



**ZINTL RbZn₄As₃ MALZEMESİNİN
TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ**

AHMET ERDOĞAN

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL**

2023

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ZINTL RbZn_4As_3 MALZEMESİNİN
TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ**

AHMET ERDOĞAN

ORCID: 0000-0003-1963-2350

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL**

TEMMUZ-2023

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

ZINTL RbZn_4As_3 MALZEMESİNİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ

Ahmet ERDOĞAN

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr.Tanju GÜREL

Yenilenebilir enerji sistemlerine dönüşün başladığı günümüzde termoelektrik malzemelerin atık ısı enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmesi de yenilenebilir enerji olarak kabul edilebilir. Bu sistemlerin geliştirilebilmesi için termoelektrik malzemelerin verimliliğinin artırılması yönünde araştırmalar yapılmaktadır. Bir termoelektrik malzemenin performansı ZT ile tarif edilmektedir. Bu değer malzemenin Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenliği ile doğru, termal iletkenliği ile ters orantısı ile ilişkilidir. Yeni keşfedilen bazı Zintl faz bileşiklerinin düşük termal iletkenliğe ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olabilmeleri bu yöndeki araştırmalara olan ilgiyi artırmıştır. Bu çalışmamızda Zintl faz ailesinden KCu_4S_3 prototipi tetragonal yapıdaki RbZn_4As_3 malzemesi kuramsal olarak incelenmiştir. Tetragonal yapıdaki RbZn_4As_3 malzemesinin yapısal, elektronik ve örgü dinamiksel özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı (YFK) temelinde ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) ve Hubbard düzeltmesi (GGY+U) kullanılarak hesaplanmıştır. Denge örgü parametreleri, hacim modülü, elektronik bant yapıları, elektronik durum yoğunlukları, fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunlukları elde edilmiş ve varolan diğer deneysel ve kuramsal çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Malzemenin doğru bant aralığına sahip olduğu görülmüş, GGY negatif bant aralığı, GGA+U yaklaşımın 0,15 eV ve hibrit fonksiyonellerin ise 0,63 eV bant aralığı verdiği bulunmuştur. Termal taşınım özellikleri fonon Boltzmann taşınım denkleminin çözümü ile elde edilmiş olup güçlü akustik-optik fonon-fonon etkileşmelerinin düşük örgü termal iletkenliğe yol açtığı tespit edilmiştir. Ayrıca malzemenin örgü termal iletkenliğinin yöne bağımlı olduğu bulunmuştur. Termoelektrik özellikler sabit gevşeme zamanı yaklaşımı altında yarı-klasik Boltzmann taşınım denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda p-tipi katkılama ile elde edilen Seebeck katsayıları n-tipine göre oldukça yüksek çıkmıştır. n-tipi katkılama daha yüksek elektriksel iletkenlik sergilese de düşük Seebeck katsayısı ve yüksek elektronik termal iletkenlik sebebiyle termoelektrik performansı p-tipi katkılamaya göre daha düşük kalmıştır. Yapılmış olan bu çalışma ile Zintl RbZn_4As_3 malzemesinin düşük termal iletkenlik ve p-tipi katkılama için yüksek Seebeck katsayısına sahip olduğu tespit edilmiş olup orta ve yüksek sıcaklıklarda yüksek performans ZT değerleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar umut verici termoelektrik malzemeler için öncü olabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı, Termoelektrik Performans, Seebeck Katsayısı, Elektriksel İletkenlik, Termal İletkenlik

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF THE ZINTL RbZn_4As_3 MATERIAL FROM FIRST PRINCIPLES

Ahmet ERDOĞAN

Department of Physics

MSc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Tanju GÜREL

Today, when the return to renewable energy systems has begun, the conversion of waste heat energy into electrical energy by thermoelectric materials can also be considered as renewable energy. In order to develop these systems, research is being conducted to increase the efficiency of thermoelectric materials. The performance of a thermoelectric material is described by ZT . This value is directly related to the Seebeck coefficient and electrical conductivity and inversely related to the thermal conductivity. The ability of some newly discovered Zintl phase compounds to have low thermal conductivity and high electrical conductivity has increased the interest in research in this direction. In this work, the tetragonal RbZn_4As_3 material with KCu_4S_3 prototype from the Zintl phase family is theoretically investigated. The structural, electronic and lattice dynamical properties of the tetragonal RbZn_4As_3 material are calculated on the basis of Density Functional Theory (DFT) using the generalized gradient approximation (GGA) and Hubbard correction (GGA+U). Equilibrium lattice parameters, bulk modulus, electronic band structures, electronic density of states, phonon dispersion curves and phonon density of states were obtained and compared with other existing experimental and theoretical studies. The material was found to have the direct band gap, with the GGA approximation giving a negative band gap, the GGA+U approximation giving a band gap of 0,15 eV and the hybrid functionals giving a band gap of 0,63 eV. Thermal transport properties were obtained by solving the phonon Boltzmann transport equation and it was found that strong acoustic-optical phonon-phonon interactions lead to low lattice thermal conductivity. It is also found that the lattice thermal conductivity of the material is direction dependent. The thermoelectric properties were calculated using the semi-classical Boltzmann transport equation under the constant relaxation time approximation. As a result of the calculations, the Seebeck coefficients obtained with p-type doping were significantly higher than those obtained with n-type doping. Although n-type doping exhibits higher electrical conductivity, its thermoelectric performance was lower than that of p-type doping due to low Seebeck coefficient and high electronic thermal conductivity. In this study, Zintl RbZn_4As_3 material was found to have low thermal conductivity and high Seebeck coefficient for p-type doping, resulting in high performance ZT values at moderate and high temperatures. The obtained results show that it can be a pioneer for promising thermoelectric materials.

Keywords: Density Functional Theory, Thermoelectric Performance, Seebeck Coefficient, Electrical Conductivity, Thermal Conductivity

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ	vii
KISALTMALAR DİZİNİ	viii
TEŞEKKÜR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Özeti	2
1.1.1. Deneyisel Çalışmalar	2
1.1.2. Teorik Çalışmalar	3
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	4
2. KURAMSAL ALTYAPI	5
2.1. Çok Cisim Problemi	5
2.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	5
2.1.2. Hartree ve Hartree-Fock Metodu	6
2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı	7
2.2.1. Hohenberg-Kohn Teoremleri	8
2.2.2. Kohn-Sham Denklemleri	9
2.2.3. Fonksiyonel Yaklaşımlar	10
2.2.4. Sanal Potansiyel	10
2.3. Yarı-klasik Boltzmann Taşınım Denklemi	11
2.4. Termoelektrik Etki	13
2.4.1. Seebeck Etkisi	13
2.4.2. Peltier Etkisi	13
2.4.3. Kelvin Bağlıntıları	15
2.4.4. ZT Değeri ve Verimlilik	15
3. HESAPLAMA AYRINTILARI	17
4. BULGULAR	18
4.1. Kristal Yapı	18
4.2. Yapısal Özellikler	18
4.2.1. Örgü Parametreleri ve İç Parametreler	18
4.2.2. Hacim Modülü ve Hacim Modülünün Basınç Bağımlılığı	20
4.3. Elektronik Özellikler	21
4.3.1. Elektronik Bant Yapısı	21
4.3.2. Toplam ve Kısmi Durum Yoğunlukları	22
4.4. Fononlar ve Termal Taşınım Özellikleri	23
4.5. Termoelektrik Özellikler	26
5. SONUÇ	33

