat{V} + \hat{U})\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3.11)$$

Burada $\hat{T}$ kinetik enerji için operatör, $\hat{V}$ harici potansiyel enerjinin operatörü ve $\hat{U}$ çift yönlü elektron etkileşim enerjisinin operatörüdür. Tipik olarak, elektronlar bir Coulomb potansiyeli ile etkileşime girer, öyle ki;

$$\hat{U} = \sum_{i < j} U(r_i, r_j) = \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (3.12)$$

Bu terim ayrılamaz, bu da Schrodinger denklemini N tek parçacık denklemleri olarak yazamayacağımız ve bunun yerine doğrudan çözmemiz gerektiği anlamına gelir. Bu nedenle, çok cisim etkileşimlerinin varlığı, Schrödinger denklemindeki N'nin artmasıyla oldukça zor bir çözüme neden olur.

Ek olarak elektronlar arasındaki etkileşim sistemdeki parçacıkların sayısı arttıkça, karmaşıklıkta önemli ölçüde artan çok cisim dalga fonksiyonları ile sonuçlanır. N etkileşimli parçacık sistemlerinde, çok cisim dalga fonksiyonunu belirlemek için gerekli olan parametre sayısı, M tarafından verilir (Kohn 1999);

$$M = p^{3N}, \quad (3.13)$$

Burada p her bir koordinat için gereken parametre sayısıdır. p parametresi örneğin, her bir koordinatın örneklenmiş olduğu örgü noktalarının sayısını temsil edebilir.

3.4 Hohenberg-Kohn Teoremleri

Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı'daki yoğunluğun önemi için teorik gerekçe Hohenberg-Kohn teoreminden kaynaklanmaktadır (Rajagopal ve Callaway 1973). 1964 yılında Hohenberg ve Kohn, taban durumu dalga fonksiyonu Ψ ile taban durumu yoğunluğu $\rho(r)$ arasında bire bir ilişki olduğunu ve dolayısıyla $3N$ değişkeninden ziyade üç değişkenin bir fonksiyonu olmasına rağmen, yoğunluğun aynı bilgiyi içerdiğini kanıtladı (Capelle K. 2006). Hohenberg-Kohn teoremi ilk olarak iki dalga fonksiyonunun indirgenmiş hali ile aynı yoğunluğu üretemediğini göstererek kanıtlanmıştır. İki ayrı harici potansiyel $V_1(r)$, $V_2(r)$ ve bunlara karşılık gelen indirgenmiş olmayan taban durum dalga fonksiyonları $\Psi_1(r)$, $\Psi_2(r)$ 'yi çıkarıp, ikisinin de aynı yoğunluğa yol açtığını varsayalım $\rho(r)$. Rayleigh-Ritz'in varyasyonel prensibi bize, taban durum enerjisinin enerji açısından en düşük seviyede olduğunu, yani herhangi bir keyfi Ψ dalga fonksiyonu için olduğunu söyler;

$$E_0 \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (3.14)$$

Burada E_0 , taban durum enerjisidir ve Ψ taban durum dalga fonksiyonu olduğunda, eşitlik geçerlidir. Bu nedenle, hamiltonyen $\hat{H}_1$, sadece potansiyel terimiyle $\hat{H}_2$ 'den farklıdır (Rajagopal ve Callaway 1973);

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 + V_1 - V_2 | \Psi_2 \rangle \quad (3.15)$$

Son terimi, $\langle V \rangle = \int V(r) \rho(r) dr$ ile genişletirsek;

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | V_1 - V_2 | \Psi_2 \rangle, \\ E_1 &< E_2 + \int [V_1(r) - V_2(r) \rho(r) dr] \end{aligned} \quad (3.16)$$

Şimdi $\hat{H}_2$ 'nin taban durumunu ele alırsak;

$$E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle < \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 + V_2 - V_1 | \Psi_1 \rangle \quad (3.17)$$

Son terimi $\langle V \rangle = \int V(r) \rho(r) dr$ ile genişletirsek;

$$\begin{aligned} E_2 &< \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | V_2 - V_1 | \Psi_1 \rangle \\ E_2 &< E_1 + \int [V_2(r) - V_1(r)] \rho(r) dr \end{aligned} \quad (3.18)$$

3.16 ve 3.18 denklemlerini çözersek;

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (3.19)$$

Bu nedenle, iki dalga fonksiyonu aynı yoğunluğa neden olamaz ve dalga fonksiyonları ile yoğunlukları arasındaki eşleştirmenin birleştirildiği yani, $\rho_1 \rho_2 \Rightarrow \Psi_1 = \Psi_2$ olduğu kanıtlanmıştır. Dalga fonksiyonları ile yoğunlukları arasındaki ilişkinin bire bir olup olmadığını belirlemek için, eşleştirmenin tüm fiziksel yoğunlukların bir antisimetrik olarak ortaya çıkıp çıkmadığını belirlemesi gerekir. Bu problem ilk olarak Coleman tarafından fermiyonik yoğunluk matrisleri için tartışıldı (Coleman 1960) ve daha sonra Gilbert (1975) ve Hamann ve ark. (1979) tarafından keyfi N-elektron yoğunlukları ele alındı. Kanıt bir faz fonksiyonu inşa ederek başlar;

$$f(x) = \frac{2\pi}{N} \int_{-\infty}^x \rho(x') dx' \quad (3.20)$$

burada $f(-\infty) = 0$ ve $f(\infty) = 2\phi$ faz fonksiyonu özelliği de vardır;

$$\frac{df}{dx} = \frac{2\phi}{N}\rho(x) \quad (3.21)$$

Böylece yörünge oluşmuş olur;

$$\phi_k(x) = \left[\frac{\rho(x)}{N} \right]^{\frac{1}{2}} e^{ikf(x)} \quad (3.22)$$

Buradan bu orbitallerin ortonormal olduğu gösterilir;

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{k'}^*(x) \phi_k(x) dx &= \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) e^{i(k-k')f(x)} dx, \\ &= \frac{1}{2\phi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k-k')f(x)} \frac{df}{dx}, \\ &= \frac{1}{2\phi} \int_0^{2\phi} e^{i(k-k')f} df, \\ &= \delta_{k,k} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Bu orbitallerin tam bir kümeyi oluşturduğu da gösterilebilir (Tavernelli ve ark. 2009);

$$\begin{aligned} \sum_k \phi_k^*(x') \phi_k(x) &= \frac{\sqrt{\rho(x)\rho(x')}}{N} \sum_k e^{ik[f(x)-f(x')]} \\ &= \frac{\sqrt{\rho(x)\rho(x')}}{N} \delta(f(x) - f(x')) \\ &= \frac{\sqrt{\rho(x)\rho(x')}}{N} \delta(x - x') \frac{df}{dx}^{-1} \\ &= \delta(x - x') \end{aligned} \quad (3.24)$$

Bu da Dirac Delta fonksiyonunun seri genişlemesinin kullanılmasıdır (Lozier 2003).

Bu orbitallerin Slater determinantından bir antisimetrik N-partikül dalga fonksiyonu oluşturulabilir (Tavernelli ve ark. 2009);

$$\Phi_{k_1, \dots, k_N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \det(\phi_{k_1} \dots \phi_{k_N}) \quad (3.25)$$

Burada yoğunluk;

$$\begin{aligned} \rho(x) &= \sum_{i=1}^N |\phi_{k_i}(x)|^2 \\ &= \frac{\rho(x)}{N} N = \rho(x). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Bu nedenle, N temsil edilebilirlik problemini çözerek, belirli bir yoğunluk veren antisimetrik N-parçacık dalga fonksiyonu oluşturulmuş oldu.

Dalga fonksiyonları ve yoğunlukları arasında eşsiz bir uyuma ek olarak, Hohenberg Kohn teoremi de dış potansiyel ile dalga fonksiyonu arasındaki uyumun eşsiz olduğunu kanıtladı (Rajagopal ve Callaway 1973). Bu uyum denklem 3.11 tarafından gösterilmiştir. Zıt ilişkiyi kanıtlamak için, aynı taban durumu dalga fonksiyonu Ψ 'ye, neden olan $V_1(r)$ ve $V_2(r)$ iki potansiyel göz önünde bulundurulur;

$$(\hat{H}_1 - \hat{H}_2)\Psi = (E_1 - E_2)\Psi \quad (\hat{H}_1 - \hat{H}_2)\Psi = [V_1(r) - V_2(r)]\Psi \quad (3.27)$$

$$\implies [V_1(r) - V_2(r)]\Psi = (E_1 - E_2)\Psi \quad (3.28)$$

Dolayısıyla potansiyeller $V_1(r) - V_2(r)$ arasındaki fark sabit olmalıdır.

Dalga fonksiyonlarına ve yoğunluklarına benzer şekilde temsil edilebilirlik problemi tüm fiziksel taban-durum yoğunluklarının bir potansiyelden kaynaklanıp kaynaklanmadığını sormaktadır. Bu durumda bir potansiyel için net bir yapı ve bunların bilinen karşılıkları vardır (Engel ve Dreizler 2011, Levy 1979, Englisch ve Englisch 1983). Hohenberg ve Kohn şunları kanıtladılar (Rajagopal ve Callaway 1973);

$$V(r) \rightleftharpoons \Psi(r, r_2, \dots, r_N) \rightleftharpoons \rho(r). \quad (3.29)$$

Amaçları yoğunluk ve potansiyel arasında eşsiz bir uyumun varlığını göstermektir. Hohenberg-Kohn teoremi, bu nedenle gözlemlenebilir herhangi bir potansiyelin, taban durum dalga fonksiyonunun ve dolayısıyla taban durumunun beklenti değerlerinin, taban durum yoğunluğunun fonksiyonları olduğunu belirtir. Taban durumu enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$E_0 = E[\rho_0] = \langle \Psi[\rho_0] | \hat{H} | \Psi[\rho_0] \rangle, \quad (3.30)$$

Hamiltonyen'in $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ olarak ayrıştırılabileceği düşünülürse;

$$E[\rho_0] = \langle \Psi[\rho_0] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[\rho_0] \rangle + \int V(r)\rho_0(r)dr = F[\rho_0] + V[\rho_0] \quad (3.31)$$

$F = T + U$, belirli bir U için evrensel bir işlevdir. V ise sistem tarafından belirtilir. Bu enerji, varyasyon prensibine tabidir;

$$E[\rho_0] \leq E[\rho]. \quad (3.32)$$

Böylece, bir sistem belirlendikten sonra $\rho(r)$ 'ye göre enerjiyi en aza indirmek, taban durum yoğunluğu $\rho_0(r)$ 'yi ve dolayısıyla taban durumu enerjisi $E_0 = E[\rho_0]$ 'ı verir. Bu nedenle Hohenberg-Kohn teoreminin önemli tarafı, taban durum yoğunluğunun enerjiyi en aza indirmesidir. Bu ifade bazen ikinci Hohenberg-Kohn teoremi olarak bilinir.

Bununla birlikte, pratikte işlevsel $E[\rho]$ 'nın asgariye indirilmesi, Hohenberg-Kohn teoreminin fonksiyonel $E[\rho]$ formuna ilişkin herhangi bir yöntem göstermediğinden dolayı, zor bir sorundur. Kohn ve Sham'ın çalışmaları bu zorluğu ortadan kaldırdı ve pratik Yoğunluk Fonksiyonel Uygulamaları için yaygın olarak uygulanan yaklaşımı ortaya koydu (Kohn ve Sham 1965).

3.5 Kohn-Sham Denklemleri

Kohn-Sham denklemleri, hesaplama için Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı'nın pratik kullanımını sağlayan denklemlerdir. Esas olarak etkileşimli çok cisim sistemini, etkili bir potansiyele sahip etkileşimli olmayan bir sisteme dönüştürmemize izin verir (Kohn ve Sham 1965).

İlk olarak hayali ve elektronları etkileşmeyen bir N sistemi tanımlanır ve bu sistem, tek elektron orbitallerinden oluşan bir antisimetrik dalga fonksiyonu ile tanımlanır (φ_i). Bunlar, taban durum yoğunluğunu doğru üretecek şekilde seçilir;

$$n(r) = \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (3.33)$$

Bu yeni orbitallerle birlikte denklem etkileşmeyen kinetik enerji(T_s) ve klasik Coulomb elektron-elektron terimi(U_h) için çözülebilir;

$$T_s(n) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \langle \varphi_i(r) | \nabla^2 | \varphi_i(r) \rangle, U_h(n) = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r_1)n(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (3.34)$$

Bu denklemleri deęiřtirerek enerjiyi tek elektron orbital kinetik ve potansiyel enerjiler cinsinden yeniden yazabiliriz;

$$E(n) = T_s(n) + U_h(n) + V_{ex}(n) + E_{xc} \quad (3.35)$$

E_{xc} değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{xc} = [T(n) - T_s(n)] + [U(n) - U_h(n)] \quad (3.36)$$

Değişim-korelasyon enerjisi, etkileşmeyenlerin kullanılmasından kaynaklanan hataların bir gruptandırmasıdır (T_s ve U_h). Bu hatalar iki önemli katkıdan kaynaklanır, bunlar değişim ve korelasyon hatalarıdır. Değişim hatası, kinetik enerji terimindeki Pauli dışarlama ilkesinin göz ardı edilmesiyle orataya çıkan hata olarak düşünölebilir (Capelle K. 2006). Korelasyon hatası, bağımsız orbitallerin kullanılmasından kaynaklanır, çünkü gerçek sistemin elektron orbitallerinde istatistiksel olarak korelasyon vardır ve elektron dalgası fonksiyonları, etkileşimini önlemek için birbirlerini itme eğilimindedir. E_{xc} , T_s ve U_h dışında bırakılan sistemin bir çok bilgisini içerir.

Denklem 3.35'in içindeki potansiyel göz önüne alındığında, potansiyel enerji terimlerini etkili bir potansiyele dönüştürerek çözmek için etkileşmeyen bir Schrödinger Denklemi(φ_i) yazmak mümkündür;

$$V_s = V_{ex} + V_h(r) + V_{xc}(r) \quad (3.37)$$

ve

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(n(r))}{\delta n(r)} \quad (3.38)$$

Buradan φ_i standart şekilde çözülr;

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(r) \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (3.39)$$

Bu ifade, yerel potansiyel $V_s(r)$ kullanıldığı sürece kesindir. Bununla birlikte, E_{xc} 'nin formu bilinmemektedir, dolayısıyla etkili potansiyel $V_s(r)$ yaklaştırılmalıdır.

Sorun, etkileşmeyen Schrödinger denkleminin çözümüne indirgenmiştir. Denklem 3.36 ve 3.39'un kombinasyonu Kohn-Sham denklemleri olarak bilinir (Kohn ve Sham 1965). Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı'nın pratik kullanımı için geriye kalan her şey E_{xc} 'nin doğru bir yaklaşımıdır.

3.6 Değiş Tokuş Korelasyon Fonksiyonu

Yıllar boyunca hesaplama açısından uygulanabilir olan birkaç farklı yaklaşım ortaya çıkmıştır. Bizim bu yaklaşımlarda tartışacaklarımız Yerel Yoğunluk Yaklaşımı ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımıdır. Yerel yoğunluk yaklaşımı, değişim-korelasyon enerjisinin elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılabileceğini varsayar $E_{xc} \rightarrow E_{xc}(n)$ (Kohn ve Sham 1965). Bu yaklaşım, homojen bir elektron gazından hesaplanan sonuçların kullanılabilmesi için yapılmıştır. Değişim enerjisi, küçük bölgelerin esasen homojen bir yoğunluğa sahip olduklarını ve daha sonra toplam değişim enerjisini hesaplamak için tüm bu küçük bölgelerin üzerinde toplandığını varsayarak hesaplanabilir. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı, katıların titreşim frekanslarını, elastik modüllerini ve faz kararlılığını güvenilir bir şekilde hesaplamak için kullanılabilir. Bununla birlikte, elektronik bant boşlukları, bağlanma enerjileri, difüzyon enerjileri ve kimyasal tepkimeler ile uğraşırken Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'nın performansı düşmekte ve ayrıca Yerel Yoğunluk Yaklaşımı sonuçları katıların örgü parametrelerini biraz küçümseme eğiliminde davranmaktadır (Fuchs ve ark. 1998). Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı ise lokal elektron yoğunluğunun ve gradyanının bir fonksiyonu olarak değişim korelasyon enerjisini ifade ederek Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'nı geliştirir $E_{xc} \rightarrow E_{xc}(n, \nabla n)$. Bu işlev, yaklaşımın doğruluğunu artırır, ancak aynı zamanda hesaplama karmaşıklığını da artırır. Yaklaşımı daha esnek ve doğru yapmak için enerji, elektron yoğunluğuna ve gradyanına bağlı olan genelleştirilmiş fonksiyonun bir f fonksiyonu olarak yazılmasıdır;

$$E_{xc}^{GGY} = \int n(r) f(n(r), \nabla n(r)) dr \quad (3.40)$$

Burada $f(n(r), \nabla n(r))$, belirli test sistemlerine ve kısıtlamalara uydurma parametrelerinin hesaplanmasıyla belirlenen bir işlevdir.

1996'da Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) tarafından popüler bir formu geliştirilmiştir (Perdew ve ark. 1996). Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı'nın Yerel Yoğunluk Yaklaşımı üzerinden kullanılmasıyla elde edilen iyileştirmeler, kimyasal bağlanma ve yayılma enerjilerinin doğru hesaplanmasını sağlar, ancak Van der Waals kuvvetleri gibi moleküller arası bağların tahminleri hala güvenilirmezdir (Capelle K. 2006).

3.7 Düzlem Dalga Metodu

Mükemmel bir kristalde iyonlar düzenli bir periyodik dizide dizilir. Elektronların iyonlar ile etkileşimi, bu nedenle aşağıdaki Bravais örgüsünün periyodikliğine sahip bir potansiyel $U(\vec{r})$ tarafından uygun şekilde tarif edilir;

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (3.41)$$

$\vec{R}$, Bravais vektörüdür. Potansiyel $U(\vec{r})$ 'nin periyodikliğinin genel bir sonucu, elektron dalgası Ψ fonksiyonunun, her bir Ψ ile ilişkili olan bir dalga vektörü $\vec{k}$ olacağı şekilde seçilebileceğini belirten Bloch teoremidir;

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \exp^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.42)$$

Bu denklem Bravais örgüsündeki her $\vec{R}$ için geçerlidir. Denklem 3.42'in hücre-periyodik kısmı, dalga vektörleri ve karşılıklı örgü vektörleri olan ayrı düzlem dalgaları baz seti kullanılarak genişletilebilir ve böylece her elektronik dalga fonksiyonu, düzlem dalgalarının bir toplamı olarak yazılabilir. Bloch dalga fonksiyonları $\Psi_{n,\vec{k}}$, Schrödinger denklemini çözümler;

$$\hat{H}\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n,\vec{k}}\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.43)$$

Özdeğer $E_{n,\vec{k}}$ probleminin çözümü $\vec{k}$ 'nın sürekli bir işlevidir. Belirli bir $\vec{k}$ için Schrödinger denkleminin çözümleri ve indeks n ile işaretlenir. Her n için, $E_{n,\vec{k}}$ tarafından belirtilen enerji seviyeleri, enerji bandı olarak bilinir ve n bant indeksidir. Bu da sürekli fonksiyonların bir yapısı olarak, periyodun bant yapısı açısından periyodik bir potansiyelde elektronun enerji seviyelerinin açıklamasıdır.