KAYNAKLAR.....	35
ÖZGEÇMİŞ	39



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Tetragonal yapının birim hücre vektörleri (a ve c örgü sabitleridir.).....	18
Çizelge 4.2. Taban Vektörleri (İndirgenmiş Koordinatlar).....	19
Çizelge 4.3. Taban Vektörleri (Kartezyen Koordinatlar)	20
Çizelge 4.4. Örgü parametreleri (a ve c), iç parametreler (z_3 ve z_4), hacim modülü (B_0) ve hacim modülünün basınç bağımlılığı (B'_0).	20



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Seebeck etkisinin basit gösterimi.....	14
Şekil 2.2.	Peltier etkisinin basit gösterimi.....	14
Şekil 4.1.	Tetragonal RbZn_4As_3 malzemesinin şematik gösterimi.....	19
Şekil 4.2.	GGY-PBE için Birch-Murnaghan denklemine fit edilmiş toplam enerjiye karşılık hacim grafiği parabolik fit ile beraber verilmiştir.	21
Şekil 4.3.	GGY-PBE+U için Birch-Murnaghan denklemine fit edilmiş toplam enerjiye karşılık hacim grafiği parabolik fit ile beraber verilmiştir.	22
Şekil 4.4.	RbZn_4As_3 malzemesinin YFK-GGY elektronik bant yapısı.....	23
Şekil 4.5.	RbZn_4As_3 malzemesi için YFK-GGY ile elde edilmiş (a) toplam durum yoğunluğu, (b) Rubidyum atomu kısmi durum yoğunluğu, (c) Çinko atomu kısmi durum yoğunluğu ve (d) Arsenik atomu kısmi durum yoğunluğu.....	24
Şekil 4.6.	RbZn_4As_3 malzemesinin fonon dağılım eğrileri.	25
Şekil 4.7.	RbZn_4As_3 malzemesinin fonon durum yoğunlukları.	25
Şekil 4.8.	RbZn_4As_3 malzemesinin, (a) mod Grüneisen parametreleri, (b) fonon grup hızları ve (c) anharmonik saçılma oranları.	27
Şekil 4.9.	RbZn_4As_3 malzemesinin sıcaklığa bağlı örgü termal iletkenliği.....	28
Şekil 4.10.	RbZn_4As_3 malzemesinin 300-1000 K sıcaklık aralığında taşıyıcı konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak (a) p-tipi Seebeck, (b) n-tipi Seebeck katsayıları.....	29
Şekil 4.11.	RbZn_4As_3 malzemesinin 300-1000 K sıcaklık aralığında taşıyıcı konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak gevşeme zamanına bağlı (a) p-tipi ve (b) n-tipi katkılamaaya karşılık gelen elektriksel iletkenliği.	29
Şekil 4.12.	RbZn_4As_3 malzemesinin 300-1000 K sıcaklık aralığında taşıyıcı konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak gevşeme zamanına bağlı (a) p-tipi ve (b) n-tipi katkılamaaya karşılık gelen elektronik termal iletkenliği.	30
Şekil 4.13.	RbZn_4As_3 malzemesinin 300-1000 K sıcaklık aralığında taşıyıcı konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak (a) p-tipi ve (b) n-tipi katkılamaaya karşılık gelen güç faktörü.....	31
Şekil 4.14.	RbZn_4As_3 malzemesi için farklı sıcaklıklarda (a) p-tipi katkılamaaya karşılık gelen ZT eğrileri (b) n-tipi katkılamaaya karşılık gelen ZT eğrileri.....	31

SİMGELER DİZİNİ

I	Akım Şiddeti
J	Akım Yoğunluğu
Ω	Birim Hücre Hacmi
η_c	Carnot Verimliliği
ψ	Dalga Fonksiyonu
D	Debye sıcaklığı
V_0	Denge Hacmi
σ	Elektriksel İletkenlik
κ_e	Elektronik Termal İletkenlik
V	Elektrik Potansiyel
ϕ	Elektron Dalga Fonksiyonu
ρ	Elektron Yoğunluğu
m_c^*	Efektif Kütle
f_μ	Fermi Dağılımı
τ	Gevşeme Süresi
ϑ	Grup Hızı
γ	Grüneisen Parametresi
H	Hamiltonyen Operatörü
B_0	Hacim Modülü
Q	Isı
μ	Kimyasal Potansiyel
δ	Kronecker Deltası
N	k-nokta sayısı
B	Manyetik Alan
V	Ortalama Hacim
M	Ortalama Atomik Kütle
κ_l	Örgü Termal İletkenlik
$\hbar$	Planck Sabiti $h/2\pi$
Π	Peltier Katsayısı
ZT	Performans Değeri
S	Seebeck Katsayısı
T	Sıcaklık
n	Taşıyıcı Yük Yoğunluğu

KISALTMALAR DİZİNİ

BTT	Boltzmann Taşıma Teorisi
GGY	Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
HEG	Homojen Elektron Gaz
HSE06	Heyd-Scuseria-Ernzerhof
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PGD	Projektörle Güçlendirilmiş Dalga
SOE	Spin Orbit Etkileşimi
TE	Termoelektrik
VASP	Vienna Ab Initio Simulation Package
YFK	Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı
YYY	Yerel yoğunluk Yaklaşımı



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimi sürecinde çok değerli vaktini bana ayıran, her konuda yardımcı olan ve akademik tecrübelerini benimle paylaşan danışmanım Doç. Dr. Tanju GÜREL'e çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında katkılarından dolayı değerli hocamız Prof. Dr. Cem SEVİK'e teşekkür ederim.

Ders aşamasında tüm derslerde emeği geçen sayın hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca bizimle değerli bilgilerini paylaşan Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM hocama da teşekkürlerimi sunarım.

Aileme ve özellikle eşime tüm desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

AHMET ERDOĞAN

Fizikçi

1. GİRİŞ

Dünyada enerjiye olan talebin artması beraberinde kaynakların en verimli şekilde kullanılmasını gerektirmiştir. İkinci sanayi devriminden sonra dünya, artan enerji talebini daha fazla fosil yakıt yakarak karşılamaktadır. Dünyanın fosil yakıtlara olan kritik bağımlılığı ve fosil yakıtların yanması sırasında ortaya çıkan karbon emisyonları hem doğal hem de insani sistemleri tehlikeye atmaktadır. Öte yandan, ısı olarak israf ettiğimiz enerji dünyada üretilen enerjinin %60'ından fazladır ve ısı yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kabul edilebilir [1]. Bazı sistemlerin enerji dönüşümünde açığa çıkan atık ısıнын tekrar geri elde edilmesini mümkün kılan termoelektrik malzemeler enerji krizi ve çevre kirliliğinden kaynaklanan zorlukların üstesinden gelmek için büyük bir fırsat sunmaktadır [2]. Bu nedenle, termoelektrik malzemeler (TE), ısı ve elektrik arasında doğrudan ve tersinir dönüşümü gerçekleştirerek alternatif bir enerji kullanım yolu sağladıkları için artan bir ilgi görmüştür.