Hesaplamalarda elektronik dalga fonksiyonları düzlem dalgalarında genişletilebilir. Bloch'un periyodik yapılar teoremini kullanarak (Ashcroft ve Mermin 1976), bunları şöyle düzenleyebiliriz;

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}) \quad (3.44)$$

Burada, $\vec{G}$ kristalin karşılıklı bir örgü vektörü olduğu durumda, $\vec{r}$ parçacık vektörünü belirtir ve $c_{i,\vec{k}+\vec{G}}$, düzlem dalgalarının katsayılarıdır. Bloch'un teoremine göre, her bir $\vec{k}$ noktasındaki elektronik dalga fonksiyonları ayrı bir taban seti olarak genişletilebilir. Prensip olarak dalga fonksiyonlarını genişletmek için sonsuz bir taban kümesine ihtiyaç vardır, ancak katsayılar genellikle büyük kinetik enerjiye sahip olanlardan daha çok küçük kinetik enerjiye sahip olan düzlem dalgaları için önemlidir. Bu nedenle, denklem 3.44'teki genişleme yalnızca belirli bir kesintiden daha az enerjiye sahip düzlem dalgalarını içerecek şekilde kısaltılabilir;

$$E_{kin} = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{kesme} \quad (3.45)$$

Ayrık bir taban kümesinin kullanılması ve genişlemede bir kesme enerjisi kullanılması, taban seti sonlu ve hesaplamaları yönetilebilir hale getirir. Kesme enerjisi keyfi olarak küçük seçilemez, toplam enerji birbirine yaklaşıncaya kadar artırılmalıdır.

3.8 Sanal Potansiyel

Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı'nın sayısal uygulamalarında, sıklıkla sanal potansiyel yaklaşım olarak bilinen yaklaşım uygulanır. Atomdaki çekirdek elektronlarının genellikle atomlar arasındaki bağların oluşumuna katılmadığı bilindiğinden, çekirdek elektron orbitallerinin donmuş olduğunu ve tek bir atom gibi daha basit bir yapıdan daha karmaşık bir yapıya aktarılabileceğini varsayabiliriz. sanal potansiyel yaklaşımının benimsenmesi, hesaplamada iki avantaj getirir. İlk olarak, elektron orbitallerinin sayısı, sistemdeki sadece valans elektronlarının sayısına indirgenir, ikincisi, sanal potansiyel yaklaşımda çekirdek elektron orbitallerine ortogonalite kısıtlamasının neden olduğu, çekirdeğin yakınındaki valans elektronları orbitallerinin hızlı salınımını kaldırmamıza izin verir. Dolayısıyla sayısal ayrıklaştırmada valans elektron orbitallerini temsil etmek için daha az sayıda temele izin verir.

Sanal potansiyel yaklaşımın fikri, yoğunluk fonksiyonel teorisinin gelişimini önceden tahmin eder ve Hartree-Fock yöntemleri gibi bağımsız elektronlu formülasyonların yanı sıra çok cisim dalga fonksiyonu formülasyonlarında da kullanılmıştır. Bugünkü sanal potansiyel yaklaşıma yol açan yöntem, 1940 yılında Herring tarafından kullanılan ortogonal düzlem dalgası yöntemidir (Herring 1940). Herring'teki orijinal fikir, varoluş durumlarını temsil etmek için gerekli olan düzlem-dalga tabanının sayısını azaltmak için, çekirdek-dalga taban fonksiyonların çekirdeklerine odaklanan diğer bazı işlevlerle güçlendirmektir. Fonksiyonları daha basite indirmek için, Herring çekirdek merkezli fonksiyonların yansımalarını, düzlem dalgası tabanında kaldırmıştır;

$$\chi_k^{OPW}(r) = \exp(ik.r) - \sum_j^m \langle w_j | k \rangle w_j(r), \quad (3.46)$$

Burada ki $\chi_k^{OPW}(r)$ ortogonal düzlem-dalga temelidir. Buradan;

$$\langle w_j | k \rangle = \int_{R^3} w_j(r) \exp(ik.r) dr. \quad (3.47)$$

Çekirdek merkezli fonksiyonların seçimi ortogonalize düzlem-dalga yönteminin(OPW) başarısı için kritik öneme sahiptir. Herring, bu yöntemin dalga fonksiyonlarına uyan bir fonksiyonunu seçmiştir;

$$-\frac{1}{2}\Delta_r w_j(r) + V_j(r)w_j(r) = E_j w_j(r) \quad (3.48)$$

Kısacası ortogonalize düzlem-dalga formülasyonu, değerlik orbitalleri düzeltilmiş bir fonksiyonun ve birkaç nükleus merkezli fonksiyonun lineer bir kombinasyonu olarak yazmaktır;

$$\psi^v(r) = \tilde{\psi}^v(r) + \sum_j^m c_j w_j(r) \quad (3.49)$$

1959'da Phillips ve Kleinman, ortogonalize düzlem-dalga formülasyonunu bağımsız yörünge yaklaşımlarına uyarladılar ve resmi olarak yerel olmayan bir potansiyeli içeren bir sanal potansiyel yaklaşım elde ettiler (Phillips ve Kleinman 1959). 3.49 denklemini, tek parçacıklı Schrodinger denklemine, $w_j(r) = \psi_j^c(r)$

ile eşleştirdiler, burada $\psi_j^c(r)$, sanal potansiyelin yaratılmasında kullanılan referans sisteminin çekirdek elektron orbitalleridir;

$$H\psi_j^c = \lambda_j^c \psi_j^c, \quad (3.50)$$

ve

$$H\psi^v = \lambda^v \psi^v. \quad (3.51)$$

Değerlik orbitallerinin çekirdek orbitallere ortogonal olduğu gerçeğini kullanarak, braket notasyonundan;

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^c | \psi^v \rangle &= \langle \psi_i^c | \tilde{\psi}^v \rangle + \sum_j^m c_j \langle \psi_i^c | \psi_j^c \rangle = 0 \\ \implies c_i &= -\langle \psi_i^c | \tilde{\psi}^v \rangle, \end{aligned} \quad (3.52)$$

$\tilde{\psi}^v$ 'yi bir özfonksiyon olarak veren bir Hamiltonyen türetilirse;

$$\begin{aligned} H|\psi^v\rangle &= H|\tilde{\psi}^v\rangle + \sum_{j=1}^m c_j H|\psi_j^c\rangle = \lambda^v \psi^v \\ &= H|\tilde{\psi}^v\rangle - \sum_{j=1}^m \lambda_j^c |\psi_j^c\rangle \langle \psi_j^c | \tilde{\psi}^v \rangle \\ &= \lambda^v (|\tilde{\psi}^v\rangle) + \sum_{j=1}^m |\psi_j^c\rangle \langle \psi_j^c | \tilde{\psi}^v \rangle \\ &\implies H^{ps} \tilde{\psi}^v = \lambda^v \tilde{\psi}^v \end{aligned} \quad (3.53)$$

Buradan;

$$H^{ps} = H \sum_j^m (\lambda^v - \lambda_j^c) |\psi_j^c\rangle \langle \psi_j^c|. \quad (3.54)$$

3.54 denklemindeki potansiyel itici bir potansiyeldir, çünkü $\lambda^v - \lambda_j^c$ her j için pozitifdir, dolayısıyla bize orijinal potansiyelden daha zayıf bir çekici potansiyel verir. Sonuçta ortaya çıkan sanal potansiyel yerel olmayan potansiyeldir, yani $V^{ps}(r, r') = v^{ps}(r) \delta(|r - r'|)$ şeklinde yazılamaz.

Ayrıca, bu sanal potansiyel, yüksek salınımlı olan çekirdek orbitalleri içerir; aynı zamanda çekirdeğin bulunduğu yerde tekilliği olan $H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V$ orijinal potansiyel V 'yi de içerir.

Pratikte kullanılan sanal potansiyellerin birçoğu, aşağıdaki dört koşulu yerine getirecek şekilde, sanal potansiyelleri koruyan norm olarak adlandırılmaktadır.

1. Tüm elektron ve sanal-değerlik özdeğerleri, seçilen atomik referans konfigürasyonu için hemfiktir.
2. Tüm elektron ve sanal-değerlik dalga fonksiyonları, seçilen bir çekirdek yarıçapının R_c , ötesinde hemfiktir.
3. Tüm elektron ve sanal-dalga fonksiyonlarının logaritmik türevleri R_c 'de hemfiktir.
4. Tüm elektron ve sanal-dalga fonksiyonlarının logaritmik türevlerinin birinci enerji türevi R_c 'ye uyar ve dolayısıyla her zaman $r \geq R_c$ 'dir.

Bu dört şart 1979'da Hamann, Schluter ve Chiang tarafından ortaya çıkarıldı (Hamann ve ark. 1979). Son üç koşul, sanal potansiyeli iyi aktarılabilirliğini sağlamanın yanı sıra valans orbitallerinin çekirdek bölgesini yumuşatmaya olanak sağlar. Pratikte kullanılan yaygın bir sanal potansiyel Troullier ve Martin tarafından geliştirilmiştir (Troullier ve Martins 1991). Yaygın olarak kullanılan bir başka sanal potansiyel türü, 1990'da Vanderbilt tarafından geliştirilen norm koruma kısıtını gevşeten ultra yumuşak sanal potansiyellerdir (Vanderbilt 1990).

3.9 Fononlar

Bir N-iyon harmonik kristalin enerjisi, 3N klasik normal modların frekanslarına bağlıdır. Bunlar 3N bağımsız osilatörler olarak kabul edildiğinden, enerjiler belirgin bir şekilde eklenir. Bu nedenle belirli bir modun enerji katkısı $(n_{ks} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(k)$ 'dir. n_{ks} modun uyarılma katsayısıdır. 3N normal modların her birine, bir uyarma numarası verilir. Bundan dolayı bireysel normal mod enerjilerinin toplamı;

$$E = \sum_{ks} (n_{ks} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s(k) \quad (3.55)$$

Bu denklemi normal modların uyarma sayıları açısından tartışmak yanlış olabilir çünkü enerjide bu tür bir değişim benzersiz değildir. Elektronlar, nötronlar veya gelen X-ışınları gibi diğer sistemler de normal modları içerir. Bu nedenle fonon terimi, bir kristaldeki normal modlardan bahsetmek için türetilmiştir. Normal modlar

yerine, bir dalga vektörü k ile s tipte bir n_{ks} fononunu tartışmak mümkündür. Fonon terimine benzetme ifadesi foton'dur. Fotonlar, klasik ışığı tanımlayan radyasyon alanının kuantasıdır. Fononlar, yer değiştirme alanının klasik sesi tanımladığı iyonik kuantumlardır (Ashcroft ve Mermin 1976).

Katıların davranışını anlamak için örgü dinamiği ile birlikte kristal yapısını anlamak önemlidir. Dinamik çalışmalardan, termal genişleme, özgül ısı ve termal iletkenlik gibi fiziksel özelliklerin kavranması sağlanabilir. Örgü dinamikleri, örgü titreşimine bağlıdır ve bu dinamikler katı kısımda hareket eden dalgalar yaratır. Farklı yaklaşımların düşünülebileceği teorik sınırlar vardır. Örneğin, Debye sıcaklığının üzerinde, katı titreşimler sadece harmonik olarak değerlendirilmez. Anharmonisite etkili olmaya başlar ve daha yüksek mertebeden terimler dikkate alınır. Bununla birlikte, dinamik bir matris ile matrisin köşegenleştirilmesi ve termodinamik özelliklerin incelenmesi için de teknikler uygulanabilir. Fononlar teorik hesaplamalar ile sınırlı değildir, örgü titreşimini ölçmek için deneysel teknikler de vardır. Raman spektroskopisi ve elastik olmayan X-ışını saçılımı bunlara iki örnektir. Ancak deneysel teknikler, yüksek basınçta veya yüksek sıcaklıkta fiziksel sınırlamalara sahiptir. Modeller ve simülasyonlar ise bu sınırlamaların üzerindeki termodinamik özellikleri araştırmak için kullanılabilir.

3.9.1 Donmuş Fononlar

Kuvvet sabitleri, Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Kuramından (YFPK) (Gonze 1997a, Baroni ve ark. 2001) veya doğrudan bir yaklaşım ile elde edilebilir. Prensip olarak, bu yöntem bir atomun yer değiştirmesinin neden olduğu kuvvetleri hesaplamaktan ibarettir. Her bir yer değiştirme için kuvvetler Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı ile hesaplanır, yani yer değiştirmelerin sayısını azaltmak için kristal simetrisi kullanılır. Bir atomun yer değiştirmesinin neden olduğu kuvvetler elde edildikten sonra, ikinci sıraya kadar olan inter-atomik kuvvet sabit matrisi oluşturulabilir (Parlinski ve ark. 1997, Chaput ve ark. 2011). Artık frekanslar, dinamik matris denklemini çözerek hesaplanabilir. Üçüncü dereceden kuvvet sabiti matrisinin oluşturulması, atomların aynı anda iki yer değiştirmesini gerektirir. Bu da benzersiz yer değiştirmelerin sayısını artırır, bu nedenle hesaplama süresi önemli ölçüde artmaktadır. Sonlu-deplasman metodu bir süper hücre yaklaşımını gerektirir ve süper

hücre, Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı hesaplamalarında kullanılan periyodik sınır koşullarından dolayı yapay kuvvetleri önlemek için yeterince büyük olmalıdır.

3.9.2 Hellmann-Feynmann Kuramı

Bu kuram, Hamiltonyen $\hat{H}$ 'nin bir λ parametresine bağlı olabileceğinden kaynaklanmaktadır. Çoğu zaman amaç, bu parametrenin E_λ enerjisini nasıl etkilediğini öğrenmektir;

$$\hat{H}_\lambda |\psi_\lambda\rangle = E_\lambda |\psi_\lambda\rangle \quad (3.56)$$

Daha sonra dalga fonksiyonu $|\psi_\lambda\rangle$, enerjiyi tanımlamak için kullanılırsa;

$$\langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle = E_\lambda \quad (3.57)$$

Denklem 3.57'nin λ 'ya göre türevi alınır;

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \psi_\lambda \rangle \quad (3.58)$$

Bu Hellmann-Feynman teoremidir (Hellmann 1937, Feynman 1939). Bu teorem moleküller arası kuvvetleri türetmek için kullanılabilir. Bu da, nükleer yük Z_j ile R_j bölgesinde bulunan ve r_i koordinatlarına sahip M çekirdekleri olan N elektronlu bir molekül örneğidir. Bu örnek Hamiltonyen tarafından verilir;

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i,j} \frac{-Z_j}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i' \neq r} \frac{1}{|r_i - r_{i'}|} + \frac{1}{2} \sum_{j,j' \neq j} \frac{Z_j Z_{j'}}{|R_j - R_{j'}|} \quad (3.59)$$

Kuvvet, enerjinin koordinatla ilgili negatif türevi tarafından verilir;

$$F_{R_j} = -\frac{\partial E}{\partial R_j} = -\langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_j} | \psi \rangle \quad (3.60)$$

Hamiltonyen'in katkıda bulunduğu terimler, ikinci ve üçüncü terimlerdir. Şarj yoğunluğu kullanılırsa, toplam formun bir parçası haline gelir;

$$F_{R_j} = -Z_j \left(\int n(r) \frac{(r - R_j)}{|r - R_j|^3} d^3r - \sum_{j' \neq j} \frac{Z_{j'}}{|R_j - R_{j'}|} \right) \quad (3.61)$$

Bu klasik yöntemdeki gibi bir elektrostatik kuvvettir. Denge halleri, enerjiyi en aza düşürüne kadar R 'nin yer değiştirmesiyle bulunabilir. Bu yöntem ile moleküler dinamiklerin kuvvet hesaplamaları da yapılabilir.

3.9.3 Doğrusal Tepki

Doğrusal tepki veya Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Kuramı (YFPK), örgü dinamiğinin *ab initio* hesaplamalarının en popüler yöntemlerinden biridir (Baroni ve ark. 2001). Bununla birlikte yöntemin uygulanabilirliği titreşim özelliklerinin araştırılmasının ötesine uzanmaktadır. Doğrusal tepki, belirli bir pertürbasyona göre toplam enerjinin ikinci türevini hesaplamada analitik bir yol sağlar. Bu pertürbasyona bağlı olarak birtakım özellikler hesaplanabilir. İyonik pozisyonlardaki pertürbasyon dinamik matris ve fononları verir, manyetik alandaki pertürbasyon Nükleer manyetik rezonans(NMR) tepkisini, birim hücre vektörlerindeki pertürbasyon elastik sabitleri, bir elektrik alandaki pertürbasyon ise dielektrik tepkiyi verir.

Kuvvet sabitleri matrisi, Hellmann-Feynman kuvvetlerinin atomlar üzerinde iyonik koordinatlarla ilgili olarak ayrılmasıyla elde edilebilir. Bu prosedür kuvvet sabitleri matrisinin temel halindeki elektronların yük yoğunluğuna ve atomik pozisyonların bozulmasının doğrusal cevabına bağlı olduğunu ortaya koymaktadır. Yoğunluk fonksiyonel biçimciliğinin varyasyonel prensibinden dolayı, enerjideki ikinci mertebe değişimi, elektron yoğunluğundaki birinci mertebe değişime bağlı olur.

Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Kuramı(YFPK), birçok yönden Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı'na(YFK) çok benzemektedir. Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı, toplam enerjinin elektron yoğunluğunun işlevsel olduğunu belirtir, böylece toplam enerjiyi en aza indirerek Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı denklemleri çözülebilir. Benzer şekilde, Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Kuramı(YFPK) problemi, toplam enerjide ikinci mertebeden pertürbasyonun en aza indirilmesiyle çözülebilir. Bu da yoğunlukta, dalga fonksiyonlarında ve potansiyelde birinci mertebe değişikliklerini verir (Gonze 1997b, Gonze ve ark. 1992).

Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Kuramı problemlerini çözmek için Baroni ve ark. (1987) tarafından gösterilen bu varyasyonel teknik, orijinal Green fonksiyonundan daha sağlam ve doğru bir yöntemdir. Her iki yöntem de aynı çözüme

yaklaşır, ancak Green'in fonksiyon yöntemi varyasyonel prensibe dayanmaz ve onun yakınsama özellikleri bu nedenle daha düşüktür. Ayrıca, dalga fonksiyonu ψ 'deki ilk düzen değişikliği değerlendirildikten sonra, Green'in fonksiyon şeması ψ 'deki birinci dereceden hatalara göre durağan olmayan ikinci merteye enerjisi değerlendirir. Böylece, Gonze (1997b)'nin değişken planının daha doğru olması beklenmektedir. Bu yaklaşımda en aza indirilen ikinci mertebedeki elektronik enerji;

$$E^2 = \sum_{k,n} \left[\langle \Psi_{k,n}^{(1)} | H^{(0)} - \epsilon_{k,n}^{(0)} | \Psi_{k,n}^{(1)} \rangle + \langle \Psi_{k,n}^{(1)} | V^{(1)} | \Psi_{k,n}^{(0)} \rangle + \langle \Psi_{k,n}^{(0)} | V^{(1)} | \Psi_{k,n}^{(1)} \rangle \right] + \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(r) \delta n(r')} n^{(1)}(r) n^{(1)}(r') + \sum_{k,n} \langle \Psi_{k,n}^{(0)} | V^{(2)} | \Psi_{k,n}^{(0)} \rangle \quad (3.62)$$

Bu denklem temel durumun(0) 1. ve 2. mertebeden değiştiğini anlatır. Benzer terimler toplam enerjide iyonik terimler için de değerlendirilebilir. Ön koşullandırılmış konjuge gradyen minimizasyon şeması bu fonksiyonun minimumunu 1. merteye dalga fonksiyonlarına göre bulmak için kullanılabilir. Verilen bir q için dinamik matris, birleştirilmiş 1. merteye dalga fonksiyonları ve yoğunlukları ile değerlendirilir (Gonze 1997b).