Termoelektrik cihazlar, gürültü ve titreşim olmaması, zararlı emisyon olmaması ve yüksek güvenilirlik gibi birçok çekici özelliğe sahip ısıtma ve soğutma ve enerji üretiminde çok çeşitli uygulamalara sahiptir [3]. Termoelektrik jeneratörler, olağanüstü derecede güvenilir olan hafif, kompakt uzay aracı güç sistemleridir. Örneğin, NASA'nın Voyager ve Cassini görevlerine güç sağlamak için kullanılmışlardır. Günümüzde güç üretimi uygulamaları, atık motor ısısından elektrik gücü geliştirmek amacıyla otomotiv endüstrisi tarafından incelenmektedir [4]. Özellikle termoelektrik enerji üretimi otomobillerde kullanılmak üzere düşünülmektedir; burada atık egzoz ısısından yararlanılabilir ve böylece aracın genel yakıt ekonomisi iyileştirilebilir [5].

Termoelektrik güç jeneratörünün en büyük dezavantajı nispeten düşük dönüşüm verimliliğidir. Bu durum, elektrik enerjisi üretiminde kullanımlarının maliyetin önemli olmadığı kapsamlı uygulamalara sahip özel alanlarla sınırlandırılmasında önemli bir neden olmuştur [6].

Termoelektrik malzemelerin performansı boyutsuz bir büyüklük olan ZT değeri ile tanımlanır.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_l + \kappa_e}. \quad (1.1)$$

Burada, Z performans faktörü, T mutlak sıcaklık, S Seebeck katsayısı, σ elektriksel iletkenlik, κ_l örgü termal ve κ_e elektronik termal iletkenliktir. Örgü termal iletkenlik, TE dönüşüm verimliliğinin iyileştirilmesinde çok önemli bir rol oynar, çünkü amorf sınıra bile indirgenebilir [7]. Teorik olarak, ZT için temel bir maksimum sınır olmadığı gösterilmiştir ve bilinen malzemeler için optimum değerlere dayanan birkaç makul tahmin, 2 ile 4 değerlerinin mümkün olduğunu öngörmüştür [8]. Günümüzün en gelişmiş termoelektrik güç jeneratörlerinde ve Peltier buzdolaplarında kullanılan termoelektrik bileşikler ve alaşımları içerir. PbTe malzemesi ($ZT = 1,2$) 700 K civarındaki sıcaklıklar için kullanılmakta; SiGe alaşımları 1000 K'ye kadar olan sıcaklıklar için ($ZT = 0,6$); ve buzdolapları için ise Bi_2Te_3 Sb_2Te_3 Bi_2Se_3 alaşımları ($ZT = 0,9$) kullanılmaktadır [8].

ZT 'yi artırmak için, taşıyıcı konsantrasyonunu katkılama ile değiştirerek veya kuantum boyutu etkilerini kullanarak güç faktörünü artırabilir veya mükemmel fonon saçılım kabiliyetine sahip malzemeler kullanarak örgü termal iletkenliğini azaltabilir [3].

Zintl fazı bileşikler de bu bağlamda umut verici termoelektrik malzemeler olarak kabul edilmektedir. Genellikle kovalent ve iyonik bağlara sahip örgülerden oluşurlar. Elektrik iletimi kovalent bağlara sahip çerçevelerde gerçekleşir. Karmaşık yapılar genellikle yüksek kütle kontrastı sergilerler, bu da düşük örgü termal iletkenliğine yol açar. Bu özellikler, yüksek ZT değerlerinin gerçekleşmesine önemli ölçüde katkıda bulunur [9].

1.1. Literatür Özeti

RbZn_4As_3 için daha önceden yapılan deneysel ve kuramsal çalışmalar özetlenmiştir.

1.1.1. Deneysel Çalışmalar

Hua He ve ark.[10] 2011 yılında Zintl bileşiklerinden ATm_4Pn_3 ($A=\text{Na, K, Rb, Cs}$; $Tm=\text{Zn, Cd}$; $Pn=\text{P, As}$) serisinin dört ve sekiz kordinatlı arsenik ve fosfor içerikli yeni bileşiklerden iki örnek alarak sentezi ve yapsal karakterleri, yüksek sıcaklık reaksiyonları yoluyla sentezlenmiş ve yapıları X-ışını kırınımı ile belirlemişlerdir. Örnek malzeme olarak RbCd_4As_3 rhombohedral yapı ile KCd_4S_3 prototip yapısına sahip RbZn_4As_3 ve RbZn_4P_3 tetragonal numüneler seçilmiştir. Polikristallerin üzerinde elektriksel öz direnç ve Seebeck katsayısı ölçümlerinden elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

Yapı olarak Cd içeren bileşikler $R\bar{3}m$ (No.166) uzay grubuna sahip yeni bir rombohedral yapı ile kristalleşme eğilimindeyken, Zn içeren bileşikler tetragonal $P4/mmm$ (No.123) uzay grubuna sahip KCu_4S_3 yapıyı tercih etmektedir.

TB-LMTO-ASA hesaplamaları sonucu $RbCd_4As_3$ yarı metal özellik, $RbZn_4As_4$ yarı iletken özellik göstermektedir. Fakat LMTO hesaplamaları için bu öngörüler deneysel olarak doğrulanması gerekmektedir [10].

1.1.2. Teorik Çalışmalar

Sangeeta ve ark. [11] Deneysel olarak sentezlenen p-tipi $RbZn_4As_3$, yaklaşık $800 \mu V/K$ yüksek bir Seebeck değerine sahip olması nedeniyle $RbZn_4As_3$ 'te As'nin P ile değiştirilmesinin daha iyi termoelektrik özelliklerine yol açabileceğini öngörmüşlerdir. Tetragonal üçlü Zintl bileşiği $RbZn_4P_3$ 'ün yapısal, elastik, elektronik ve termoelektrik özelliklerini, sabit gevşeme süresi ve katı bant yaklaşımı altında Boltzmann taşıma teorisi (BTT) ile birlikte ilk prensip hesaplamalarını kullanarak incelemişlerdir.

Tetragonal $RbZn_4P_3$ malzemesinin durum yoğunluğu ile birlikte elektronik bant yapısı TBmBJ yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar $1,02 \text{ eV}$ 'luk doğrudan bir bant aralığı öngörmüştür.

$RbZn_4P_3$ 'ün termoelektrik parametreleri BoltzTraP kodu kullanılarak Boltzmann taşınım denklemi çözülerek hesaplanmıştır. Sabit sıcaklıklarda deşik katkılama konsantrasyonlarındaki artışla Seebeck katsayısının pozitif değerinin keskin bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. Seebeck değerinin pozitif olması malzemenin p-tipi yarı iletken yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Taşıyıcı konsantrasyonun 1×10^{18} ile $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ aralığında değişen değerlerde hesaplanan maksimum Seebeck (S) değeri 700 K'de $735,43 \mu V K^{-1}$, 600 K'de $725,75 \mu V K^{-1}$, 500 K'de $708,58 \mu V K^{-1}$, 400 K'de $683,41 \mu V K^{-1}$ ve 300 K'de $641,72 \mu V K^{-1}$ şeklindedir. Toplam termal iletkenlik ($\kappa_l + \kappa_e$), oda sıcaklığında optimum taşıyıcı konsantrasyon 10^{20} cm^{-3} 'de $2,15 \text{ W m}^{-1} K^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. ZT değeri optimum taşıyıcı konsantrasyonunda 700 K, 600 K, 500 K, 400 K ve 300 K'de sırasıyla 0,78; 0,72; 0,65; 0,52 ve 0,33 değerlerini elde etmişlerdir.