3.10 Spin-Yörünge Etkisi

Kuantum fiziğinde, spin-yörünge etkileşimi (spin-yörünge etkisi veya spin yörünge birleşmesi olarak da adlandırılır), bir parçacığın dönüşünün bir potansiyel içindeki hareketi ile rölativistik olarak etkileşmesidir. Basit olarak, parçacıkların spin ve orbital açısal momentumun nasıl etkileştiği gibi açıklayabiliriz. Spin yörünge etkileşiminin önemli bir örneği, elektronun manyetik dipolü, orbital hareketi ve pozitif yüklü çekirdeğin elektrostatik alanı arasındaki elektromanyetik etkileşime bağlı olarak elektronun atomik enerji seviyelerindeki değişimlere yol açan etkileşimdir. Bu etkileşim, spektral çizgilerin bölünmesi olarak da algılanabilir. Bu iki göreceli etki bir Zeeman etkisinin ürünü olarak düşünülebilir. Elektron perspektifinden görünen elektronun manyetik momenti manyetik alan ve içsel dönüşüyle ilişkilidir. Benzer bir etki, açısal momentum ile kuvvetli nükleer kuvvet arasındaki ilişkiden dolayı, çekirdek içinde hareket eden proton ve nötronlar için ortaya çıkar ve nükleus kabuk modelindeki enerji düzeylerinde bir kaymaya yol açar. Spin orbit etkileşimi başka birçok uygulamaya da sahiptir, manyeto kristalin anizotropisi bu etkileşime bağlı

olmuştur. Yarıiletkenlerdeki elektronların spin yörüngesinin bağlanması gibi çeşitli teknolojik uygulamalara sahiptir. Nötronların ve protonların atomda yörüngesel toplanması, toplam etkileşim enerjisine karşı büyük katkı sağladığı için önemlidir. Nötr partiküller, hem spin hem de orbital açısal momentumuna sahip olduklarından, spin yörüngesindeki etkileşimi de gösterebilir.



4. LİTERATÜR ÖZETİ

4.1 Deneysel Çalışmalar

Hurng (1991)'un bu çalışmasında Li_2NaSb 'nin hazırlanması ve yapısının tanımlanmasını amaçlamıştır. Bununla birlikte Li_2NaSb ve Li_3Sb 'yi karşılaştırmıştır. Katyon büyüklüğünün yapı üzerindeki etkisini ortaya çıkarmak ve bu etkiyi incelemek için Li_2NaSb 'yi seçmiştir. Lityum, sodyum ve rafine edilmiş antimonun saflaştırılmış elemanları, başlık bileşiği olarak bir bileşimle tantal tüpüne eklenmiştir. Nemin veya oksijenin kirlenmesini önlemek için, başlangıç malzemelerinin yüklenmesi, nem seviyesini 5 ppm'den az tutmak için kuru argon gazı ile kuru bir kutuda gerçekleştirilmiştir. İyi bir homojenlik sağlamak için, reaksiyon sıcaklığı, elemanların erime sıcaklıklarının üzerinde olan 860°C 'ye ayarlanmıştır. Li_2NaSb 'nin yapısını daha fazla doğrulamak için, Li_3Sb yapısına dayanan ideal bir toz modeli olan POWDER programı kullanılarak hesaplamışlardır. Li_2NaSb 'nin yapısı, sırasıyla, tetrahedral ve oktahedral bölgeleri dolduran lityum ve sodyum atomları ile Sb atomlarının yüz merkezli kübik dolap ambalajı olarak tanımlanabilir. Sonuç olarak Li_2NaSb , yüksek sıcaklık reaksiyonu yoluyla hazırlanmış ve BiF_3 yapısına sahip olduğu açıklanmıştır.

Leonova ve ark. (2001) bu çalışmalarında amaçlarının, Na-Sb, Li-Sb-Bi, Na-Sb-Bi ve Li-Na-Sb-Bi sistemlerini atmosferik basınç ve yüksek basınç altında yeni kübik fazlarını hazırlamak ve doğru bir şekilde tespit etmek olduğunu açıklamışlardır. Bu araştırma için numuneler, atmosferik basınçta standart bir teknikle (Brauer 1963) ve bileşiğin erime noktasına yakın bir sıcaklıkta sızdırmaz hale getirilmiş tüplerde Na_3Sb ile birlikte Li, Na, Sb ve Bi veya alkali bizmutitleri (A_3Bi) eriterek hazırlandı. Bekletme sıcaklığında bekletme süresinin hazırlanması 60 dakikadan uzun olmamalıdır. Başlangıç reaktifleri ve sentez ürünleri ile tüm manipülasyonlar argon atmosferi altında kuru bir kutuda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen materyaller, x-ışını kırınımı(XRD) analizi (DRON-2.0 difraktometre, $\text{CuK}\alpha$ radyasyon) ile karakterize

etmişlerdir. Örgü parametrelerini 0,005 Å'lık bir doğrulukla belirlemişlerdir. Geri dönüşümlü bir faz geçişi geçiren alkali pniktlerin polimorfizmi, izobarik rejimde oda sıcaklığında bir elmas-örs hücresinde 10^5 Pa'dan 9.0 GPa'ya kadar olan basınçlarda incelenmişlerdir. Li_2NaSb 'nin örgü parametresini, $a = 6.798\text{\AA}$ bulmuşlardır. Li_2NaSb formasyonunun hacime etkisini ise %30.5 olarak belirlemişlerdir.

4.2 Kuramsal Çalışmalar

Ettema ve de Groot (2002) bu çalışmalarında ultraviyole ışık detektörlerinde ki K_2CsSb bileşiğinin özelliklerini açıklamışlardır. K_2CsSb 'nin, iletim bandının alt bölgesinde çok düşük bir yoğunluk yoğunluğuna sahip olduğunu ancak d bantlarının durum yoğunluğuna katkıda bulunduğu daha yüksek enerjilerde, durum yoğunluğu önem kazandığını ispatlamışlardır. Sonuç olarak K_2CsSb 'nin, iletken bandın alt kısmında küçük bir yoğunluğa sahip olduğunu ve bu değerin, valans-band maksimumu üzerindeki 3 eV'lik enerjilerde bir sivrilme yoğunluğuna dönüştüğünü söylemişlerdir. Bunun da ultraviyole fotodetektörlerinde K_2CsSb foto katotunun sarı saydam rengiyle uyumlu olduğunu belirtmişlerdir.

Kalarasse ve ark. (2010) alkali antimon yarıiletken olan K_2CsSb ve KCs_2Sb 'nin basınca göre değişiminin, genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı ile tam potansiyel doğrusallaştırılmış ve güçlendirilmiş düzlemsel dalga yöntemi ile ilk prensip hesaplamalarını yapmışlardır. Bu çalışmanın amacını, basıncın elektrot ve K_2CsSb ile KCs_2Sb yarıiletkenlerinin elektromekanik ve optik özellikleri üzerindeki etkisini, enerji boşluklarını ve basınca bağlı elektronik dielektrik sabitin bağımlılığını araştırmak olduğunu söylemişlerdir. Basınç altında optik spektrumdaki yapılar KCs_2Sb için daha yüksek enerjilere doğru kayarken eşik enerjisi K_2CsSb için azaldığını belirtmişlerdir. Elektronik dielektrik sabitinin, K_2CsSb ve KCs_2Sb için basınçla arttığını söylemişlerdir. K_2CsSb için teorik örgü parametresi a_0 , kütle modülü B ve onun basınç türevi B' 'yi hesaplamışlardır. Örgü parametresi a_0 'ı 8.508, kütle modülü B 'yi 14.8357 GPa ve kütle modülünün basınca göre türevi B' 'yi 4.477 GPa bulmuşlardır.

Kalarasse ve ark. (2011) Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı içinde tam potansiyel doğrusallaştırılmış düzlem dalgası yöntemi ile ilk prensip hesaplamalarını, Li_2NaSb

ve Li_2NaBi 'nin yapısal, elektronik ve elastik özellikleri için gerçekleştirmişlerdir. Değişim ve korelasyon hatalarını, Yerel Yoğunluk ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımları kullanılarak iyileştirmişlerdir. Buldukları sonuçlara göre hesaplanan örgü parametreleri ve toplu modüllerin mevcut verilerle uyum içinde olduğunu açıklamışlardır. Hesaplamalarını, Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı çerçevesinde tam potansiyel doğrusal artırılmış düzlem dalgası (FP-LAPW) yöntemi kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Li_2NaSb için hesaplanan Yerel Yoğunluk Yaklaşımı örgü sabiti, % 0.8 sapmaktayken Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı sapmaları % 0,62'yi aşmamıştır. Kalarasse v.d bu çalışmalarında Li_2NaSb 'nin band gap değerini Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'na ve Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımına göre $\Gamma - \Gamma$ $\Gamma - X$ ve $\Gamma - L$ aralıklarında hesaplamışlardır. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'na göre $\Gamma - \Gamma$ 'ya 1.68 eV Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı'na göre $\Gamma - \Gamma$ 'ya 1.61 eV, Yerel Yoğunluk Yaklaşımına göre $\Gamma - X$ 'e 0.57 eV Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı'na göre $\Gamma - X$ 'e 0.70, Yerel Yoğunluk Yaklaşımına göre $\Gamma - L$ 'ye 2.39 eV Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı'na göre $\Gamma - L$ 'ye 2.32 eV hesaplamışlardır.

Xing ve ark. (2017), çalışmalarında termoelektrik performans ile ilgili bir elektronik taşıma fonksiyonu sunmuşlardır(EFF). Bu fonksiyon elektronik yapıların karmaşıklığından kaynaklanan σ ve S arasında ki ters ilişki ile ilgidir. Bu fonksiyonun ilkeleri elektronik yapı ve Boltzmann Taşınım Denkleminde dayanır. Xing v.d bu fonksiyonu tam Heusler ve yarı Heusler ile ikili yarı iletkenler dahil olmak üzere 75 farklı termoelektrik ve potansiyel termoelektrik malzemelere uygulamışlardır. Bu yöntemi Li_2NaSb ve K_2CsSb tam Heusler malzemelerine de uygulamışlar ve 800 K'de iyi bir n-tip performansı sergilediğini açıklamışlardır.

5. HESAPLAMA AYRINTILARI

İlk prensip hesaplamaları, Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı çerçevesinde Vienna ab-initio simülasyon paketi (VASP) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Hohenberg ve Kohn 1964, Kohn ve Sham 1965, Perdew ve Levy 1983, Kresse ve Furthmüller 1996). İyon çekirdekleri projektörle güçlendirilmiş dalga potansiyelleri ile modellenirken (PAW) (Joubert 1999), valans elektronları Li_2NaSb ve Li_2Nbi için 850 eV K_2CsSb ve K_2CsBi için 500 eV kesme enerjisi ile ayarlanmış bir düzlem dalgası temeli tanımlanmış ve Perdew-Burke-Ernzerhof'un (PBE) genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının (GGY) değişim-korelasyon fonksiyonu kullanılmıştır (Perdew ve ark. 1996). Elektronik durdurma kriteri 10^{-7} eV ayarlanmış ve iyonlar için kuvvet kriteri 10^{-4} eV/Å'dur. Optimizasyon sürecinde ve elektronik band yapı hesaplarında Brillouin bölgesi entegrasyonunu simüle etmek için $8 \times 8 \times 8$ Γ -merkezli Monkhorst-Pack k -noktaları kullanıldı. Taşınım katsayılarını elde etmek için ise $21 \times 21 \times 21$ 'lik daha sıkı bir k -ızgarası kullanılmıştır. Fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunlukları hesaplamalarında PHONOPY kodu kullanılmıştır. Fonon dağılım eğrilerinde Γ merkez alınmıştır. $3 \times 3 \times 3$ süper hücre ile y atoma sahip süper hücreler kullanılarak elde edilmiştir. Atomik yer değiştirme katsayısı 0.01 Å'dur.

Seebeck katsayısı (S), elektronik iletkenlik (σ), elektronik termal iletkenlik (κ_{el}) gibi nicelikler sabit gevşeme zamanı yaklaşımı altında yarı-klasik Boltzmann denklemini çözen BOLTZTRAP2 (Madsen ve ark. 2018) kodu ile hesaplandı. Bu yöntemde, elektron saçılma zamanı τ_e sabit olduğu için σ/τ ve κ_{el}/τ değerleri elde edilebilmektedir. Hareketlilik, taşıyıcı konsantrasyonu ve σ üzerine elde edilen deneysel sonuçlar τ_e 'yi tahmin etmek için kullanılabilir.

Hesaplamalarımızda yaklaşık bir ZT öngörüsünde bulunabilmek için çalıştığımız malzemelerin örgü termal iletkenliklerini de hesapladık. Örgü termal iletkenlik hesapları için ikinci derece kuvvet sabitlerini yoğunluk fonksiyoneli tedirginme kuramı (YFTK) (Baroni ve ark. 2001) ile hesaplayan Quantum Espresso program suiti kullanıldı. Üçüncü derece kuvvet sabitleri ise yine YFTK kapsamında

" $2n+1$ " teorem ile Quantum Espresso içinde yer alan D3Q (Paulatto ve ark. 2013) kodu ile hesaplanmıştır. Daha sonra fonon Boltzmann taşınım denklemini iteratif olarak çözen thermal2 (Fugallo ve ark. 2013, Cepellotti ve ark. 2015, Fugallo ve ark. 2014) kodu yardımıyla da örgü termal iletkenlikler hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda PBE (Perdew ve ark. 1996) tipinde genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı ile hazırlanmış optimize norm korunumlu Vanderbilt sanal-potansiyelleri kullanılmıştır (Hamann 2013). Li_3Sb ve Li_2NaSb malzemeleri için 90 Ry ve K_2CsSb malzemeleri için ise 80 Ry enerji kesilim değerleri yakınsama testleri sonrasında kullanılmıştır. Geometrik optimizasyon ve toplam enerji hesaplarında $8 \times 8 \times 8$ 'lik k -ızgarası yeterli bulunmuştur. Yoğunluk fonksiyoneli tedirginme kuramı kapsamında ikinci ve üçüncü derece kuvvet sabiti hesaplamalarında kullanılan q -grid ise $4 \times 4 \times 4$ olarak alınmıştır.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Kristal yapı

Tam-Heusler bileşikleri, X, Y elementleri geçiş metalleri olan ve Z elementinin manyetik olmayan s p elementi olduğu en genel kimyasal formülü X_2YZ olan bileşiklerdir (Heusler 1934). Tam-Heusler olan Li_2NaSb , Li_2NaBi , K_2CsSb ve K_2CsBi malzemeleri yüzey merkezli kübik yapıda olup, birim hücresinde 2 tane X, birer tane Y ve Z olmak üzere 4 atom bulunur. Yapının birim hücre vektörleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Bu bileşikler $Fm\bar{3}m$ uzay grubundadır ve grup numarası 225’tir. Wyckoff konumları X, Y, Z için sırasıyla 8c 4b 4a olup koordinatları Çizelge 6.2 verilmiştir.

6.2 Örgü Parametreleri

Örgü parametreleri, kristal yapıdaki bitişik birim hücreleri arasındaki boşluğu tarif eder. Kristalin birim hücreleri veya yapı taşları üç boyutludur ve hücre boyutlarını tanımlayan üç doğrusal sabite sahiptir. Birim hücrenin boyutları, her bir hücreye paketlenmiş atom sayısı ve atomların nasıl düzenlendiği ile belirlenir. Hücrelerdeki atomları katı küre olarak görmeyi sağlayan bir sert küre modeli benimsenmiştir.

Çizelge 6.1 : Yüzey Merkezli Kübik Yapının Birim Hücre Vektörleri
(a örgü sabitidir.)

Vektör	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$\hat{z}$
$\vec{a}_1$	$-\frac{a}{2}$	0	$\frac{a}{2}$
$\vec{a}_2$	0	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$
$\vec{a}_3$	$-\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$	0

Çizelge 6.2 : Wyckoff Konumları

Atom	Wyckoff Konumları	$\vec{x}$	$\vec{y}$	$\vec{z}$
Li veya K	8c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
Na veya Cs	4b	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Sb veya Bi	4a	0	0	0

Çizelge 6.3 : Taban Vektörleri (İndirgenmiş Koordinatlar)

Atom	Vektör	$\vec{a}_1$	$\vec{a}_2$	$\vec{a}_3$
X	$\vec{r}_1$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
X	$\vec{r}_2$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
Y	$\vec{r}_3$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Z	$\vec{r}_4$	0	0	0

Çizelge 6.4 : Taban Vektörleri (Kartezyen Koordinatlar)

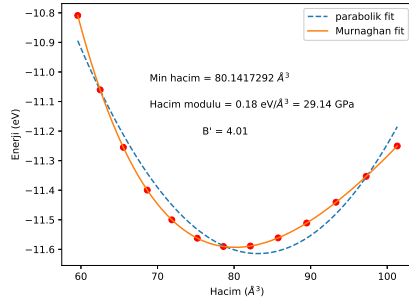
Atom	Vektör	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$\hat{z}$
X	$\vec{r}_1$	$-\frac{a}{4}$	$\frac{a}{4}$	$\frac{a}{4}$
X	$\vec{r}_2$	$-\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
Y	$\vec{r}_3$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Z	$\vec{r}_4$	0	0	0

Örgü parametrelerinin tam seti, üç örgü sabiti a , b ve c 'den ve aralarındaki üç açıdan oluşur, bu açılar genellikle α , β ve γ 'dır. Kübik yapılarda $a=b=c$ olup $\alpha=\beta=\gamma$ 'dır. Çizelge 6.5'te hesaplanmış denge örgü parametreleri spin-orbit etkileşmeli ve spin-orbit etkileşmesiz olarak verilmiştir. SOE'li ve SOE'siz örgü parametreleri değerleri birbirine çok yakındır. Li_2NaSb 'nin SOE'li ve SOE'siz değeri arasındaki fark %0.015, Li_2NaBi 'nin SOE'li ve SOE'siz değeri arasındaki fark %0.327, K_2CsSb 'nin SOE'li ve SOE'siz değeri arasındaki fark %0.378, K_2CsBi 'nin SOE'li ve SOE'siz değeri arasındaki fark %0.568'dir. Hesapladığımız örgü parametre değerleri bir diğer GGY hesaplaması olan Kalarasse ve ark. (2010) ile uyumludur. Çalıştığımız bileşiklerin literatürde SOE'li örgü parametresi hesabı bulunmamaktadır.

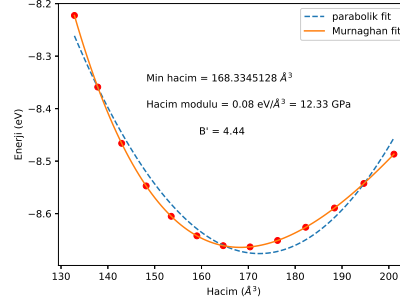
Aşağıdaki Birch-Murnaghan denklemi (Hebbache ve Zemzemi 2004) kullanılarak malzemelerin hacim modülü ve hacim modülünün basınca bağımlılığı hesaplanmıştır;

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 + \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}^{\frac{2}{3}} \quad (6.1)$$

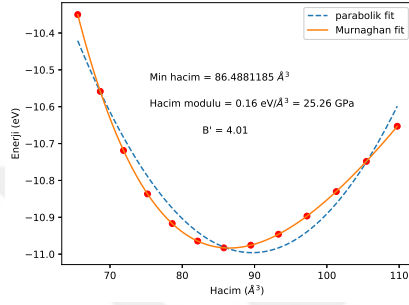
Burada ki V_0 denge hacmi, E_0 bu hacimdeki toplam enerji, B_0 hacim modülü ve B'_0 hacim modülünün basıç türevidir. Sonuçlar Çizelge 6.5'de sunulmuştur. Spin-orbit etkileşmeli ve etkileşmesiz olarak yapılan hesaplarda elde edilen değerler birbirine



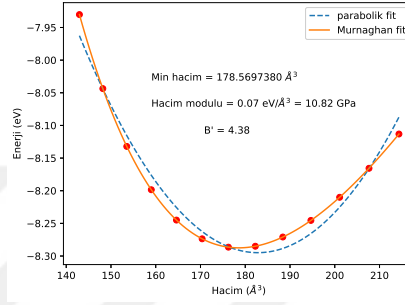
(a) Li_2NaSb



(b) K_2CsSb



(c) Li_2NaBi



(d) K_2CsBi

Şekil 6.1 : Hacim modülü

yakındır. Şekil 6.1’de hacim modülünün grafikleri verilmiştir. SOE’li ve SOE’siz değerler birbirine yakın olduğu için Şekil 6.1’de SOE’siz değerler verilmiştir. Ayrıca hacim modülü malzemenin sertlik yumuşaklık derecesini de belirtir. Yaptığımız hesaplara göre malzemelerimizin en yumuşaktan en sert doğru sırası K_2CsBi 10.82 GPa, K_2CsSb 12.33 GPa, Li_2NaBi 25.26 GPa ve Li_2NaSb 29.14’tür.

Örgü parametrelerinde Li_2NaSb için yaptığımız hesaplar, Hurng (1991)’un deneysel sonuçlarıyla uyumludur. Li_2NaSb ve Li_2NaBi için ayrıca Kalarasse ve ark. (2010) GGY’na göre yapmış olduğu hesaplarla da uyumludur. K_2CsSb için yaptığımız hesaplar ise Kalarasse ve ark. (2010), Murtaza ve ark. (2016) ve Taft ve Philipp (1959) tarafından GGY’na göre yapılmış hesaplarla uyumludur.

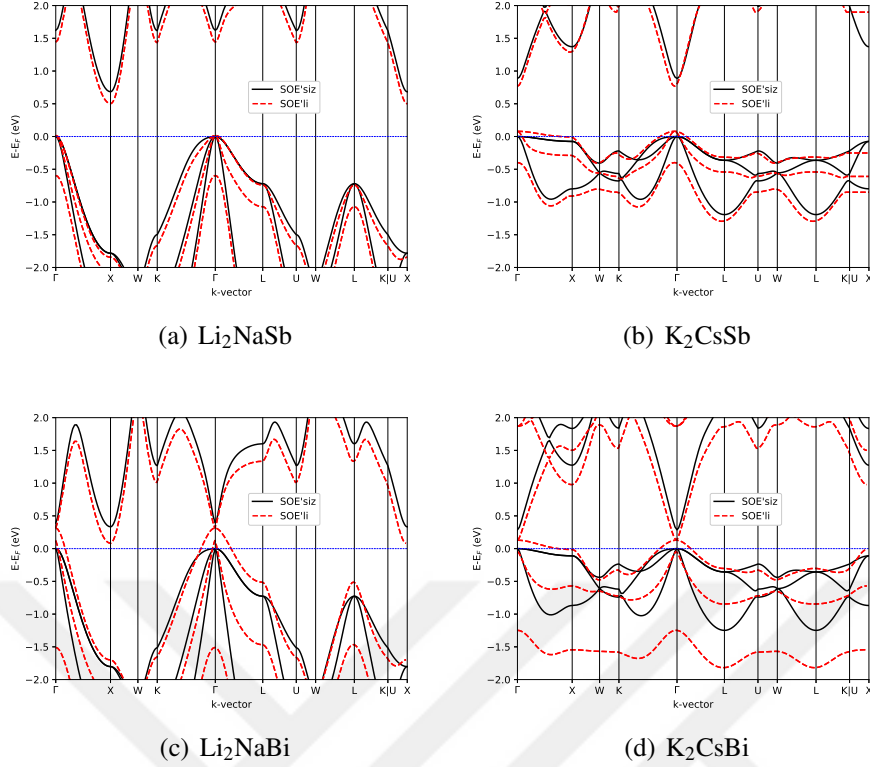
6.3 Elektronik Özellikler

6.3.1 Elektronik Bant Yapıları

Katıhal fiziğinde enerji boşluğu olarak adlandırılan bant aralığı, hiçbir elektron durumunun bulunamayacağı katı içindeki enerji aralığıdır. Bant aralığı, katı maddenin elektrik iletkenliğini belirleyen önemli bir faktördür (Galanakis ve ark.

Çizelge 6.5 : Hesaplanan denge örgü parametrelerinin var olan deneysel ölçümler ve diğer hesaplamalarla karşılaştırılması.
 a örgü parametresi, B Hacim modülü, B' Hacim modülü basınç türevidir. SOE spin-orbit etkilemesidir.

		$a(\text{\AA})$	B (GPa)	B'
Li_2NaSb	Bu çalışma (PBE-GGY)	6.835	29.14	4.01
	Bu çalışma(PBE-GGY) SOE	6.836	29.01	4.02
	Diğer hesaplama(YYY)(Kalarasse ve ark. 2011)	6.745	31.44	3.98
	Diğer hesaplama(GGY)(Kalarasse ve ark. 2011)	6.840	29.38	
	Deneysel(Hurng 1991)	6.798		
Li_2NaBi	Bu çalışma(PBE-GGY)	7.014	25.26	4.01
	Bu çalışma(PBE-GGY) SOE	7.037	23.97	4.06
	Diğer hesaplama(YYY)(Kalarasse ve ark. 2011)	6.909	27.34	3.86
	Diğer hesaplama(GGY)(Kalarasse ve ark. 2011)	7.016	25.36	
K_2CsSb	Bu çalışma(PBE-GGY)	8.730	12.33	4.44
	Bu çalışma(PBE-GGY) SOE	8.763	12.22	4.47
	Diğer hesaplama(GGY)(Kalarasse ve ark. 2010)	8.508	14.83	4.47
	Diğer hesaplama(GGY)(Murtaza ve ark. 2016)	8.56	14.68	5.00
	Diğer hesaplama(GGY)(Taft ve Philipp 1959)	8.508		
	Deneysel(Sommer 1963)	8.61		
	Deneysel(Quan-De ve Li-Bin 1985)	8.615		
K_2CsBi	Bu çalışma(PBE-GGY)	8.934	10.82	4.38
	Bu çalışma(PBE-GGY) SOE	8.985	9.81	4.42



Şekil 6.2 : Elektronik bant yapıları

2002a). "Bant aralığı" terimi, valans bandın üst kısmı ile iletim bandının alt kısmı arasındaki enerji farkını belirtir. Büyük bant boşlukları olan maddeler genellikle yalıtkanlardır, daha küçük bant aralıklarına sahip olanlar ise yarı iletkenlerdir (Kittel 1976). Bant boşlukları elektronik bant yapısına bağlı olarak doğrudan(direct) veya dolaylı(indirect) olabilir. Şekil 6.2'deki düz çizgiler spin-orbit etkileşmesi olmayan hesaplar, kesikli çizgiler ise spin-orbit etkileşmesi olan hesapları göstermektedir. Sıfır enerji değeri SOE'siz hesapların Fermi seviyelerini göstermektedir. Tüm bant yapıları için $\Gamma \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow L \rightarrow U \rightarrow W \rightarrow L \rightarrow K|U \rightarrow X$ güzergahı seçilmiştir. Yaptığımız hesaplar, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımına göre hesaplanmıştır. Li_2NaSb ve Li_2NaBi için yaptığımız hesaplara göre bant aralığı spin-orbit etkileşmesi olmadan sırasıyla, 0.683 eV ve 0.332 eV ve spin-orbit etkileşmesi var iken bant ise aralığı sırasıyla, 0.485 eV ve -0.22 eV'tur. Li_2NaSb 'nin bant aralığı SOE ile %29 azalırken, Li_2NaBi 'nin bant aralığı SOE ile %166 azalmıştır. Bu farktan da anlaşılabileceği gibi Bizmut atomunun SOE etkileşmesi daha güçlüdür. Li_2NaBi için SOE dikkate alındığında bu malzeme yarı-metal özellik gösterir. Yaptığımız hesaplar Kalarasse ve ark. (2011)'nin spin orbit etkileşmesi olmadan Li_2NaSb (0.7 eV) ve Li_2NaBi (0.36 eV) için yapmış olduğu hesaplarla uyumludur.

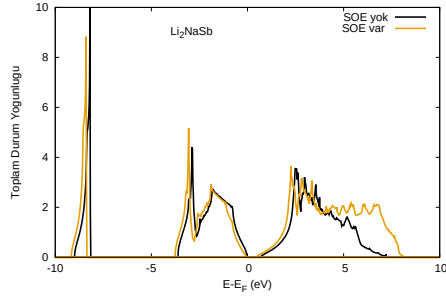
Ayrıca hesaplarımız benzer bileşikler olan Li_3Sb (0.68 eV) ve Li_3Bi (0.34 eV)'nin spin-orbit etkileşmesi olmadan Yang ve ark. (2018) tarafından yapılan hesaplarla da uyumludur.

K_2CsSb ve K_2CsBi için yaptığımız hesaplarda spin-orbit etkileşmesi olmadan bulduğumuz sonuçlar sırasıyla 0.885 eV ve 0.287 eV iken spin-orbit etkileşmesi var iken ki sonuçlar sırasıyla 0.687 eV ve 0.030 eV'tur. K_2CsSb içi Brillouin bölgesinin X kenarındaki t_{2g} simetrisine sahip Cs 5d durumlarından (Ettema ve De Groot 1999, Ettema ve de Groot 2002) oluşan bir bandın minimum bir ikinci iletken bant vardır, ancak bu minimum bant enerji bakımından biraz daha yüksektir (Ettema ve De Groot 1999, Ettema ve de Groot 2002). K_2CsSb 'de değerlik bandın maksimum değeri Brillouin bölgesinin merkezindedir. İletim bandı minimum, Γ 'da K 4s durumlu bir bant tarafından belirlenir. Diğer birçok ikili alkali antimonid bileşiği gibi K_2CsSb , iletim bandının alt bölgesinde çok düşük bir durum yoğunluğuna sahiptir (Ettema ve de Groot 2002). Yaptığımız hesaplamalar (Ettema ve de Groot 2002)'un yapmış olduğu K_2CsSb ve Cs_2KSb 'nin elektronik yapısı çalışmasının sonuçlarıyla uyumludur.

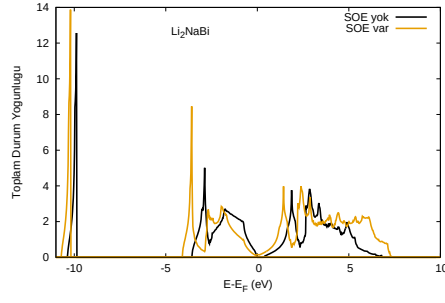
Li_2NaSb ve Li_2NaBi 'nin bant yapısı Γ noktasında dolaylı(indirect) bant aralığı iken K_2CsSb ve K_2CsBi 'nin bant yapısı doğrudan(direct) bant aralığıdır. Li_2NaSb ve Li_2NaBi 'nin Γ noktasında değerlik bandı maksimum, X noktasında iletim bandı minimumdur. K_2CsSb ve K_2CsBi için ise değerlik bandının maksimumu ve iletim bandının minimumu Γ noktasında bulunur.

6.3.2 Toplam ve Kısmi Durum Yoğunlukları

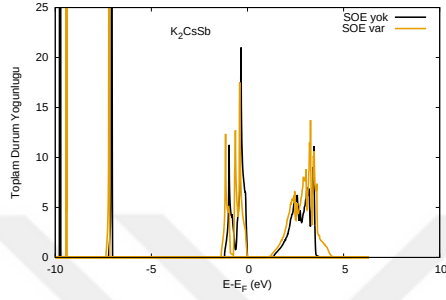
Durum yoğunlukları, bir maddenin elektronik bant yapısını anlamak için değerlik ve iletim bantlarındaki farklı elektronik durumların katkısını incelemeye izin verir. Ek olarak, durum yoğunlukları, optik spektrumları açıklamak için iletim bandının yanı sıra elektronik seviyeler arasındaki çeşitli bant içi geçişleri de belirler. Şekil 6.3'te Li_2NaSb , Li_2NaBi , K_2CsSb ve K_2CsBi 'nin toplam durum yoğunlukları, Şekil 6.4'de Li_2NaSb 'nin, Şekil 6.5'de Li_2NaBi 'nin, Şekil 6.6'de K_2CsSb 'nin ve Şekil 6.7'de K_2CsBi 'nin kısmi durum yoğunlukları verilmiştir. Şekil 6.3'te siyah çizgiler spin-orbit etkileşmesi olmayan durumları, sarı çizgiler ise spin-orbit etkileşmesi olan durumları göstermektedir. Şekil 6.4, 6.5, 6.6 ve 6.7'de kısmi durum yoğunlukları spin-orbit etkileşmeli ve spin-orbit etkileşmesiz durumlar için gösterilmiştir. Kısmi



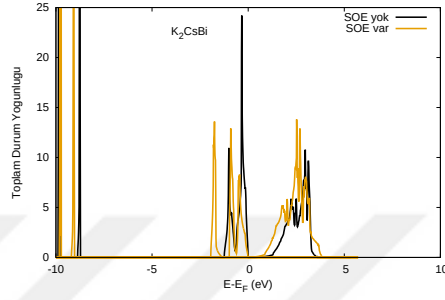
(a) Li_2NaSb Toplam Durum Yoğunluğu



(b) Li_2NaBi Toplam Durum Yoğunluğu



(c) K_2CsSb Toplam Durum Yoğunluğu



(d) K_2CsBi Toplam Durum Yoğunluğu

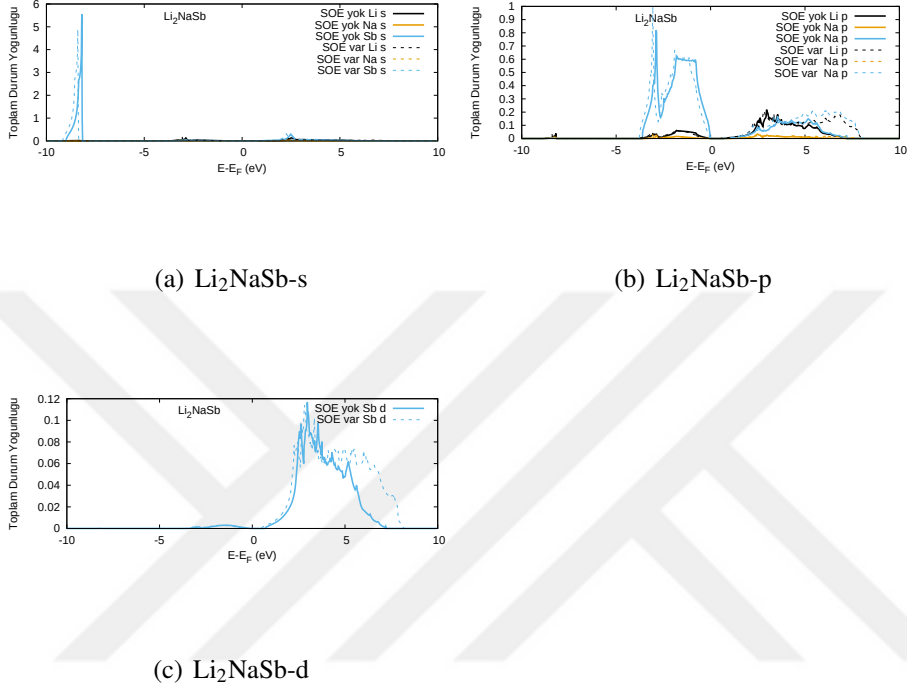
Şekil 6.3 : Toplam durum yoğunlukları

durum yoğunluklarında ki düz çizgiler spin-orbit etkileşmesi yok iken ki durumları, kesikli çizgiler ise spin-orbit etkileşmesi var iken ki durumları gösterir.

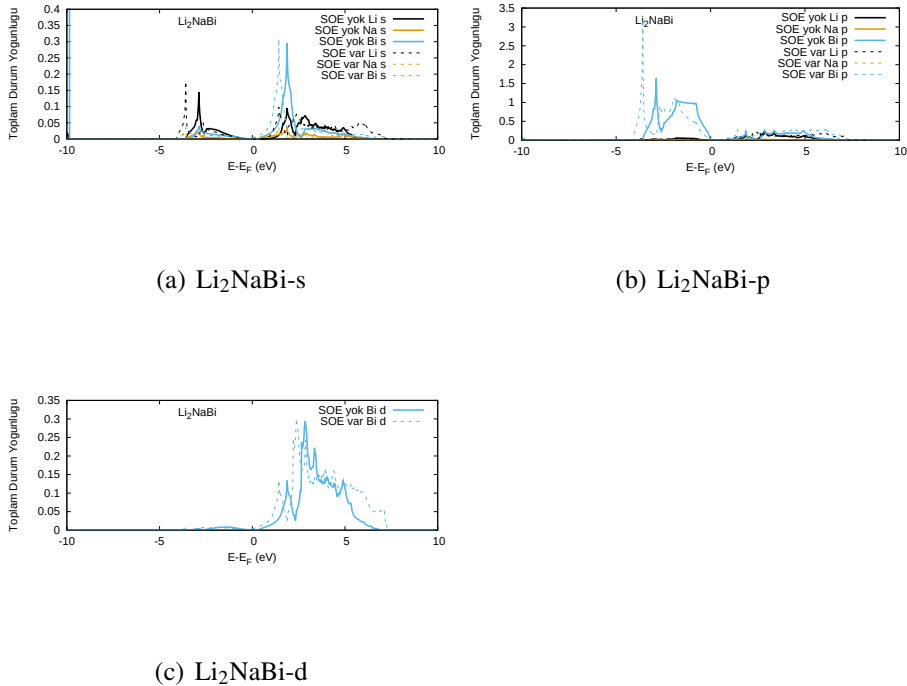
Yüzey merkezli kübik yapıların, toplam durum yoğunlukları genelleştirilmiş gradyen yaklaşımına göre hesaplanmıştır. Toplam durum yoğunluklarında -10 ila 10 eV enerji aralığında verilmiş olup -7 eV -10 eV arasındaki durumların bağlanmaya katkıları bulunmamaktadır. Toplam durum yoğunluklarının temel özelliği değerlik ve iletim bantlarının Sb ve Bi durumları tarafından domine edilmesidir. İletim bantlarına toplam katkı ise Şekil 6.4, 6.5, 6.6 ve 6.7’de ki s, p ve d durumlarından gelir. Ayrıca tüm bileşiklerin Fermi seviyeleri her bileşiğin kendi durumlarına göre ayarlanmıştır.

Li_2NaSb ve Li_2NaBi bileşiklerinin genel görünüşleri Şekil 6.3 (a ve b)’de benzerlik göstermektedir. Li_2NaBi SOE’li hesapta Fermi seviyesi etrafında bir miktar durumlar olduğu için yarı-metalik özellik gösterir. İlk pik, pniktogen(Grup 15 elementi) atomunun durumlarını, Li p durumlarından küçük bir katkı ile yansıtmaktadır. Bu pik(tepe), Şekil 6.2(a ve c)’deki düşük yatış bandına(low lying band) karşılık gelir ve genişliği, esasen Brillouin bölgesindeki Γ noktasının etrafındaki bölgeden kaynaklanır. Değerlik bantlarının geri kalan kısmı, esas olarak, pniktogen atomunun p, diğer atomların p ve s durumlarının katkısındandır. Sb ve Bi’nin s, p ve

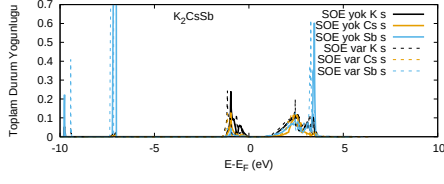
d katkıları var iken Li ve Na'nın sadece s ve p katkıları vardır. Bizmutun d durumu katkıları antimona göre daha yüksek seviyededir. Spin-orbit etkileşmesinin Li_2NaSb üzerinde büyük bir etkiye sahip olmamasına karşın, Fermi seviyesinin etrafındaki iletken bant üzerinde hafif bir etkiye sahip olduğunu gösterir.