Toriyama ve ark. [12] yaptıkları çalışmada farklı uzay grubunda 29 Zintl faz malzemelerini incelemişlerdir. Hesaplamalarında Perdew-Burke-Ernzerhof'un (PBE) genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY), hibrit YFK (HSE06) ile hesaplanan Zintl fazlarının malzeme özellikleri spin-orbit etkileşimi (SOE) dahil edilerek hesaplanmıştır. Geçiş metallerinin d orbitallerine yerinde Hubbard-U düzeltmeleri uygulanmıştır. Kesim enerjisi 340 eV olarak alınmıştır.

Rombohedral (uzay grubu no:166) NaZn_4As_3 , NaCd_4As_3 , RbCd_4As_3 ve KCd_4As_3 malzemeleri ile tetragonal (uzay grubu no:123) CsZn_4As_3 ve RbZn_4As_3 malzemeleri için hacim modülü (B), bant aralığı (E_g) ve ZT değerleri verilmiştir. Rombohedral n -tipi RbCd_4As_3 için 300 K'de değerler $B=31$ GPa, $E_g=0,12$ ve $ZT=0,34$ şeklindedir. Tetragonal p -tipi için CsZn_4As_3 için 300 K'de $B=30$ GPa, $E_g=0,47$ ve $ZT=0,29$ ve Tetragonal p -tipi RbZn_4As_3 için 300 K'de $B=29$ GPa, $E_g=0,57$ ve $ZT=0,22$ olarak hesaplanmıştır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada Zintl bileşik ailesinden RbZn_4As_3 malzemesinin kuramsal olarak termoelektrik performansının detaylı olarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmamızda RbZn_4As_3 malzemenin yapısal, elektronik, termoelektrik ve termal taşınım özellikleri kuantum mekaniksel temel ilke yöntemleri ve Boltzmann taşınım denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda, iki farklı taşıyıcı konsantrasyon katkılamlara karşı sergilediği özellikler incelenmiştir. Ayrıca benzer malzemelerle özellikleri karşılaştırılmıştır. Farklı Zintl yapılarının kuramsal ve deneysel olarak özelliklerinin incelenmesiyle bu malzeme üzerinde gelecekte yapılacak deneysel termoelektrik enerji hasadı çalışmalarının önünü açacağı öngörülmüştür.

2. KURAMSAL ALTYAPI

2.1. Çok Cisim Problemi

Çok cisim problemi, kuantum mekaniksel kurallarının kullanılmasının gerekli olduğu mikroskobik bir sistemi oluşturan etkileşimli parçacıklarla ilgili bir problemdir. Kuantum mekaniğine göre her sistemin kendine ait bir dalga fonksiyonu vardır ve bu dalga fonksiyonu Schrödinger denklemi ile verilir. Schrödinger denklemi, kuantum-mekaniksel sistemin ψ dalga fonksiyonunu veya durum fonksiyonunu tanımlayan bir denklemdir.

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Burada H , kinetik ve elektrostatik potansiyel enerjilerinin toplamı olan operatör olup E ise sistemin enerjisini temsil etmektedir. Çok parçacık sisteminde Schrödinger denklemi;

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \Psi = E_{\text{top}} \Psi \quad (2.2)$$

ile verilir. Burada Hartree atomik birimler kullanılmış olup, N tane elektron ve M tane çekirdek içeren sistemde i, j ve I, J toplam indisleri sırasıyla 1'den N 'e ve 1'den M 'e kadar gitmektedir. İlk terim N tane elektronun toplam kinetik enerjisini, ikinci terim M tane çekirdeğin kinetik enerjisini ifade eder. Diğer terimler ise sırasıyla çekirdek-elektron, elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek arasındaki Coulomb etkileşim enerjilerini ifade eder [13].

2.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşım, atom çekirdeği kütesinin elektronların kütesine oranla büyük olduğundan çekirdeği durgun kabul eden bir yaklaşımdır [14]. Durgun çekirdeklerin kinetik enerjisi ihmal edilir ve çekirdekler arasındaki Coulomb itmesi sabittir:

$$E = E_{\text{top}} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.3)$$

Schrödinger denklemi

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E \Psi \quad (2.4)$$

şeklinde verilir. Aynı zamanda çekirdeklerin durgun olması koordinatlarının sabit olduğunu ifade eder. Çekirdeklerin elektronlarla etkileşimi $V_n(r)$ sadece elektronların koordinatlarına

bağlı şekilde ifade edilebilir:

$$V_n(\mathbf{r}) = -\sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}. \quad (2.5)$$

Çekirdek kordinatlarından bağımsız elektronlar için Schödringer denklemi

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (2.6)$$

şeklinde yazılır.

2.1.2. Hartree ve Hartree-Fock Metodu

Kararlı bir molekül veya atom içinde elektron hareketleri yaklaşık olarak birbirinden bağımsızdır. Bağımsız elektron yaklaşımında elektronlar arasındaki Coulomb itme etkileşimi ihmal edilir [15]. Herbir elektrona sahip dalga fonksiyonları çarpımı olarak toplam dalga fonksiyonu;

$$\psi_e(r_i) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_N(r_N) \quad (2.7)$$

ile verilir. Ortalama alan yaklaşımına göre elektronların $\rho(r)$ yük yoğunluğuna sahip potansiyel altındaki elektronun sahip olduğu elektrostatik potansiyel;

$$\nabla^2 \psi(r) = 4\pi\rho(r) \quad (2.8)$$

ve yük yoğunluğu;

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.9)$$

şeklinde yazılır [16] .

Klasik yaklaşımla elektrostatik potansiyel altında elektronların sahip olduğu potansiyel enerji Hartree potansiyelidir ve Poisson denklemini sağlar.

$$\nabla^2 V_H(r) = -4\pi\rho(r) \quad (2.10)$$

Bu denklemin çözümü;

$$V_H(r) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.11)$$

şeklinde ve $V_H(r)$ Hartree enerjisir. Elektronlar için denklem;

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(r) + V_H(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (2.12)$$

şeklindedir [17]. Hartree yaklaşımı, dalga fonksiyonunun anti simetrik doğasını dikkate almaz.

Hartree-Fock yaklaşımında, dalga fonksiyonunun anti-simetrik doğası dikkate alınır. Tek parçacık dalga fonksiyonları $\phi_i(r)$, varyasyonel prensip kullanılarak elde edilebilir. En düşük enerjiye sahip enerji E tüm değişkenler üzerinden integral alınmasıyla elde edilir:

$$E = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^* \hat{H} \Psi. \quad (2.13)$$

İntegral Dirac notasyonunda şu şekilde yazılır:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.14)$$

$\phi_i(\mathbf{r})$ fonksiyonlarının Slater determinantındaki varyasyonlarına göre E enerjisini minimize edersek;

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} = 0 \quad (2.15)$$

$$\int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij}. \quad (2.16)$$

(Burada δ_{ij} Kronecker deltasıdır ve $i = j$ ise 1'e, $i \neq j$ ise 0'a eşittir.) Yeni dalga fonksiyonu;

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

şeklini alır. Bu denklem Hartree-Fock denklemi olarak bilinir. V_X fiziksel olarak Pauli'nin dışlama ilkesinden kaynaklanır ve iki elektronun aynı kuantum durumunu işgal etmesini engeller:

$$V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_j \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.18)$$

Hartree-Fock yaklaşımı, değişim etkilerini içerir ancak korelasyon etkilerini göz ardı eder.