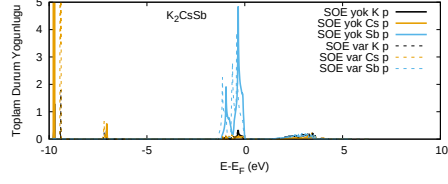
Şekil 6.4 : Li_2NaSb bileşiğinin s,p,d kısmi durum yoğunlukları



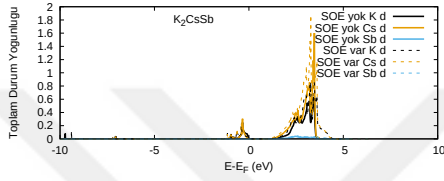
Şekil 6.5 : Li_2NaBi bileşiğinin s, p ve d seviyelerinin kısmi durum yoğunlukları



(a) $K_2CsSb-s$

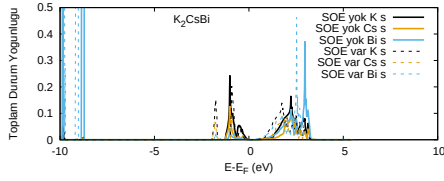


(b) $K_2CsSb-p$

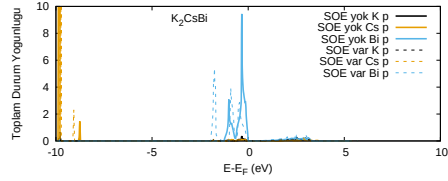


(c) $K_2CsSb-d$

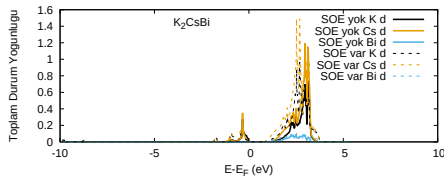
Şekil 6.6 : K_2CsSb bileşiğinin s, p ve d seviyelerinin kısmi durum yoğunlukları



(a) $K_2CsBi-s$



(b) $K_2CsBi-p$



(c) $K_2CsBi-d$

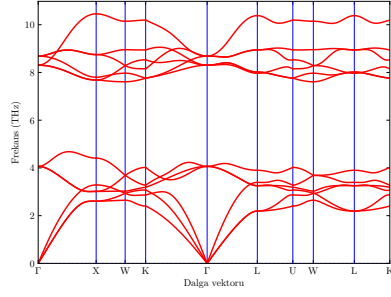
Şekil 6.7 : K_2CsBi bileşiğinin s, p ve d seviyelerinin kısmi durum yoğunlukları

K_2CsSb 'de Sb'nin p durumu, K_2CsBi 'de Bi'nin p durumu değerlik bandını oluşturur. Şekil 6.6'de K, Cs-d Sb-p, 6.7'de ise K, Cs-d, Bi-p iletim bandına en büyük katkıda bulunan durumlardır. K_2CsSb 'de en düşük değerlik bandı -7 eV enerji aralığında lokalize olan Sb 5s durumudur. Şekil 6.6 Sb p, 6.7'de Bi p, Cs durumları ile -1.2 ve 0 eV arasında daha fazla dağılım gösterir. Sb p ve Bi p durumları, K p durumların hibridizasyonu ile -1 eV ve 0 eV arasında yayılır, bu üst değerlik bantları, foto absorpsiyon işleminde başlangıç hallerini oluşturur (Ettema ve De Groot 1999).

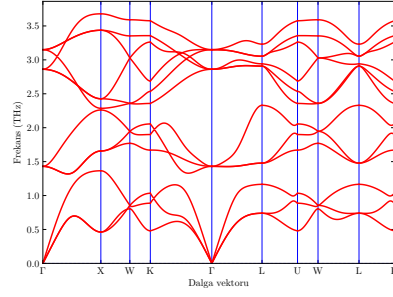
6.3.3 Fononlar ve Fonon Durum Yoğunlukları

Fonon spektrumunu kullanmak, yapı stabilitesini denetler ve kristal yapı stabilitesi, her fonon modu için frekansın hayali değil gerçek bir miktar olması gerektiğini gösterir (Togo ve Tanaka 2015, Zeeshan ve ark. 2017). Brillouin bölgesi içindeki yüksek simetri noktaları boyunca, Li_2NaSb , Li_2NaBi K_2CsSb ve K_2CsBi için fonon dağılım eğrileri Şekil 6.8'de, fonon durum yoğunlukları ise Şekil 6.9'ta verilmiştir. Benzer bir kristal yapıları nedeniyle, Li_2NaSb ve Li_2NaBi 'nin, K_2CsSb ve K_2CsBi 'nin fonon durum yoğunlukları benzer davranışlar sergiler. Bu malzemeler için hayali bir frekans yoktur, bu nedenle Li_2NaSb , Li_2NaBi , K_2CsSb K_2CsBi 'nin dinamik stabilitesini sağlanabilir.

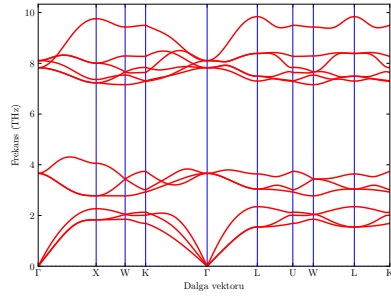
Li_2NaSb 'nin fonon frekanslarının genliğinin Li_2NaBi 'den daha büyük olduğu Şekil 6.8(a ve c)'de görülebilir. Bu büyüklük atomların kütle oranındaki değişimden kaynaklanır. Fonon boşluğu genişletilebilir ve atom kütesinin değişmesi nedeniyle akustik fonon frekanslarının genliği azaltılabilir. Şekil 6.8(a ve c) karşılaştırıldığında Li_2NaSb hem yüksek optik modlarda hemde düşük optik modlarda Li_2NaBi 'ye göre daha yüksek frekansa sahiptir. Akustik modlar Li_2NaSb 'de düşük optik modlarla karışmış olup Li_2NaBi 'de bu modlar karışmamıştır. Düşük frekanslı akustik fonon modlarının ve fonon boşluğundaki değişimin sebebi, Sb'den Bi'ye yükselen atom kütesidir. Şekil 6.8(a ve c)'de hesaplanan fonon durum yoğunluklarına göre yüksek frekanslarda optik fonon modlara hafif atomlar (Li ve Na atomu) katkıda bulunurken, düşük frekanslarda akustik fonon modlara ise daha ağır atomlar (Sb veya Bi atomu) katkıda bulunmuştur. Li_2NaBi 'nin akustik modlarının daha düşük olmasının sebebi Bi atomunun Sb atomundan daha ağır olmasıdır. Şekil 6.8 (a) ve 6.9 (c) incelendiğinde yüksek optik modlardaki titreşimlere katkı Li ve Na



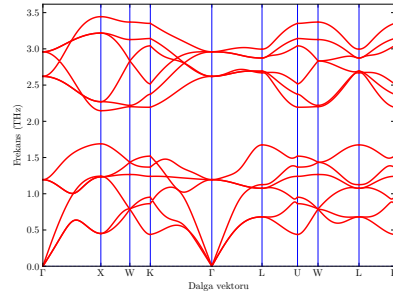
(a) Li_2NaSb



(b) K_2CsSb

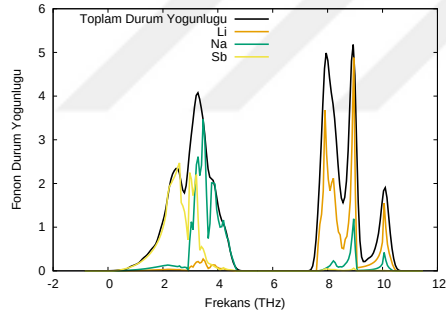


(c) Li_2NaBi

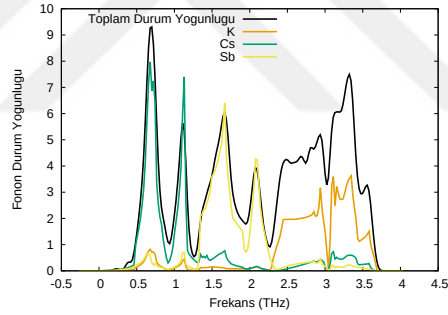


(d) K_2CsBi

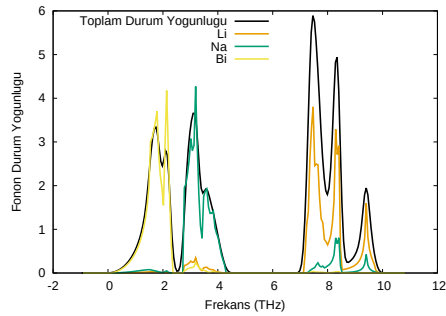
Şekil 6.8 : Fonon dağılım eğrileri



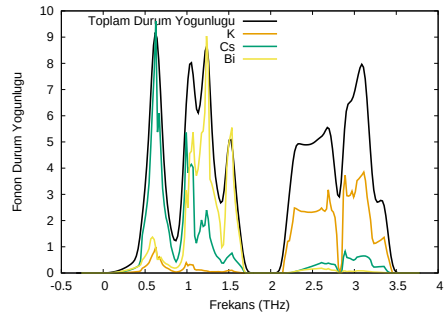
(a) Li_2NaSb



(b) K_2CsSb



(c) Li_2NaBi



(d) K_2CsBi

Şekil 6.9 : Fonon durum yoğunlukları

atomlarından gelmektedir. Li_2NaSb ve Li_2NaBi 'nin optik modlarında ki ufak fark Li_2NaSb bileşiğinin Çizelge 6.5'deki örgü parametrelerinin Li_2NaBi 'den %2.55 düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

K_2CsSb ve K_2CsBi malzemelerindeki elemenlerin fonon durum yoğunluklarına katkıları Li_2NaSb ve Li_2NaBi 'den farklıdır. Li_2NaSb ve Li_2NaBi sisteminde akustik modların katkısı pniktogen atomondan kaynaklanırken, Şekil 6.9(b ve d)'de de görülebileceği gibi K_2CsSb ve K_2CsBi malzemelerinde ki akustik modlara katkı Cs alkali metalinden gelmektedir. K_2CsSb 'de Sb yerine Bi koyduğumuzda 1 THz frekans civarında Cs ve Bi eşit katkı vermektedir.

6.4 Dielektrik Sabitleri ve Born Etkin Yükleri

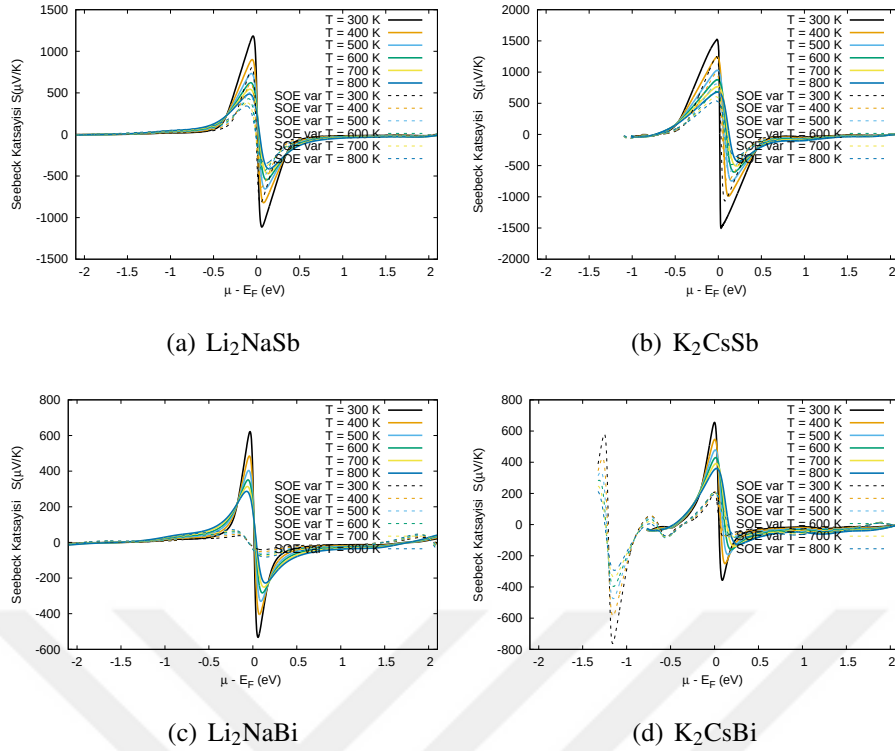
Statik ve yüksek frekanslı dielektrik sabitlerini hesaplamak için, Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı'ndaki yerel alan efektleri de dahil olmak üzere Born etkin yüklerini ve dielektrik sabitlerini belirlemek için VASP'da uygulanan yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon kuramını(YFPK) (Gonze 1997a) kullandık. Dielektrik sabitlerin yakınsaması k noktası yoğunluğuna karşı daha hassas olduğu için hesaplamalarımızda 8x8x8 k-ızgarası kullandık. Şekil 6.6'de dielektrik sabitleri ve Born etkin yükleri verilmiştir. Yüksek statik dielektrik sabiti değeri düşük bant boşluğu anlamına gelir (Ahmad ve ark. 2012). Bu bilgiye dayanarak Çizelge 6.6'da vermiş olduğumuz dielektrik sabitleri Şekil 6.2'de ki bant aralıklarıyla uyumludur. Malzemelerdeki Sb-Bi değişimi ya da alkali metal değişimi Born etkin yük değerlerinde çok fazla farka sebep olmamaktadır. Literatürde çalıştığımız malzemeler ile ilgili hesaplanmış dielektrik sabitleri ve Born etkin yükleri hesabı bulunmadığı için karşılaştırma yapılamamıştır.

Çizelge 6.6 : Dielektrik sabitleri ve Born etkin yükleri

ϵ		Dielektrik sabitleri	Z_a	Z_b	Z_c
Li_2NaSb	Bu çalışma	9.21	0.85	1.22	-2.92
Li_2NaBi	Bu çalışma	24.07	0.82	1.29	-3.10
K_2CsSb	Bu çalışma	7.57	0.95	1.22	-3.12
K_2CsBi	Bu çalışma	10.50	0.93	1.23	-3.10

6.4.1 Kimyasal Potansiyele Karşı Seebeck Katsayıları

Şekil 6.10'de Li_2NaSb , Li_2NaBi , K_2CsSb ve K_2CsBi 'nin farklı sıcaklıklarda (300 K, 400 K, 500 K, 600 K, 700 K ve 800 K) spin-orbit etkileşmesi var iken ve yok iken ki kimyasal potansiyelin bir fonksiyonu olarak Seebeck katsayıları

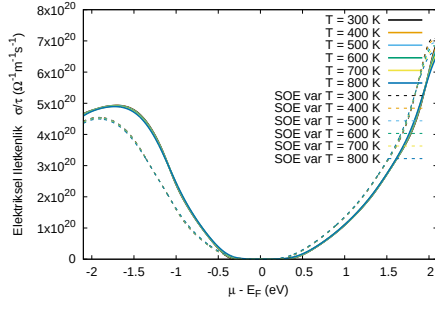


Şekil 6.10 : Kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayıları

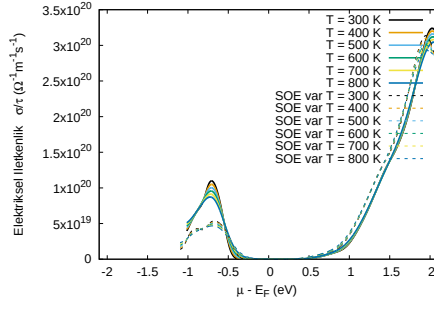
gösterilmektedir. Bu parametreler hesaplanırken BOLTZTRAP2 (Madsen ve ark. 2018) kodu kullanılmıştır. Düz çizgiler spin-orbit etkileşmesi olmayan değerler iken kesikli çizgiler spin-orbit etkileşmesi olan değerlerdir. Fermi seviyesine kıyasla kimyasal potansiyel μ 'nın pozitif bir değeri n-tipi katkılamayı gösterirken, negatif değeri p-tipi katkılamayı gösterir. Maksimum Seebeck katsayısı değeri 4 bileşik içinde 300 K'de ve n-tip katkılama tipindedir. Maksimum Seebeck katsayıları; Li_2NaSb için $1182 \mu\text{V/K}$, Li_2NaBi için $621 \mu\text{V/K}$, K_2CsSb için $1522 \mu\text{V/K}$ ve K_2CsBi için $656 \mu\text{V/K}$ 'dir. Farklı sıcaklıklarda Seebeck katsayısı eğrilerinin tepe noktaları Fermi seviyesinin yakınındadır. Bu noktalarda Seebeck katsayısı, bir yarı iletkenin genel elektriksel özelliklerini etkiler. Ayrıca Seebeck katsayısının maksimum değerinin, sıcaklıktaki artış ile azaldığı açıktır.

6.4.2 Kimyasal Potansiyele Karşı Elektriksel İletkenlik

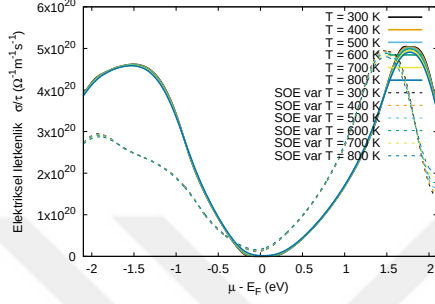
Şekil 6.11 elektriksel iletkenliğin kimyasal potansiyel ve sıcaklıkla değişimini göstermektedir, düz çizgiler spin-orbit etkileşmesi olmayan değerleri gösterirken kesikli çizgiler spin-orbit etkileşmesi olan değerlerdir. Şekillere bakıldığında σ/τ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişiminin çok fazla olmadığı görülmektedir. Spin orbit etkileşmesinin katkısı ise Bi içeren malzemelerde daha belirgindir. Bu etki hem



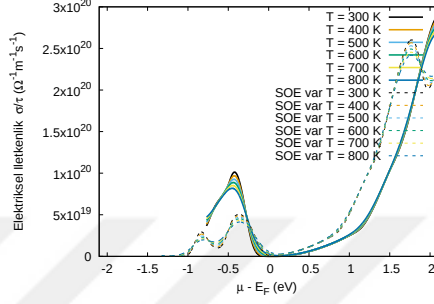
(a) Li₂NaSb



(b) K₂CsSb



(c) Li₂NaBi



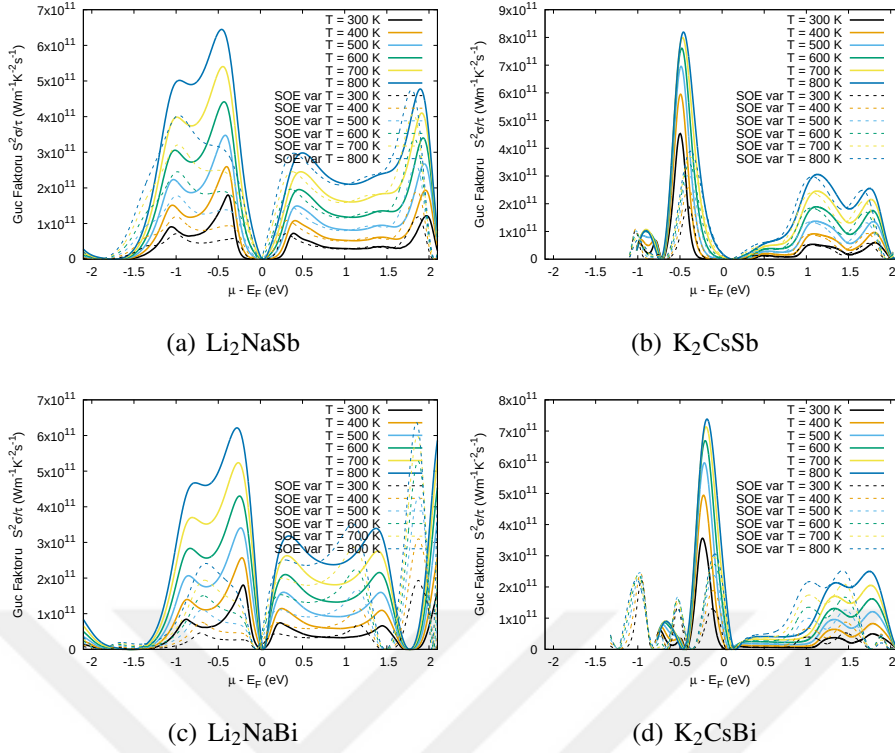
(d) K₂CsBi

Şekil 6.11 : Kimyasal potansiyele karşı elektriksel iletkenlik

p-tipi hem de n-tipi katkılama için geçerlidir. Elektriksel iletkenlik değeri, negatif olana kıyasla pozitif kimyasal potansiyel için daha yüksektir. Bu da n-tipin p-tip katkılamadan daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu gösterir.