2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı

Yoğunluk fonksiyonel kuramı, bir sistemin atomik ölçekteki kuantum mekaniksel doğruluk derecesinde simüle etmek için kullanılan hesaplama açısından güçlü bir yöntemdir. Yoğunluk fonksiyonel kuramı, sistemdeki elektronların bireysel dalga fonksiyonları yerine temel durum yoğunluğunu çözerek karmaşık çok cisimli elektron problemini basitleştirir.

2.2.1. Hohenberg-Kohn Teoremleri

Kohn ve Hohenberg, YFK'yi geliştirmenin yolunu açan ilk teoriyi geliştirdi [18]. Çok elektronlu bir sistemin toplam enerjisinin elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olduğu ifadesi Hohenberg-Kohn teoremi olarak adlandırılır. Teoreme göre;

1. Temel durumda elektron yoğunluğu, çekirdeklerin dış potansiyelini $V_n(r)$, benzersiz bir şekilde belirler: $\rho(r) \rightarrow V_n(r)$.
2. Herhangi bir kuantum durumunda dış potansiyel $V_n(r)$, çok elektronlu dalga fonksiyonunu benzersiz bir şekilde belirler: $V_n(r) \rightarrow \Psi$.
3. Herhangi bir kuantum durumunda toplam enerji E , çok cisim dalga fonksiyonunun bir fonksiyoneliidir: $\Psi \rightarrow E$.

Bu ermeleri birleştirerek, temel durumda yoğunluğun toplam enerjiyi benzersiz bir şekilde belirlediği sonucuna varırız. ($n \rightarrow V_n \rightarrow \Psi \rightarrow E$). Bu, toplam enerjinin yoğunluğun bir fonksiyonu olması gerektiğini gösterir: $E = F[n]$.

Tüm durumlar için çok cisim Hamiltoniyeni ve dalga fonksiyonları temel durum yoğunluğundan belirlenebilir. Yani sistemin tüm özelliklerini elde etmek için temel durum yoğunluğu gereklidir. Temel durum yoğunluğunu ve enerjisini hesaplamak için evrensel enerji fonksiyoneli gereklidir. Bir sistemin toplam enerjisi;

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.19)$$

$$\hat{T} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad \hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.20)$$

$$E = \left\langle \Psi \left| \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle. \quad (2.21)$$

elektron yoğunluğu ve dalga fonksiyonu arasındaki ilişkiyi kullanarak;

$$E = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (2.22)$$

$$F[n] = E[n] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle \quad (2.23)$$

şeklindedir. $F[\rho(r)]$ Hohenberg-Kohn evrensel fonksiyoneliir. Parçacıkların etkileşimleri hakkında tüm bilgileri içeren bir fonksiyoneldir ve tam formunun hangisi olduğu bilinmemektedir. Hohenberg-Kohn teoremleri parçacık yoğunluğunu temel değişken olarak alsa da, evrensel

fonksiyonel bilinmediği için bir sistemin herhangi bir özelliğini hesaplamak hala mümkün değildir. Bu nedenle, evrensel enerji fonksiyoneli hesaplamak için Kohn-Sham denklemleri gereklidir [19].

2.2.2. Kohn-Sham Denklemleri

Kohn ve Sham yaklaşımı (KS) [20], etkileşen elektronik sistemler için evrensel enerji fonksiyoneli hesaplamak için uygun bir yöntem önermektedir. KS, bu sorunu aşmak için etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir yardımcı sistem sunar. Tam etkileşimli çoklu elektronik sistemin, birlikte tam etkileşimli sistemle aynı elektron yoğunluğuna sahip olan etkileşimsiz tek elektronlardan oluşan bir sistemle yaklaştırılabileceği öne sürülmüştür [21].

$$E[n] = F[n] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + T_s \rho[n] + \langle \Psi_e[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi_e[n] \rangle \quad (2.24)$$

İlk terim çekirdeklerden dolayı elektronların potansiyel, parçacık yoğunluğuna bağlıdır, ancak enerji fonksiyoneliindeki diğer terimler yalnızca dolaylı olarak parçacık yoğunluğuna dayanır. Kohn ve Sham, bu terimleri Coloumb enerjisine ve ayrı elektronların kinetik enerjisine ayırır ve değişim ve korelasyon enerjisi adı verilen herhangi bir farkı hesaba katan fazladan bir terim ekler.

$$F[n] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \hat{T}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.25)$$

Varyasyonel ilkesine göre ($\frac{\delta F[n]}{\delta n} \Big| = 0$), tek parçacık dalga fonksiyonlarının birbirine ortogonal olması koşuluyla parçacık yoğunluğuna göre fonksiyonel evrensel enerjiyi minimize edersek, N tek parçacık denklemi şu şekilde türetilebilir;

$$\hat{H}_{KS} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.26)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

V_{XC} ifadesi etkileşen sistem ile etkileşmeyen sistemin kinetik enerjilerinin farkını ve elektron-elektron etkileşmelerinin klasik-olmayan kısımlarını içerir. Değişim korelasyon enerjisinin elektron yoğunluğu $\rho(r)$ 'ye göre fonksiyonel türevi olarak tanımlanan değişim korelasyon potansiyelidir.

2.2.3. Fonksiyonel Yaklaşımlar

Değişim-korelasyon enerjisi, etkileşen parçacık sistemi ile bağımsız sistem arasındaki kinetik enerjileri ve potansiyel enerjileri arasındaki farktır. Bu fonksiyonel bilinirse, temel durum enerjisi ve yoğunluğu hesaplanabilir [22]. Kesin değişim-korelasyon fonksiyoneli bilinmemektedir ve bu nedenle uygun yaklaşımlara ihtiyaç vardır. Yerel yoğunluk yaklaşımı ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı, genellikle bir değişim-korelasyon fonksiyoneli olarak kullanılır. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) [23], değişim-korelasyon enerjisini hesaplamak için ilk çabaydı ve 1920’lerde Fermi ve Thomas tarafından sunulan homojen elektron gazı (HEG) [24] modeliyle güçlü bir şekilde ilişkilidir. değişim ve korelasyon enerjisi, yalnızca yerel elektronik yoğunluk dikkate alınarak hesaplanabilir:

$$E_{XC}^{YYA}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(r)]. \quad (2.28)$$

$\epsilon_{XC}, n(r)$ yoğunluklu bir HEG’nin elektron başına değişim-korelasyon enerjisidir.

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_x[\rho] + \epsilon_C[\rho] \quad (2.29)$$

HEG’nda değişim enerjisinin ϵ_x analitik olarak şu forma sahip olduğu bilinmektedir:

$$\epsilon_x[\rho] = -C\rho(r)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.30)$$

Korelasyon enerji yoğunluğu ϵ_C yalnızca HEG’nin yüksek ve düşük yoğunluk limitleri için analitik olarak belirlenebilir. YYY, yoğunluğun yavaş değiştiği sistemler için daha uygundur. Elektron yoğunluğunun homojen olmadığı sistemlerde, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY)[25] olarak adlandırılan YYY’yi iyileştirmek için çaba gösterilmiştir. Elektron yoğunluğunun homojen olmayan durumları, yoğunluk gradyan düzeltmeleri ($\nabla\rho(r)$) ve yoğunluğun daha yüksek türevi dahil edilerek doğru bir şekilde açıklanabilir.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \rho(r) dr \quad (2.31)$$

GGY, yük yoğunluğunun hızla değiştiği sistemler için YYY’ye kıyasla daha iyi moleküllerin bağlanma enerjileri ve kristal örgü uzunlukları öngörür.

2.2.4. Sanal Potansiyel

Çekirdeğe yakın elektronların dalga fonksiyonu katı hal sistemlerinde çekirdeklere sıkıca bağlıdır ve dağılımları kimyasal ortamın değişmesinden etkilenmez. Sanal potansiyel yaklaşımda sadece kimyasal olarak dengelenmiş değerlik elektronları açık bir şekilde ele

alınırken, çekirdek elektronlarının çekirdeklerle birlikte ele alınarak sabit olduğu varsayılır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi içinde, küresel bir perdeleme yaklaşımı varsayarak ve radyal Kohn-Sham denklemini kendi kendine tutarlı bir şekilde çözerek yapılır [26]. Çekirdek elektronların tanımlanması, yeterli hesaplama süresini tüketen önemli miktarda temel fonksiyon gerektirir. Bu sorunun üstesinden gelmek için, sanal potansiyel yaklaşımı güçlü Coloumb potansiyelini daha zayıf bir sanal potansiyel ile değiştirir. Dolayısıyla sadece birkaç düzlem dalgaya ihtiyaç vardır. Düzlem dalga temel setleri sanal potansiyel yaklaşımı ile birlikte kullanılır. Sanal potansiyelden üretilen sanal dalga fonksiyonu, belirli bir radyal kesimin r_c ötesinde gerçek dalga fonksiyonuyla aynı şekle sahiptir.

Pratikte YFK'de yaygın olarak kullanılan sanal potansiyel teoriler norm koruyucu [27], yumuşak, ultra yumuşak [26], norm koruma kısıtını gevşeten ultra yumuşak [28] potansiyelleri ve doğrusal artırılmış düzlem dalgaları beraber kullanan yöntem (LAPW) [29] potansiyelleridir.

2.3. Yarı-klasik Boltzmann Taşınım Denklemi

Termoelektrik malzemenin performans değeri termoelektrik taşıma katsayıları ile ilişkili ZT değerine bağlıdır. Termoelektrik katsayıları, Boltzmann denklemlerine dayanan, gevşeme süresi yaklaşımı altında yarı-klasik Boltzmann taşınım denklemleri kullanılarak BoltzTraP programı ile hesaplanır [30], [31]. Dengedeki sistemde, yük taşıyıcılarının net akışı yoktur. Elektronlar fermiyonik parçacıklar olduklarından, Fermi-Dirac dağılımına göre dağılırlar.

$$f_0 = \frac{1}{e^{\left(\frac{\epsilon_{n,k} - E_f}{k_B T}\right)} + 1} \quad (2.32)$$

Burada ϵ , n bandındaki elektronların enerjisi, E_f Fermi enerjisi, k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklık değişkenidir. Termoelektrik bir malzemede, sistemdeki yük taşıyıcıları bir sıcaklık gradyanına ve elektrik alana maruz kalır:

$$\vartheta_{n,k} \cdot \frac{\partial f_{n,k}}{\partial T} \nabla T - \vartheta_{n,k} \cdot e \cdot \frac{\partial f_{n,k}}{\partial \epsilon_{n,k}} E = \frac{\partial f_{n,k}}{\partial t} \Big|_{sacilma} \quad (2.33)$$

e elektron yükü ve $\frac{\partial f_{n,k}}{\partial t} \Big|_{sacilma}$, elektron saçılma oranıdır. Elektron taşınımı hesaplamaları, sabit gevşeme süresi yaklaşımı dahilinde gerçekleştirilmiştir:

$$\frac{\partial f_{n,k}}{\partial t} \Big|_{sacilma} = \frac{\partial f_{n,k} - f_0}{\tau_{n,k}} \Big|_{sacilma} \quad (2.34)$$

Sabit gevşeme zamanı yaklaşımı ile Boltzmann taşınım denklemi ile yaklaşık olarak 10^{-14} s olarak alınır. Sabit gevşeme zamanı içinde iletkenlik etkin kütle tensörü m_c^* , denklem 2.35 göre elektrik iletkenliği σ hesaplanabilir.

$$m_c^{*-1} = \frac{\sigma}{ne^2\tau} \quad (2.35)$$

Burada n taşıyıcı yük yoğunluğudur. Elektrik E , manyetik B ve termal gradyanlar altındaki elektrik akımı J iletkenlik tensörleri cinsinden şu şekilde tanımlanabilir:

$$J_i = \sigma_{ij}E_j + \sigma_{ijk}E_jB_k + \vartheta_{ij}\nabla_j T \dots \quad (2.36)$$

Sabit gevşeme süresi içinde, elektriksel iletkenlik tensörü $\sigma_{ik}^{\alpha\beta}$ grup hızlarından şu şekilde hesaplanabilir.

$$\sigma_{i,k}^{\alpha\beta} = e^2\tau_k \sum_k \vartheta_k^\alpha \vartheta_k^\beta \delta(\varepsilon - \varepsilon_k). \quad (2.37)$$

Burada α, β kartezyen indisleri ve ε elektron özdeğerleridir. Elektronların grup hızı, bantların gradyanından aşağıdakilere göre hesaplanabilir:

$$\vartheta_{n,k} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{n,k} E. \quad (2.38)$$

İletkenlik tensörleri $\sigma_\varepsilon^{\alpha\beta}$, durum yoğunluğuna benzer bir şekilde değerlendirilebilir.

$$\sigma_\varepsilon^{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{i,k}^{\alpha\beta} \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_k)}{d\varepsilon}. \quad (2.39)$$

Burada N , k -noktalarının sayısıdır. Elektrik alan ve termal gradyan ile ilgili toplam taşıma özellikleri, Fermi dağılımı f_μ ve birim hücre hacmi kullanılarak iletkenlik dağılımlarından çözülebilir, burada μ kimyasal potansiyeldir ve taşıma katsayıları aşağıdaki gibi hesaplanır [32].

Elektrik alanıyla ilişkili elektriksel iletkenlik;

$$\sigma_{T,\mu}^{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_\varepsilon^{\alpha\beta} \left[-\frac{\partial f_{\mu,T,\varepsilon}}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (2.40)$$

termal gradyan ile ilgili elektriksel iletkenlik;

$$\vartheta_{T,\mu}^{\alpha\beta} = \frac{1}{eT\Omega} \int \sigma_\varepsilon^{\alpha\beta} (\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu,T,\varepsilon}}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (2.41)$$

elektronun termal iletkenliğe katkısı;

$$\kappa_{T,\mu}^{\alpha\beta} = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_\varepsilon^{\alpha\beta} (\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_{\mu,T,\varepsilon}}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (2.42)$$

Seebeck katsayısı;

$$S^{ij} = \frac{1}{\sigma^{\alpha,i}} \vartheta^{\alpha,j}. \quad (2.43)$$

BTE, bant yapısı durumlarını kullanarak Fermi dağılım türevlerini çözerek taşıma özelliklerini hesaplamak için kullanılır.