6.4.3 Kimyasal Potansiyele Karşı Güç Faktörü

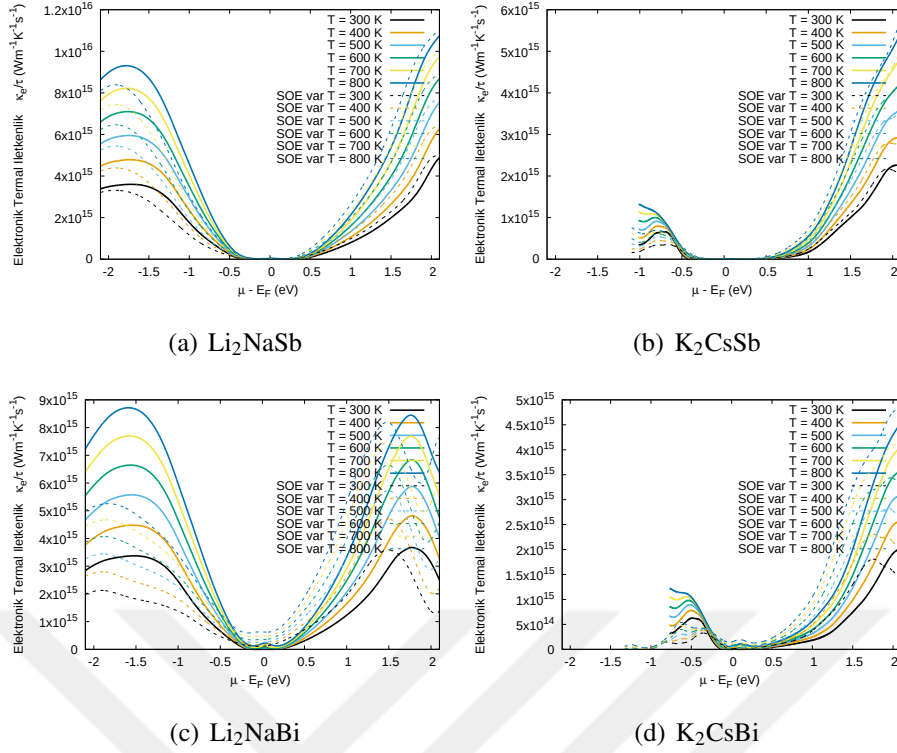
Şekil 6.12 Li₂NaSb, Li₂NaBi, K₂CsSb, ve K₂CsBi'nin güç faktörünün, spin-orbit etkileşmeli ve spin-orbit etkileşmesiz olarak kimyasal potansiyele karşı grafikleridir. Düşük ve orta sıcaklıklarda güç faktörü, katkılama türünden bağımsız olarak Li ve K konsantrasyonuna göre Seebeck katsayısı ile aynı şekilde gelişir. Genel olarak Li₂NaSb, Li₂NaBi, K₂CsSb, ve K₂CsBi'nin güç faktörünün maksimum değeri sıcaklık ile artmaktadır. Yüksek Seebeck katsayısı hem n-tipi hem de p-tipi katkılama için yüksek güç faktörüne yol açar ve p-tipi katkılama, n-tipi katkılamadan daha iyi sonuçlar verir. Güç faktörünün tepe noktaları 800 K'de Li₂NaSb için SOE'siz p-tip 6.45x10¹⁵ WK⁻²ms⁻¹, SOE'li n-tip 4.75x10¹¹ WK⁻²ms⁻¹, Li₂NaBi için SOE'siz p-tip 6.2x10¹¹ WK⁻²ms⁻¹, SOE'li n-tip 6.35x10¹¹ WK⁻²ms⁻¹, K₂CsSb SOE'siz p-tip 8.2x10¹¹ WK⁻²ms⁻¹, SOE'li p-tip 3.9x10¹¹ WK⁻²ms⁻¹, ve K₂CsBi için SOE'siz p-tip 7.4x10¹¹ WK⁻²ms⁻¹, SOE'li p-tip 3x10¹¹ WK⁻²ms⁻¹'dir



Şekil 6.12 : Kimyasal potansiyele karşı güç faktörü

6.4.4 Kimyasal Potansiyele Karşı Elektriksel Termal İletkenlik

Etkili termoelektrik cihazların tasarımında sıcaklık derecesini korumak için düşük termal iletkenliğe sahip malzemeler gereklidir. Isı iletkenliği ($\kappa = \kappa_e + \kappa_l$) elektron (elektronlar ve ısı taşıyan boşluklar) ve fonon (örgü boyunca hareket eden fononlar) katkılarından oluşur. BoltzTraP2 kodu buradaki sadece elektronik kısmı hesaplar. Şekil 6.13’de 4 malzeme için -2eV ile 2eV aralığında saniye başına elektronik termal iletkenliğin kimyasal potansiyel(μ) ve sıcaklıkla değişimini spin-orbit etkileşmeli ve spin-orbit etkileşmesiz olarak verilmiştir. Kimyasal potansiyel μ ’nün pozitif değeri, katkılamanın n-tip olduğunu, μ ’nün negatif değeri katkılamanın p-tip olduğunu gösterir. Şekil 6.13’de elektronik termal iletkenliğin kimyasal potansiyel ve sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Saniyedeki elektronik termal iletkenlik değeri, Li_2NaSb , K_2CsSb , ve K_2CsBi için pozitif kimyasal potansiyelde en yüksek iken Li_2NaBi negatif kimyasal potansiyelde en yüksek değere ulaşır.



Şekil 6.13 : Kimyasal potansiyele karşı elektriksel termal iletkenlik

6.4.5 Taşıyıcı Konsantrasyonlarına Karşı Seebeck Katsayıları

Şekil 6.14, Li₂NaSb, Li₂NaBi, K₂CsSb, ve K₂CsBi'nin n-tip ve p-tip olmak üzere taşıyıcı konsantrasyonunun ve sıcaklığın işlevi olarak Seebeck katsayılarını göstermektedir. Düz çizgiler spin-orbit etkileşmeli değerleri, kesikli çizgiler spin-orbit etkileşmesiz değerleri göstermektedir. Li₂NaSb ve K₂CsSb'nin Seebeck katsayısı artan sıcaklıkla artıp, artan taşıyıcı konsantrasyonu ile azalırken, Li₂NaBi ve K₂CsBi artan sıcaklıkla artarken, $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ve $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ arasında taşıyıcı konsantrasyonundaki artışla kısmi bir artış gösterip sonra tekrar azalır. Li₂NaBi ve K₂CsBi'de ki SOE'li Seebeck katsayısındaki büyük düşüşün sebebi Şekil 6.2'de SOE'li bant aralığının düşük olmasından dolayı bileşiklerin yarı metalik ve metalik özellik göstermesindendir. Genel olarak, Seebeck değeri maksimuma ulaştıktan sonra sıcaklıktan bağımsız olarak daha yüksek katkılama seviyelerine doğru kayar (Balout ve ark. 2015). Genellikle, verimli termoelektrik malzemeler için S değeri 200 $\mu\text{V/K}$ 'den büyük olmalıdır (Sun ve Singh 2016, Lv ve ark. 2014). Seebeck katsayıları karşılaştırıldığında, p-tip katkılama koşulları için en yüksek Seebeck değerleri; 800 K'de Li₂NaSb için 455 $\mu\text{V/K}$, 500 K'de Li₂NaBi için 380 $\mu\text{V/K}$, 800 K'de K₂CsSb

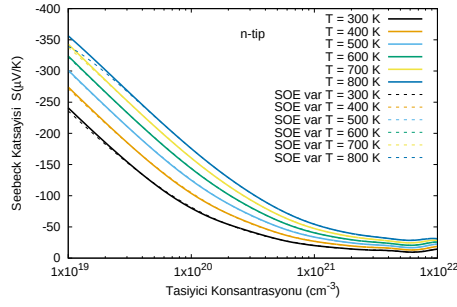
için $616 \mu\text{V/K}$, ve 400 K 'de K_2CsBi için $519 \mu\text{V/K}$ 'dir. n-tipi katkılama için en yüksek Seebeck değeri, 800 K 'de Li_2NaSb için $-356 \mu\text{V/K}$, 500 K 'de Li_2NaBi için $-290 \mu\text{V/K}$, 800 K 'de K_2CsSb için $-193 \mu\text{V/K}$, ve 800 K 'de K_2CsBi için $-121 \mu\text{V/K}$ 'dir.

6.4.6 Taşıyıcı Konsantrasyonlarına Karşı Elektriksel İletkenlik

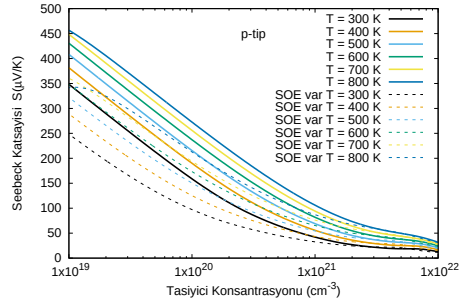
Şekil 6.15'te Li_2NaSb , Li_2NaBi , K_2CsSb , ve K_2CsBi malzemelerinin taşıyıcı konsantrasyonlarına karşı farklı sıcaklıklarda (300 K - 800 K) spin-orbit etkileşmeli ve spin-orbit etkileşmesiz elektriksel iletkenlikleri verilmiştir. Düşük ve orta katkılama seviyelerinde (10^{20} cm^{-3} 'ye kadar), katkılama tipine (n-tip, p-tip) ve sıcaklığa bakılmaksızın, katkılama seviyesi arttıkça σ/τ orta derecede artarken, daha yüksek katkılama seviyelerinde σ/τ belirgin şekilde artmaktadır. Elektriksel iletkenlik, taşıyıcı yoğunluğundaki artıştan dolayı sıcaklık arttıkça hafifçe artar. Seebeck katsayılarında p-tip, n-tipten üstün olmasına rağmen elektriksel iletkenlikte tam tersi bir durum vardır. Şekil 6.15'te de görüldüğü gibi Li_2NaSb , Li_2NaBi , K_2CsSb , ve K_2CsBi için elektriksel iletkenliğin n-tipi p-tipinden daha yüksektir. Bunun nedeni, iletim bandının Fermi seviyesi etrafındaki değerlik bandından çok daha fazla dağınık olması (Şekil 6.2), n-tipi katkılama için daha yüksek σ ile sonuçlanmasıdır. Şekil 6.15'de tüm malzemeler için hem n-tipi hem de p-tipi σ/τ 10^{20} cm^{-3} 'ten daha düşük taşıyıcı konsantrasyonları, optimizasyon aralığında küçük farklar gösterdiği görülebilir. Bu nedenle σ/τ , 10^{20} cm^{-3} 'den düşük farklı katkılama konsantrasyonları için güç faktörü $S^2\sigma$ üzerinde küçük bir etkiye sahip olacaktır.

6.4.7 Taşıyıcı Konsantrasyonlarına Karşı Güç faktörleri

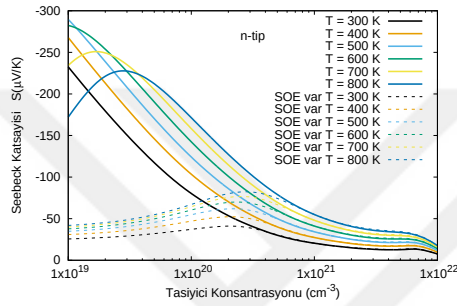
Şekil 6.16'da Li_2NaSb , Li_2NaBi , K_2CsSb , ve K_2CsBi için n-tip ve p-tip olarak hesaplanan güç faktörü $S^2\sigma/\tau$, gevşeme süresi τ ile birlikte verilmektedir. Güç faktörü spin-orbit etkileşmeli ve spin-orbit etkileşmesiz olarak hesaplanmış olup düz çizgiler spin-orbit etkileşmesiz sonuçları, kesikli çizgiler ise spin-orbit etkileşmeli sonuçları göstermektedir. Li_2NaSb , Li_2NaBi , K_2CsSb , ve K_2CsBi için p-tipi güç faktörü, n-tip güç faktöründen daha yüksektir, çünkü p-tip güç faktöründeki Seebeck katsayısı n-tip güç faktöründen daha yüksektir. Bu da p-tip katkılamayla daha iyi ZT elde edilebileceğini gösterir.



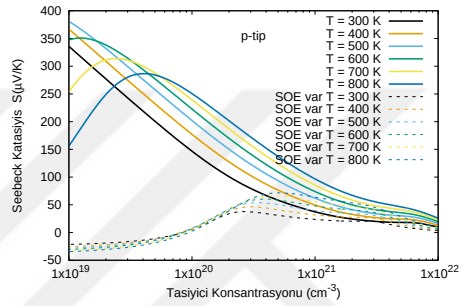
(a) Li₂NaSb n-tip



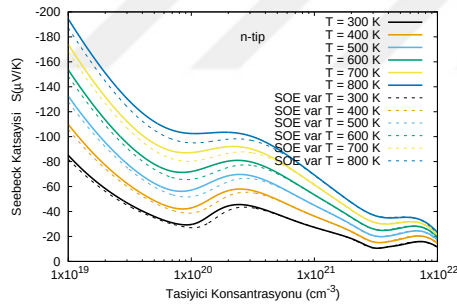
(b) Li₂NaSb p-tip



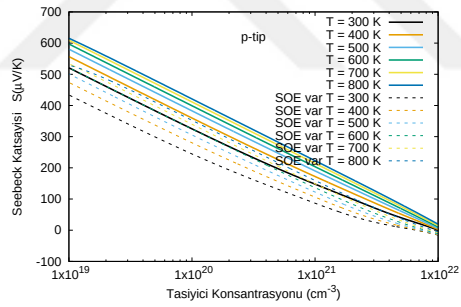
(c) Li₂NaBi n-tip



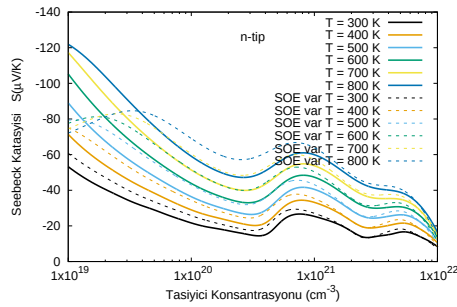
(d) Li₂NaBi p-tip



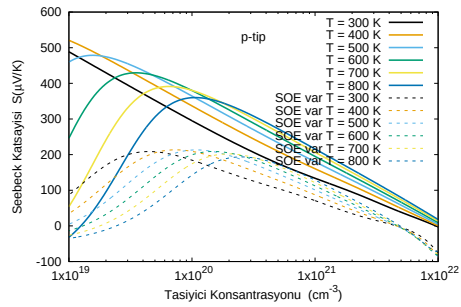
(e) K₂CsSb n-tip



(f) K₂CsSb p-tip

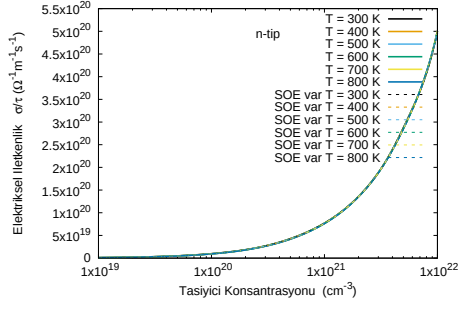


(g) K₂CsBi n-tip

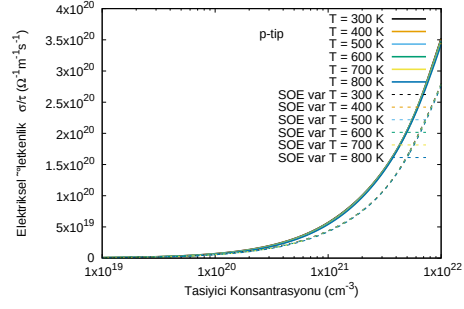


(h) K₂CsBi p-tip

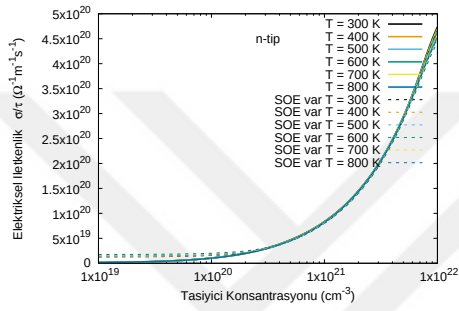
Şekil 6.14 : n-tip ve p-tip taşıyıcı konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak Seebeck katsayıları



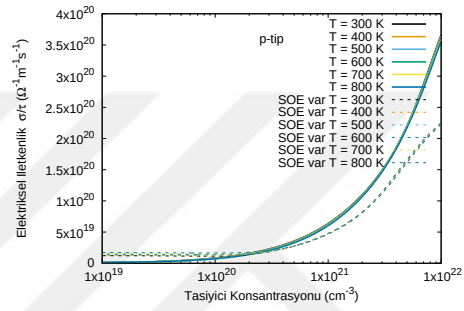
(a) Li_2NaSb n-tip



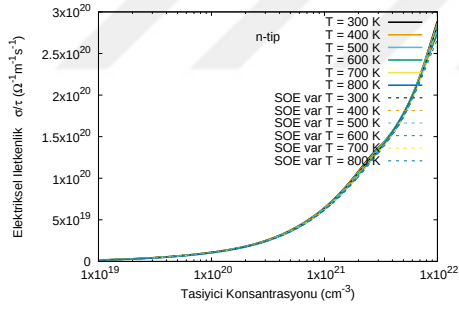
(b) Li_2NaSb p-tip



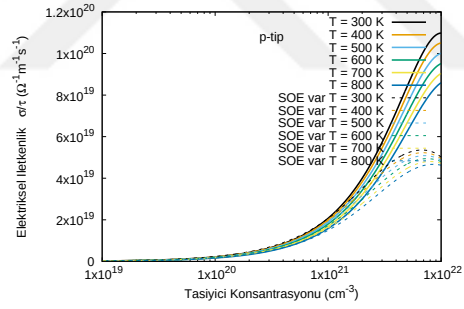
(c) Li_2NaBi n-tip



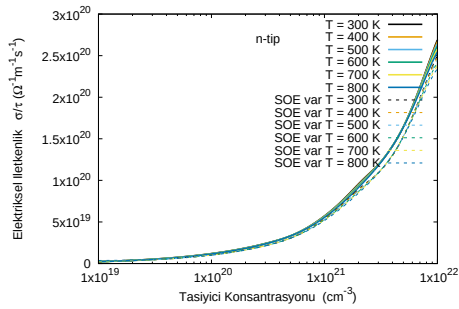
(d) Li_2NaBi p-tip



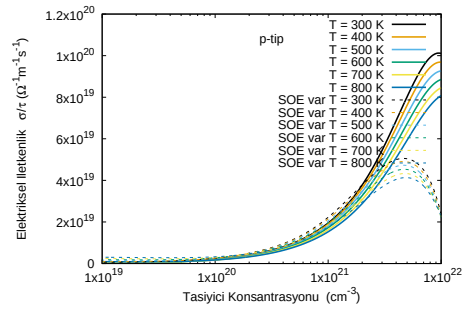
(e) K_2CsSb n-tip



(f) K_2CsSb p-tip



(g) K_2CsBi n-tip



(h) K_2CsBi p-tip

Şekil 6.15 : n-tip ve p-tip taşıyıcı konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak elektriksel iletkenlikler

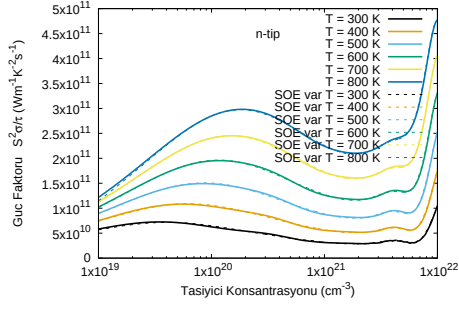
Li_2NaSb , Li_2NaBi , K_2CsSb , ve K_2CsBi için p-tip güç faktörleri 800 K'de sırasıyla, $6.45 \times 10^{11} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$, $4.0 \times 10^{11} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$, $8.18 \times 10^{11} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$, $7.37 \times 10^{11} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$ 'dir. Buradan K_2CsSb 'nin Li_2NaSb , Li_2NaBi , ve K_2CsBi 'den daha yüksek bir termoelektrik performans gösterebileceği çıkarılabilir. Ayrıca, optimum taşıyıcı konsantrasyon seviyelerinde (10^{19}cm^{-3} , 10^{20}cm^{-3}) p-tipi güç faktörlerinin farklı sıcaklıklarda küçük farklılıklar gösterdiğini, yani diğer bir deyişle, p-tipi güç faktörlerinin bu konsantrasyon seviyelerinde zayıf sıcaklık bağımlılığına sahip olduğunu Şekil 6.16'da görülebilir. Güç faktörlerinde SOE'nin p-tipi katkılarında çok daha önemli olduğu ve tüm malzemelerde güç faktörü değerini 3-4 kat düşürdüğü görülmektedir.

6.4.8 Taşıyıcı Konsantrasyonlarına Karşı Elektronik Termal İletkenlik

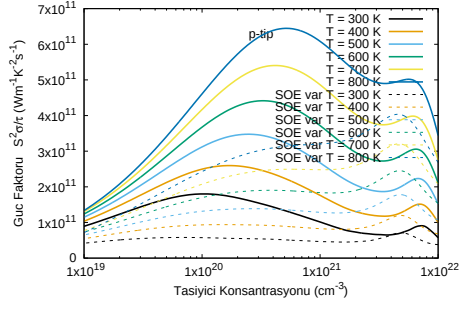
Şekil 6.17'de malzemelerin gevşeme süresi τ 'ya bağlı elektronik termal iletkenlikleri κ_e spin-orbit etkileşmeli ve spin-orbit etkileşmesiz olarak gösterilmiştir. Şekil 6.17'de da görüldüğü gibi tüm bileşikler için p-tipi κ_e , açıkça n-tipinden daha düşüktür. Bu sonuçlar, p-tipi katkılamada n-tipine göre daha iyi termoelektrik performansın elde edilebileceğini göstermektedir. Spin-orbit etkileşmesi n-tip hesaplarda çok fazla bir değişime sebep olmazken p-tip hesaplarda Li_2NaBi ve K_2CsBi 'de düşümlere sebep olmuştur bu da Bi elementinin Sb elementine göre SOE'nin daha fazla olduğunu göstermektedir.. Artan sıcaklıkta SOE'li ve SOE'siz hesaplarda elektronik termal iletkenlik yükselmiştir.

6.4.9 Fayda Faktörü (ZT) Öngörülleri

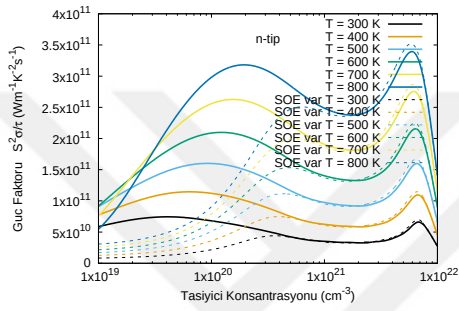
Termoelektrik özellikleri temel prensiplerden elde edilmiş bant yapılarını kullanarak, sabit gevşeme zamanı yaklaşımı ve katı bant yaklaşımı ile elde ettik. Bir malzemenin fayda faktörünün değerini en çok etkileyen özelliklerinden biri de örgü termal iletkenliğidir. Bildiğimiz kadarıyla deneysel veriler bulunmadığı için biz de çalıştığımız malzemelerden yüksek güç faktörüne sahip Li_2NaSb ve K_2CsSb malzemeleri için bir ZT öngörüsünde bulunabilmek için bu malzemelerin ve Li_3Sb 'nin örgü termal iletkenliğini hesapladık. Hesaplama detayları bölümünde de belirtildiği gibi önce yoğunluk fonksiyoneli tedirginme kuramı ile ikinci ve üçüncü derece kuvvet sabitlerini elde ettik. Doğrusallaştırılmış Boltzmann denkleminin



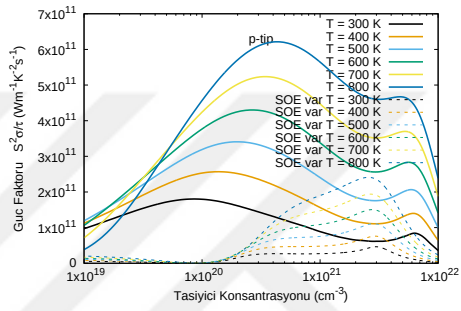
(a) Li_2NaSb n-tip



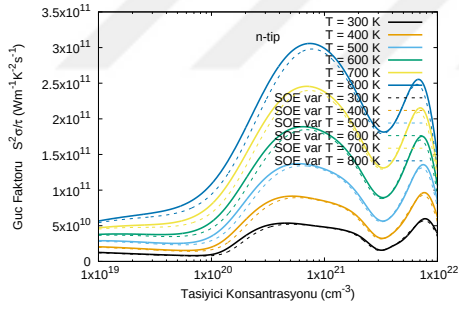
(b) Li_2NaSb p-tip



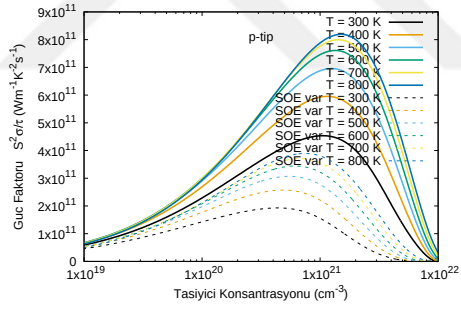
(c) Li_2NaBi n-tip



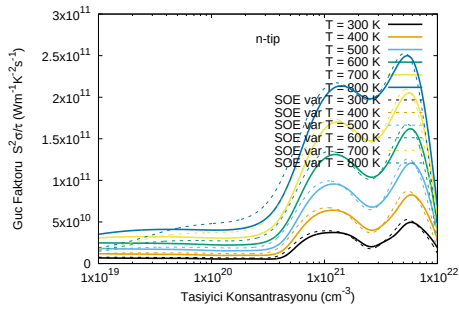
(d) Li_2NaBi p-tip



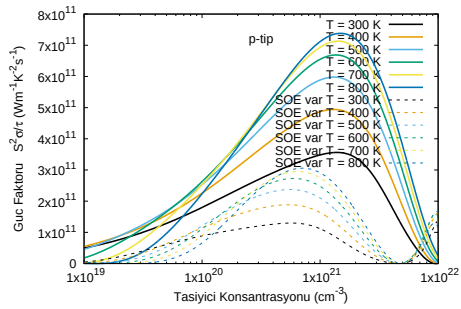
(e) K_2CsSb n-tip



(f) K_2CsSb p-tip

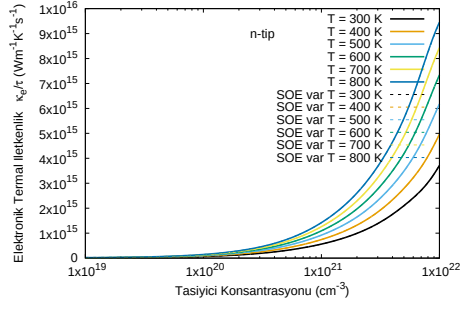


(g) K_2CsBi n-tip

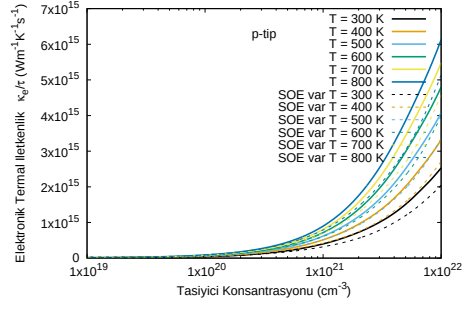


(h) K_2CsBi p-tip

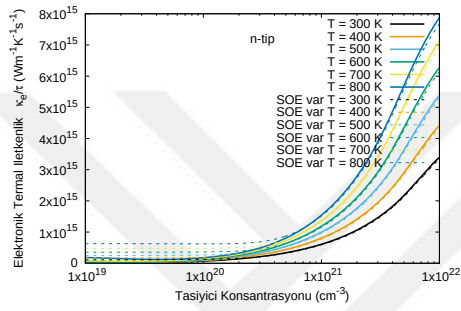
Şekil 6.16 : n-tip ve p-tip taşıyıcı konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak güç faktörleri



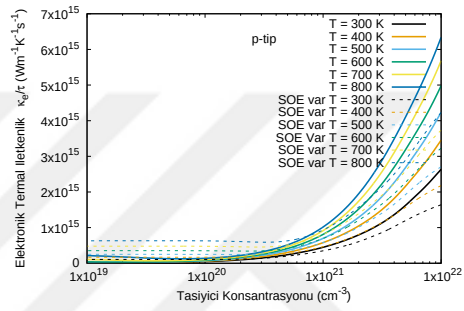
(a) Li₂NaSb n-tip



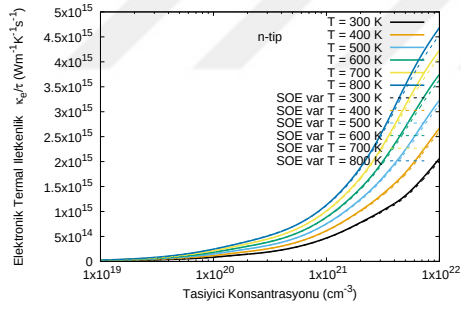
(b) Li₂NaSb p-tip



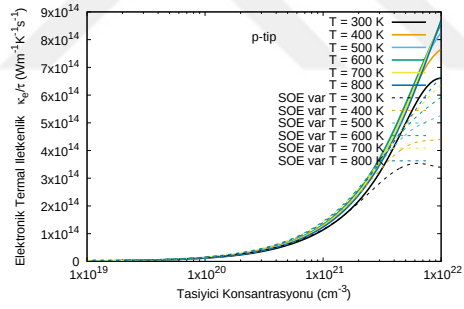
(c) Li₂NaBi n-tip



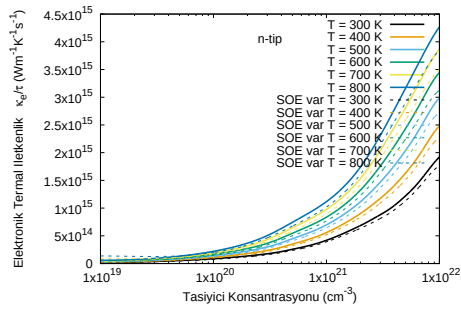
(d) Li₂NaBi p-tip



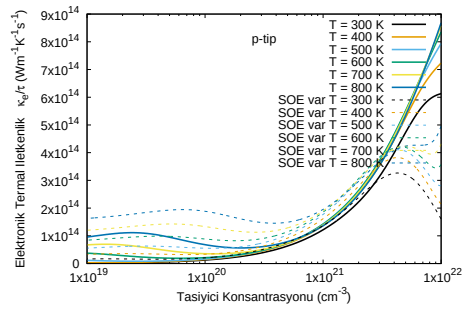
(e) K₂CsSb n-tip



(f) K₂CsSb p-tip



(g) K₂CsBi n-tip



(h) K₂CsBi p-tip

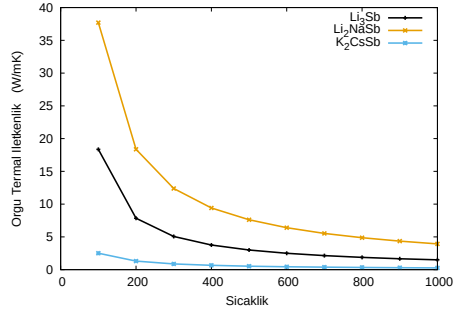
Şekil 6.17 : n-tip ve p-tip taşıyıcı konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak elektronik termal iletkenlik

iteratif köşegenleştirme yöntemi ile çözülmesi sonucunda da örgü termal iletkenlikleri hesapladık. Sonuçlar Şekil 6.18’de verilmiştir. K_3Sb malzemesinde fonon dağılım eğrilerinde negatif frekanslar elde edildiği için(burada gösterilmemiştir) termal iletkenlik hesaplanamamıştır. Hesaplanan üç malzeme karşılaştırıldığında en yüksek termal iletkenlik Li_2NaSb ’de olup 300 K’deki değeri 12.3 W/mK’dir. Bu malzemedeki Na atomları yerine Li atomları koyarak elde ettiğimiz Li_3Sb malzemesi ise 300 K’de 5 W/mK olarak hesaplanmıştır. Bu değer süper hücre ve donmuş-fonon yöntemleri ile hesaplanmış Yang ve ark. (2018) çalışmasında 2.2 W/mK olarak elde edilmiş olup bizim hesapladığımız değer yaklaşık yarısıdır. Li_2NaSb ve Li_3Sb ’nin örgü termal iletkenliği arasındaki bu fark iki malzemenin fonon grup hızları ve fonon gevşeme zamanındaki farklardan kaynaklanmış olabilir. Bu farkın incelenmesi tez kapsamı dışındadır.

K_2CsSb malzemesinde ise elde edilen örgü termal iletkenliği oldukça düşük olup 300 K’de 0.82 W/mK değeri almaktadır.

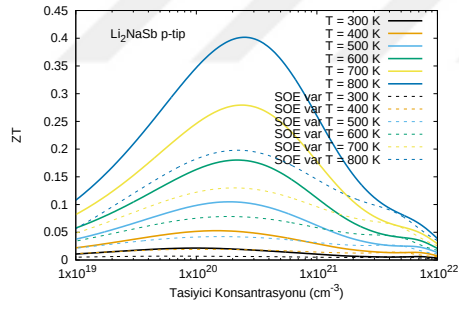
Hesaplanmış olduğumuz örgü termal iletkenlikleri kullanarak ve gevşeme sabiti olarak da Yang ve ark. (2018)’i takiben 5 femtosaniye alıp elde ettiğimiz ZT değerleri Şekil 6.19’da verilmiştir. Hem Li_2NaSb ’nin hem de K_2CsSb ’nin n-tipi katkılamlarında SOE sonucu çok fazla etkilememiştir. Ancak p-tipi katkılamlarlarda SOE’nin etkisi oldukça fazla olup ZT değerini SOE’siz olana göre yarıya kadar düşürmektedir. SOE’li sonuçları dikkate alırsak 800 K’de en yüksek ZT değerleri n-tipi Li_2NaSb için $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ konsantrasyonunda $ZT=0.2$ değeri, n-tipi K_2CsSb için $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ konsantrasyonunda $ZT=0.72$ değeri elde edilmiştir. p-tipi Li_2NaSb için ise 800 K’de $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ konsantrasyonunda $ZT=0.40$ değeri, p-tipi K_2CsSb için 800 K’de $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ konsantrasyonunda $ZT=5.90$ değeri elde edilmiştir.

Elde ettiğimiz bu sonuçlarda K_2CsSb ’nin düşük örgü termal iletkenliği ve yüksek Seebeck katsayısına sahip olması termoelektrik olarak umut vaadeden bir malzeme olduğunu göstermektedir.

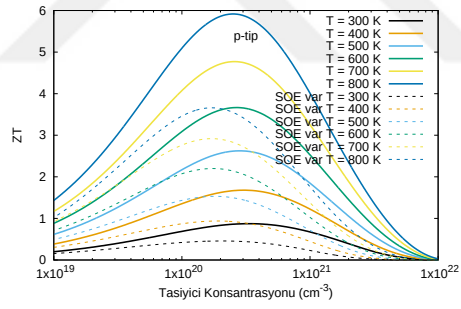


(a) Li_3Sb , Li_2NaSb , K_2CsSb

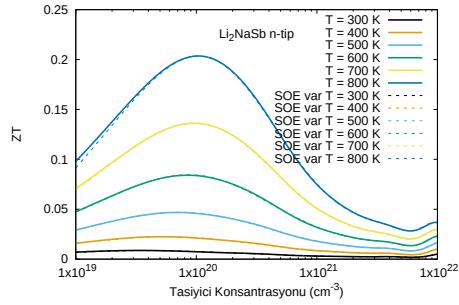
Şekil 6.18 : Örgü Termal İletkenlik



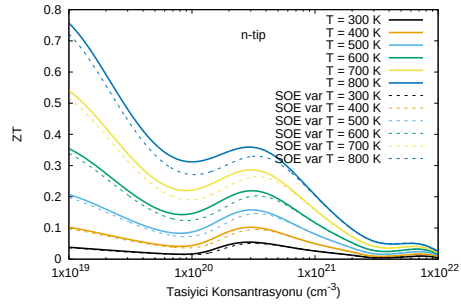
(a) Li_2NaSb p-tip



(b) K_2CsSb p-tip



(c) Li_2NaSb n-tip



(d) K_2CsSb n-tip

Şekil 6.19 : Termal İletkenlik

7. SONUÇ

Bu tez çalışmasında Xing ve ark. (2017) yapmış olduğu çalışmada potansiyel termoelektrik malzemeler olarak bahsettikleri Li_2NaSb , K_2CsSb 'nin ve bu malzemelerde ki Sb yerine Bi koyarak yeni tasarladığımız Li_2NaBi ve K_2CsBi 'nin taban durumundaki termoelektrik özelliklerini inceledik. Boltzmann taşıyım denklemi ile birlikte ilk prensip hesaplamalarından malzemelerin elektronik yapılarını ve özelliklerini belirledik. Antimon ve Bizmut atomlarının bileşiklerde oluşturdukları farkları inceledik. Bu elektronik özellikleri incelerken spin-orbit etkileşmesinide ayrıca göz önünde bulundurduk. Bu malzemeler için hesapladığımız örgü parametreleri değerleri, Li_2NaSb için 6.835 Å, Li_2NaBi için 7.014 Å, K_2CsSb için 8.730 Å, K_2CsBi 8.985 Å'dır. Hesapladığımız örgü parametreleri diğer deneysel çalışmalara göre Li_2NaSb için %0.54, K_2CsSb için ise %1.39 daha yüksek bulundu. Literatürde Li_2NaBi ve K_2CsBi için hesaplanan deneysel örgü parametresi değeri bulunmamaktadır bu yüzden bu bileşikler için karşılaştırma yapılmadı. Ayriyetten Birch-Murnaghan denklemi (Hebbache ve Zemzemi 2004) kullanarak hesapladığımız hacim modülü ve hacim modülünün basınca bağımlılığı Şekil 6.1'de verilmiş olup diğer hesaplarla karşılaştırıldı. Hacim modülü diğer hesaplamalardan Li_2NaSb için %0.81, Li_2NaBi için %0.39, K_2CsSb için %16 daha düşük bulundu. K_2CsBi için literatürde hesaplanmış bir hacim modülü değeri bulunmamaktadır.

Hesaplanan örgü parametrelerinden faydalanarak Kohn-Sham denklemleri ile çözülerek malzemelerin elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları hesaplanmış olup Şekil 6.2 ve 6.3'te verilmiştir. Buna bağlı olarak kısmi durum yoğunlukları da elektronik katkıyı daha iyi anlamak için hesaplanmış olup Şekil 6.4, 6.5, 6.6 ve 6.7 verilmiştir. Toplam durum yoğunlukları için Şekil 6.3'te spin-orbit etkileşmesi göz önüne alındığında fermi seviyesinde(0 noktasında) diğer 3 bileşik sıfırın altına düşerken Li_2NaBi bileşiği sıfırın hemen üstünden yükselmiştir. Li_2NaBi için buradaki bant aralığı da -0.22 eV'dir, tüm bilgiler bize Li_2NaBi 'nin yarı-metalik özellik gösterdiğini açıklar.