2.4. Termoelektrik Etki

Termoelektrik etki, sıcaklık farkından dolayı meydana gelen ısı akışını potansiyel farka dönüştüren veya potansiyel fark altında sıcaklık farkı oluşturan tersinir süreçleri içerir. Termoelektrik etki, termal enerjinin doğrudan elektriğe dönüştürülmesini sağlayan bir süreç ailesini tanımlar. Seebeck, Peltier ve Thompson etkilerine ayrılabilen bir genel terimdir. Seebeck etkisi ve Peltier etkisi olgusal olarak birbirine zıt etkilerdir. Thomas Johann Seebeck tarafından 1821 yılında keşfedilen Seebeck etkisi, bir sıcaklık gradyanı altında bir malzeme tarafından elektrik voltajının üretilmesini tanımlar [33].

2.4.1. Seebeck Etkisi

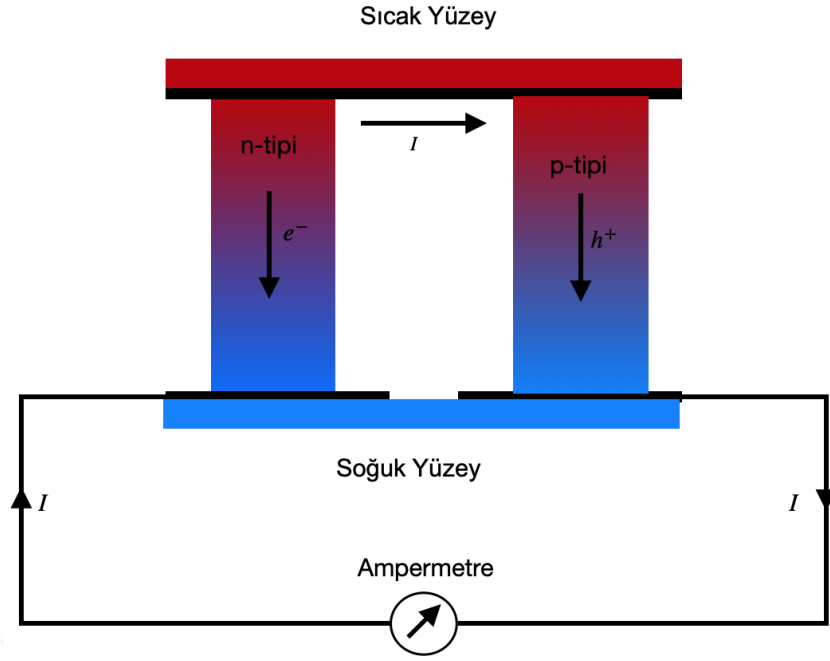
Seebeck etkisi, termoelektrik iki farklı malzemenin (termal çift) birleşme noktaları arasındaki sıcaklık farkının doğrudan elektriğe dönüştürülmesidir. Bu, 1821 yılında Thomas Seebeck tarafından keşfedilmiştir ve Seebeck etkisi olarak bilinir [34]. Malzemelere bir sıcaklık gradyanı uygulandığında, yük taşıyıcıları sıcak taraftan soğuk tarafa yayılır ve ters yönde bir voltaj oluşturur. Seri bağlantılı p- ve n-tipi termoelektrik yarı iletken çifti için Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Seebeck etkisi

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.44)$$

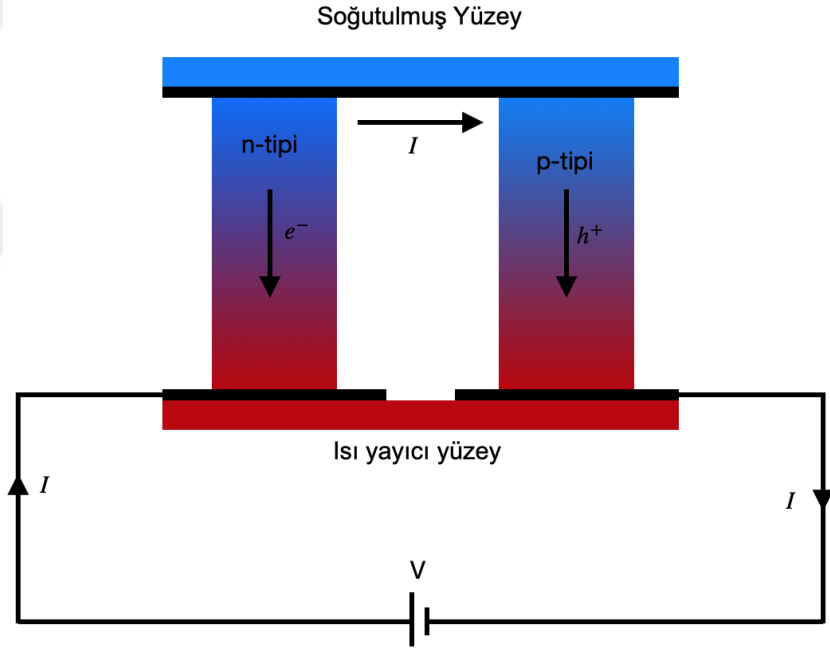
şeklinde tanımlanır. Burada S Seebeck katsayısı, ΔV potansiyel fark ve ΔT sıcaklık farkıdır.

2.4.2. Peltier Etkisi

Jean Peltier 1834 yılında bunun tersinin doğru olduğunu göstermiştir. Termal çiftin bağlantı noktaları arasına uygulanan bir voltaj, aralarında bir sıcaklık farkı oluşturur [34]. Peltier etki, potansiyel fark altındaki malzemenin karşılıklı yüzeylerinde sıcaklık farkının oluşmasıdır. Seebeck etkisinin tersi olarak tanımlanır. Seri bağlantılı p- ve n-tipi termoelektrik



Şekil 2.1. Seebeck etkisinin basit gösterimi



Şekil 2.2. Peltier etkisinin basit gösterimi

yarı iletken çifti için Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Peltier katsayısı Π ,

$$\Pi = \frac{Q}{I} \quad (2.45)$$

şeklinde verilir. Q transfer edilen ısı miktarı, ve I akım şiddetidir.

2.4.3. Kelvin Bağlılıkları

William Thomson (daha sonra Lord Kelvin) 1854 yılında, sıcaklık gradyanı olan bir elektrik iletkeninde akım akarken, malzemeye ve akım akış yönüne bağlı olarak iletken boyunca ısı emildiğini veya salındığını keşfetmiştir [34].

Kelvin, Seebeck ve Peltier katsayılarının birbirine bağımlı S ve Π 'yi ve üçüncü bir büyüklük olan Thomson katsayısı τ ile ilişkilendiren iki yasa oluşturmuştur. Thomson katsayısı, birim sıcaklık gradyanı için bir iletken boyunca birim akım geçtiğinde birim uzunluk başına ısıtma oranıdır. Thomson katsayısı:

$$\tau = \frac{dQ/dx}{IdT/dx}. \quad (2.46)$$

Peltier ve Seebeck etkilerinin aksine, Thomson etkisi tek bir iletken için mevcuttur ve bir termokuplun her iki kolu için de geçerlidir. Termoelektrik katsayılar arasındaki ilişkiler, tersinmez termodinamik ilkeleri ile belirlenebilir. Kelvin yasaları olarak bilinen bu ilişkiler

$$\Pi_{AB} = S_{AB}T \quad (2.47)$$

ve

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (2.48)$$

şeklindedir. Bir termal çiftin her bir ucuna farklı Seebeck ve Peltier katsayıları verildiğinde, S_{AB} ve Π_{AB} sırasıyla $(S_A - S_B)$ ve $(\Pi_A - \Pi_B)$ değerlerine eşit olur [35]. Seebeck ve Peltier katsayıları yukarıda bir çift iletken için tanımlanmıştır. Tek bir iletken için uygulamak daha uygun olacaktır. Tek bir iletken için

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (2.49)$$

şeklindedir [36].