Fonon frekansları ve fonon durum yoğunlukları Brillouin bölgesi içindeki yüksek simetri noktaları boyunca hesaplandı. Li_2NaSb , Li_2NaBi , K_2CsSb ve K_2CsBi için fonon dağılım eğrileri Şekil 6.8’de, fonon durum yoğunlukları ise Şekil 6.9’da verildi. Benzer bir kristal yapıları sebebiyle, Li_2NaSb ve Li_2NaBi ’nin, K_2CsSb ve K_2CsBi ’nin fonon durum yoğunlukları benzer davranışlar sergiledi. Şekil 6.8’deki tüm bileşiklerin fonon frekansları yüksek simetride pozitif davranış sergilediği için bu bileşikler kararlı yapıda bulunurlar. Bu bileşiklerin literatürde hesaplanmış fonon frekansı ve fonon durum yoğunluğu hesabı olmadığı için karşılaştırma yapılamamıştır.

Li_2NaSb ve K_2CsSb ’nin fayda faktörü (ZT) ile ilgili bir öngöründe bulunabilmek için örgü termal iletkenliklerini doğrusallaştırılmış Boltzmann denkleminin iteratif köşegenleştirme yöntemi ile çözülmesi sonucunda hesapladık. Bu sonuçları Şekil 6.18’de verdik. Termoelektrik özellikleri hesaplamak için temel prensiplerden elde edilmiş bant yapılarını kullandık ve sabit gevşeme zamanı yaklaşımı ile katı bant yaklaşımını elde ettik. Hesaplanan üç malzeme karşılaştırıldığında termal iletkenlikleri Li_2NaSb için 300 K’de 12.3 W/mK, K_2CsSb için 300 K’de 0.87 W/mK, Li_3Bi için 300 K’de 5 W/mK’dir. Hesaplamış olduğumuz örgü termal iletkenlikleri kullanarak elde ettiğimiz ZT değerleri Şekil 6.19’da verilmiştir. Hesapladığımız bu ZT değerlerinde Li_2NaSb ve K_2CsSb ’nin n-tipi katkılamalarında SOE’nin sonucu çok fazla etkilemediği görülmüştür. Ancak p-tipi katkılamalarda SOE’nin etkisi oldukça fazla olup Li_2NaSb için %50, K_2CsSb için %40 azalmıştır. Bu tez çalışmasındaki tüm malzemelerimizi karşılaştırdığımızda Li_2NaSb , Li_2NaBi ve K_2CsBi ’ye göre K_2CsSb ’nin düşük örgü termal iletkenliği ve yüksek Seebeck katsayısına sahip olması sebebiyle çalıştığımız malzemeler arasında termoelektrik malzeme olarak oldukça umut vadetmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, I., Amin, B., Maqbool, M., Muhammad, S., Murtaza, G., Ali, S., Noor, N. A. (2012). Optoelectronic Response of GeZn_2O_4 through the Modified Becke—Johnson Potential. *Chinese Phys. Lett.*, 29(9):097102.
- Altenkirch, E. (1911). Elektrochemische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung. *Phys. Zeitschrift*, 12(1):920–924.
- Androulakis, J., Hsu, K. F., Pcionek, R., Kong, H., Uher, C., D'Angelo, J. J., Downey, A., Hogan, T., Kanatzidis, M. G. (2006). Nanostructuring and high thermoelectric efficiency in p-type $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_m\text{SbTe}_{2+m}$. *Adv. Mater.*, 18(9):1170–1173.
- Androulakis, J., Lin, C. H., Kong, H. J., Uher, C., Wu, C. I., Hogan, T., Cook, B. A., Caillat, T., Paraskevopoulos, K. M., Kanatzidis, M. G. (2007). Spinodal decomposition and nucleation and growth as a means to bulk nanostructured thermoelectrics: Enhanced performance in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te-PbS}$. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(31):9780–9788.
- Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia.
- Balout, H., Boulet, P., Record, M. C. (2015). Inserting Tin or Antimony Atoms into Mg_2Si : Effect on the Electronic and Thermoelectric Properties. *J. Electron. Mater.*, 44(11):4452–4464.
- Baranowski, L. L., Snyder, G. J., Toberer, E. S. (2014). The Misconception of Maximum Power and Power Factor in Thermoelectrics. *J. Appl. Phys.*, 115(1):1–5.
- Baroni, S., de Gironcoli, S., Dal Corso, A., Giannozzi, P. (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73(2):515–562.
- Baroni, S., Giannozzi, P., Testa, A. (1987). Green-Function Approach to Linear Response in Solids. *Phys. Rev. Lett.*, 58(18):1861–1864.
- Born, M., Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.*, 389(20):457–484.
- Bransden, B. H., Joachain, C. J., Education, P. (2003). The physics of atoms and molecules. *Opt. Astron. Spectrosc.*, pages 2–7.
- Brauer, G. (1963). *PREPARATIVE INORGANIC CHEMISTRY*, volume 1. Academic Press, London, second edition.
- Bulusu, A., Walker, D. G. (2008). Review of electronic transport models for thermoelectric materials. *Superlattices Microstruct.*, 44(1):1–36.

- Burke, K. (2012). Perspective on density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 136(Xc):1–10.
- Capelle K. (2006). A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. *Cond-Mat-Mtrl-Sci*, 1-59(4):1318–1343.
- Carey, R., Newman, D., Wears, M. (2000). Giant low-temperature enhancement of magneto-optic Kerr effects in PtMnSb. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 62(3):1520–1523.
- Cepellotti, A., Fugallo, G., Paulatto, L., Lazzeri, M., Mauri, F., Marzari, N. (2015). Phonon hydrodynamics in two-dimensional materials. *Nat. Commun.*, 6:1–7.
- Chadov, S., Qi, X., Kübler, J., Fecher, G. H., Felser, C., Zhang, S. C. (2010a). Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds. *Nat. Mater.*, 9(7):541–545.
- Chadov, S., Qi, X., Kübler, J., Fecher, G. H., Felser, C., Zhang, S. C. (2010b). Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds. *Nat. Mater.*, 9(7):541–545.
- Chaput, L., Togo, A., Tanaka, I., Hug, G. (2011). Phonon-phonon interactions in transition metals. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 84(9):1–6.
- Chen, S., Ren, Z. (2013). Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications. *Mater. Today*, 16(10):387–395.
- Chen, Z. G., Hana, G., Yanga, L., Cheng, L., Zou, J. (2012). Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 22(6):535–549.
- Coleman, A. J. (1960). Structure of Fermion Density Matrices. *Rev. Mod. Phys.*, 175(3).
- Dames, C. (2016). Cost optimization of thermoelectric materials for power generation: The case for ZT at (almost) any cost. *Scr. Mater.*, 111(June):16–22.
- Ebel, R., Croissant, M., Masih, J., Calder, K., Thomas, R. (1996). *International energy outlook: U.S. Department of Energy*. U.S. Energy Information Administration.
- Engel, E., Dreizler, R. M. (2011). *Density Functional Theory: An Advanced Course*. Scientific Research.
- Englisch, H., Englisch, R. (1983). Hohenberg-Kohn theorem and non-V-representable densities. *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, 121(1-2):253–268.
- Ettema, A. R., De Groot, R. A. (1999). Bandstructure calculations of the hexagonal and cubic phases of K₃Sb. *J. Phys. Condens. Matter*, 11(3):759–766.
- Ettema, A. R., de Groot, R. A. (2002). Electronic structure of Cs₂KSb and K₂CsSb. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 66(11):1151021–1151024.
- Feynman, R. P. (1939). Forces in Molecules. *Phys. Rev.*, 56.
- Flage-Larsen, E., Martin Lovvik, O. (2016). *Thermoelectrics And Its Energy Harvesting: Materials, Preparation, And Characterization In Thermoelectrics*. Taylor & Francis Group.

- Fuchs, M., Bockstedte, M., Pehlke, E., Scheffler, M. (1998). Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations: The role of core-valence exchange correlation. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 57(4):2134–2145.
- Fugallo, G., Cepellotti, A., Paulatto, L., Lazzeri, M., Marzari, N., Mauri, F. (2014). Thermal Conductivity of Graphene and Graphite: Collective Excitations and Mean Free Paths. *Nano Lett.*, 14(11):6109–6114.
- Fugallo, G., Lazzeri, M., Paulatto, L., Mauri, F. (2013). Ab initio variational approach for evaluating lattice thermal conductivity. *Phys. Rev. B*, 88(4):045430–.
- Galanakis, I., Dederichs, P. H., Papanikolaou, N. (2002a). Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 66(13):1–10.
- Galanakis, I., Dederichs, P. H., Papanikolaou, N. (2002b). Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66(17).
- Galanakis, I., Dederichs, P. H., Papanikolaou, N. (2002c). Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 66(17):1–9.
- Gilbert, T. L. (1975). Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials. *Phys. Rev. B*, 12(6):2111–2120.
- Gonze, X. (1997a). Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 55(16):10355–10368.
- Gonze, X. (1997b). First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 55(16):10337–10354.
- Gonze, X., Allan, D. C., Teter, M. P. (1992). Dielectric tensor, effective charges, and phonons in -quartz by variational density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. Lett.*, 68(24):3603–3606.
- Hamann, D., Schlüter, M., Chiang, C. (1979). Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1494–1497.
- Hamann, D. R. (2013). Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 88(8):1–10.
- Harris, S. (1971). *An Introduction to the Theory of the Boltzmann Equation*. Springer, New York, NY.
- He, J., Amsler, M., Xia, Y., Naghavi, S. S., Hegde, V. I., Hao, S., Goedecker, S., Ozolinš, V., Wolverton, C. (2016). Ultralow Thermal Conductivity in Full Heusler Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 117(4):1–6.
- Hebbache, M., Zemzemi, M. (2004). Ab initio study of high-pressure behavior of a low compressibility metal and a hard material: Osmium and diamond. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 70(22):5–10.
- Hellmann, H. (1937). *Einführung in die Quantenchemie*. Springer, Leipzig: Franz Deuticke 285.

- Herring, C. (1940). A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, 57(12):1169–1177.
- Heusler, F. (1904). Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen. *Zeitschrift für Angew. Chemie*, 17(9):260–264.
- Heusler, V. O. (1934). Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. *Ann. Phys.*, 5(19).
- Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871.
- Hurng, W. M. (1991). Preparation and structure identification of Li_2NaSb . *Mater. Res. Bull.*, 26(6):439–442.
- Jones, R. O. (2015). Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Rev. Mod. Phys.*, 87(3):897–923.
- Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 59(3):1758–1775.
- Kalarasse, L., Bennecer, B., Kalarasse, F. (2011). Elastic and electronic properties of the alkali pnictide compounds Li_3Sb , Li_3Bi , Li_2NaSb and Li_2NaBi . *Comput. Mater. Sci.*, 50(10):2880–2885.
- Kalarasse, L., Bennecer, B. Æ., Kalarasse, F., Djeroud, S. (2010). Journal of Physics and Chemistry of Solids Pressure effect on the electronic and optical properties of the alkali antimonide semiconductors Cs_3Sb , KCs_2Sb , CsK_2Sb and K_3Sb : Ab initio study. *J. Phys. Chem. Solids*, 71:1732–1741.
- Kasap, S. (2001). Thermoelectric Effects in Metals. *Dep. Electr. Eng. Univ. Saskatchewan, Canada*, pages 1–11.
- Kirillova, M. M., Makhnev, A. A., Shreder, E. I., Dyakina, V. P., Gorina, N. B. (1995). Interband Optical Absorption and Plasma Effects in Half-Metallic XMnY Ferromagnets. *Phys. Status Solidi*, 187(1):231–240.
- Kittel, C. (1976). *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley Sons, Berkeley, seventh edition.
- Koelling, D., Wood, J. (1986). On the interpolation of eigenvalues and a resultant integration scheme. *J. Comput. Phys.*, 67(2):253–262.
- Kohn, W. (1999). Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71(5):1253–1266.
- Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A).
- Kresse, G., Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54(16):11169–11186.
- Leonova, M. E., Sevast'yanova, L. G., Gulish, O. K., Burdina, K. P. (2001). New Cubic Phases in the Li–Na–Sb–Bi System. *Inorg. Mater.*, 37(12):1270–1273.
- Levy, M. (1979). Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 76(12):6062–6065.

- Lozier, D. W. (2003). NIST Digital Library of Mathematical Functions. *Ann. Math. Artif. Intell.*, 38(1-3):105–119.
- Lv, H. Y., Lu, W. J., Shao, D. F., Liu, Y., Tan, S. G., Sun, Y. P. (2014). Perfect charge compensation in WTe₂ for the extraordinary magnetoresistance: From bulk to monolayer. *EPL (Europhysics Lett.)*, pages 2–5.
- Ma, Y., Hao, Q., Poudel, B., Lan, Y., Yu, B., Wang, D., Chen, G., Ren, Z. (2008). Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in p-Type Nanostructured Bismuth Antimony Tellurium Alloys Made from Elemental Chunks 2008. *Nano Lett.*, 8(1).
- Madsen, G. K., Carrete, J., Verstraete, M. J. (2018). BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients. *Comput. Phys. Commun.*, 231:140–145.
- Madsen, G. K., Singh, D. J. (2006). BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Comput. Phys. Commun.*, 175(1):67–71.
- Mahan, G. D., Sofo, J. O. (1996). The best thermoelectric. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 93(15):7436–7439.
- Majumdar, A. (1993). Microscale Heat Conduction in Dielectric Thin Films. *J. Heat Transfer*, 115(1):7.
- Meisner, G. P. (2010). Thermoelectric Generator Development for Automotive Waste Heat Recovery. *Am. Mineral.*
- Murtaza, G., Ullah, M., Ullah, N., Rani, M., Muzammil, M., Khenata, R., Ramay, S. M., Khan, U. (2016). Structural , elastic , electronic and optical properties of bi-alkali antimonides. *Indian J. Phys.*, 39(6):1581–1591.
- Nashed, M. Z. (1976). Generalized Inverses and Applications: proceedings of an advanced seminar. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1973.
- Parlinski, K., Li, Z. Q., Kawazoe, Y. (1997). First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO₂. *Phys. Rev. Lett.*, 78(21):4063–4066.
- Paulatto, L., Mauri, F., Lazzeri, M. (2013). Anharmonic properties from a generalized third-order ab initio approach: Theory and applications to graphite and graphene. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 87(21):1–18.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868.
- Perdew, J. P., Levy, M. (1983). Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuities. *Phys. Rev. Lett.*, 51(20):1884–1887.
- Phillips, J. C., Kleinman, L. (1959). New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116(2):287–294.
- Pichanusakorn, P., Bandaru, P. (2010). Nanostructured thermoelectrics. *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 67(2-4):19–63.
- Planes, A., Mäosa, L., Acet, M. (2009). Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. *J. Phys. Condens. Matter*, 21(23).

- Poudeu, P. F., D'Angelo, J., Downey, A. D., Short, J. L., Hogan, T. P., Kanatzidis, M. G. (2006). High thermoelectric figure of merit and nanostructuring in bulk p-type $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 45(23):3835–3839.
- Quan-De, W., Li-Bin, L. (1985). Multialkali Effects and Polycrystalline Properties of Multialkali Antimonide Photocathodes. *Adv. Electron. Electron Phys.*, 64(PB):373–383.
- Radisky, D., Bissell, M. J., Illmensee, K., Dolberg, D. S., Maeshima, Y., Sieweke, M. H., Ravani, S. a., Blaser, M. J., Peppercorn, M. a., Vogelstein, B., Eng, C. (2004). Thermoelectricity in. *Science* (80-.), 303(February):777–779.
- Rajagopal, A. K., Callaway, J. (1973). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, 7(5):1912–1919.
- Reshak, A. H., Khan, S. A., Auluck, S. (2014). Thermoelectric properties of a single graphene sheet and its derivatives. *J. Mater. Chem. C*, 2(13):2346–2352.
- Sakurada, S., Shutoh, N. (2005). Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn half-Heusler compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 86(8):1–3.
- Seebeck, T. J. (1821). *Ueber den Magnetismus der galvanischen Kette*. Astor Library, Berlin.
- Snyder, G. J. (2004). Application of the compatibility factor to the design of segmented and cascaded thermoelectric generators. *Appl. Phys. Lett.*, 84(13):2436–2438.
- Snyder, G. J., Toberer, E. S. (2008). Complex Thermoelectric Materials. *Nat. Mater.*, 7(February):105–114.
- Sommer, A. H. (1963). A new alkali antimonide photoemitter with high sensitivity to visible light. *Appl. Phys. Lett.*, 3(4):62–63.
- Sun, J., Singh, D. J. (2016). Thermoelectric Properties of $\text{Mg}_2(\text{Ge},\text{Sn})$: Model and Optimization of ZT. *Phys. Rev. Appl.*, 5(2):024006.
- Taft, E. A., Philipp, H. R. (1959). Structure in the energy distribution of photoelectrons from K_3Sb and Cs_3Sb . *Phys. Rev.*, 115(6):1583–1586.
- Tafti, F. F., Fujii, T., Juneau-Fecteau, A., René De Cotret, S., Doiron-Leyraud, N., Asamitsu, A., Taillefer, L. (2013). Superconductivity in the noncentrosymmetric half-Heusler compound LuPtBi : A candidate for topological superconductivity. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 87(18):1–5.
- Tavernelli, I., Curchod, B. F. E., Rothlisberger, U. (2009). *Density Functional Theory*. Springer.
- Togo, A., Tanaka, I. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.*, 108:1–5.
- Tritt, T. (2002). Thermoelectric Materials : Principles , Structure , Properties , and Applications. *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, pages 1–11.
- Troullier, N., Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization. *Phys. Rev. B*, 43(11):8861–8869.

- Tsunegi, S., Sakuraba, Y., Oogane, M., Takanashi, K., Ando, Y. (2008). Large tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions using a Co_2MnSi Heusler alloy electrode and a MgO barrier. *Appl. Phys. Lett.*, 93(11):2006–2009.
- Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892–7895.
- Xing, G., Sun, J., Li, Y., Fan, X., Zheng, W., Singh, D. J. (2017). Electronic fitness function for screening semiconductors as thermoelectric materials. *Phys. Rev. Mater.*, 1(6):065405.
- Yang, X., Dai, Z., Zhao, Y., Liu, J., Meng, S. (2018). Low lattice thermal conductivity and excellent thermoelectric behavior in Li_3Sb and Li_3Bi . *J. Phys. Condens. Matter*, 30(42).
- Zeeshan, M., Singh, H. K., van den Brink, J., Kandpal, H. C. (2017). Ab initio design of new cobalt-based half-Heusler materials for thermoelectric applications. *Phys. Rev. Mater.*, 1(7):075407.
- Zheng, J.-C. (2011). Recent advances on thermoelectric materials. *Front. Phys. China*, 3(3):12.
- Zhu, T. J., Yan, F., Zhang, S. N., Zhao, X. B. (2007). Microstructure and electrical properties of quenched $\text{AgPb}_{18}\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_{20}$ thermoelectric materials. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 40(11):3537–3540.
- Ziman, J. (1972). *Principles Of The Theory Of Solids*. Cambridge University Press, London, second edition.

ÖZGEÇMİŞ

4 Mart 1994 yılında Gümüşhane'nin Şiran ilçesi'nde doğdum. İlkokulu Tekirdağ Namık Kemal İlköğretim Okulu'nda, ortaokulunu Tekirdağ Namık Kemal Ortaokulu'nda okudum. Lise eğitimimi Tekirdağ Belediyesi Anadolu Öğretmen Lisesi'nde tamamladım. Lisans eğitimini Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünde tamamladım. Lisans eğitimi boyunca yenilebilir enerji kaynakları, doğa dostu ev projeleri, güneş panelleri alanlarında çalışmalara katıldım. Kadıköy Anadolu Lisesi'nde 1 sene boyunca öğretmenlik stajı yaptım. Bu stajı "ÖĞRENCİLERİN ÖĞRENME STRATEJİLERİ İLE FİZİK MOTİVASYONLARI ARASINDAKİ İLİŞKİ" konulu bitirme raporu olarak sundum. Son olarak Yüksek lisans eğitimini Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında tamamladım.