2.4.4. ZT Değeri ve Verimlilik

Bir malzemenin termoelektrik etkisinin ölçüsü ZT değeri ile tarif edilir:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_l}. \quad (2.50)$$

Burada σ elektriksel iletkenlik, κ_e elektronik termal iletkenlik ve κ_l örgü termal iletkenliğidir. Ayrıca $S^2 \sigma$ güç faktörü olarak ifade edilir. Termoelektrik malzeme için ZT değeri verimi belirler. Güç faktörünün büyük, toplam örgü termal iletkenliğin küçük olması hedeflenir.

Bununla birlikte, bu parametreler birbirlerine güçlü bir şekilde bağlıdır ve taşıyıcı konsantrasyonu ile ilişkilidir. Bu nedenle, malzeme bilimcileri için daha yüksek TE performansı elde etmek için bunları optimize etmek oldukça zor hale geliyor. Bu parametreleri birbirinden ayırmak için, bant mühendisliği yoluyla taşıyıcı konsantrasyonunu ayarlayarak güç faktörünü arttırmak ve nano yapılandırma yoluyla kafes termal iletkenliğini azaltmak da dahil olmak üzere çeşitli stratejiler kullanılabilir [11].

Şu anda cihazlarda kullanılan en iyi ticari termoelektrik malzemeler, yaklaşık %10'luk bir verime karşılık gelen yaklaşık $ZT = 1$ değerine sahip Bi_2Te_3 alaşımlarıdır. Bu değer 30 yılı aşkın bir süredir pratik bir üst sınırdır. Öte yandan, termoelektrik cihazların geliştirilmesi sadece yüksek ZT değil, aynı zamanda geniş bir sıcaklık aralığında yüksek ZT gerektirir. Toksik olmayan ve toprakta bol miktarda bulunan elementler içeren termoelektrik malzemeler tercih edilmektedir [37]. Günümüzde $ZT = 1$ olan malzemeler iyi termoelektrikler olarak kabul edilirken, ancak $ZT = 3$ olmasıyla dönüşüm verimliliği geleneksel güç jeneratörleri ve buzdolapları ile rekabet edebilir [38].

Termoelektrik malzemenin verimliliği ZT değerine bağlı olarak η

$$\eta = \eta_c \left[\frac{\sqrt{1 + ZT_{ort}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{ort}} + \frac{T_1}{T_2}} \right] \quad (2.51)$$

şeklinde. Burada η_c Carnot verimliliği, T_1 ve T_2 malzemenin iki yüzeyi arasındaki sıcaklıklar ($T_1 > T_2$) ve T_{ort} , T_1 ve T_2 'nin ortalama değeridir [39]. Termoelektrik dönüştürücülerin verimliliği, malzemelerin zayıf termoelektrik özellikleri nedeniyle teorik olarak mümkün olan Carnot verimliliğinin hala %10 – 20'lik kısmıdır.

3. HESAPLAMA AYRINTILARI

Yoğunluk fonksiyonel kuramı temelinde hesaplamalar Vienna Ab Initio Simulation Package[40] (VASP) ile projektörle güçlendirilmiş dalga (PGD) [41] ve düzlem dalga yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Değiş tokuş-korelasyon etkileşimleri, Perdew-Burke-Ernzerhof'un [42] (PBE) genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) ile gerçekleştirilmiştir.

Enerji kesilim değeri için 500 eV yeterli görülmüştür. Toplam enerji ve optimizasyon hesaplarında Brillouin bölgesi için $12 \times 12 \times 4$ k-ızgarası kullanılmıştır. Bant yapısı ve elektronik durum yoğunluğu için öztutarlı olmayan alan hesaplarında ise $20 \times 20 \times 8$ 'lik bir k-ızgarası kullanılmıştır. Geçiş metali Zn için d orbitaline Hubbard-U [43] (6 eV) düzeltmesi uygulandı. Ayrıca bant aralığında daha güvenilir bir değer elde etmek için Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [44] tipi hibrit fonksiyonel kullanılmıştır.

Termoelektrik özellikler, sabit gevşeme süresi yaklaşımı altında gevşeme zamanına bağlı elektriksel iletkenlik (σ/τ), elektriksel termal iletkenlik (κ_e/τ) ve Seebeck katsayısı yarı-klasik Boltzmann taşıyım denklemini çözen BoltzTraP2 [31] kodu ile hesaplanmıştır.

Fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunluklarını elde etmek için gereken ikinci derece kuvvet sabitleri süper-hücre donmuş-fonon yaklaşımı kullanan PHONOPY kodu [45] yardımıyla hesaplanmıştır. İkinci dereceden kuvvet sabitlerini elde etmek için yapılan hesaplarda $3 \times 3 \times 2$ 'lik süperhücreler ve $3 \times 3 \times 2$ 'lik k-ızgarası kullanılmıştır. Üçüncü dereceden kuvvet sabitleri thirddorder.py betiği[46] yardımıyla elde edilmiş olup burada yine $3 \times 3 \times 2$ 'lik süperhücreler ve $3 \times 3 \times 2$ 'lik k-ızgarası kullanılmıştır. Yerdeğiştirmeler 0.01 Å büyüklüğünde seçilmiş olup dördüncü komşuluklara kadar olan etkileşimler dikkate alınmıştır.

Termal taşıyım özellikleri doğrusallaştırılmış fonon Boltzmann taşıyım denklemini çözen ShengBTE kodu[46] ile elde edilmiştir. Hesaplamalarda fonon-fonon saçılmalarının yanı sıra doğal oluşan izotop konsantrasyonları çerçevesinde fonon-izotop saçılmaları da dikkate alınmıştır. Hesaplamalar için $12 \times 12 \times 8$ 'lik q-ızgarası kullanılmış olup scalebroad değeri 1.0 alınmıştır.

4. BULGULAR

4.1. Kristal Yapı

RbZn₄As₃ bileşiği tetragonal yapıda olup P4/mmm(no:123) uzay grubunda kristallenmektedir. KCu₄S₃ ve BaMg₄Si₃ bileşikleriyle izostrüktürelidir (Pearson sembolü tP8) [10]. İlkel hücrede sekiz atom olup bir tanesi alkali metal 1A grubu 37 atom numaralı Rubidyum, dört tanesi 2B grubu 30 atom numaralı geçiş metali çinko ve üç tanesi ise 5A grubu 33 atom numaralı arsenik atomlarından oluşmaktadır. İlkel hücrenin şematik gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir. Tetragonal örgünün birim vektörleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. RbZn₄As₃ malzemesinin indirgenmiş koordinatlardaki taban vektörleri ve kartezyen koordinatlardaki taban vektörleri ise sırasıyla Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3’de verilmiştir.

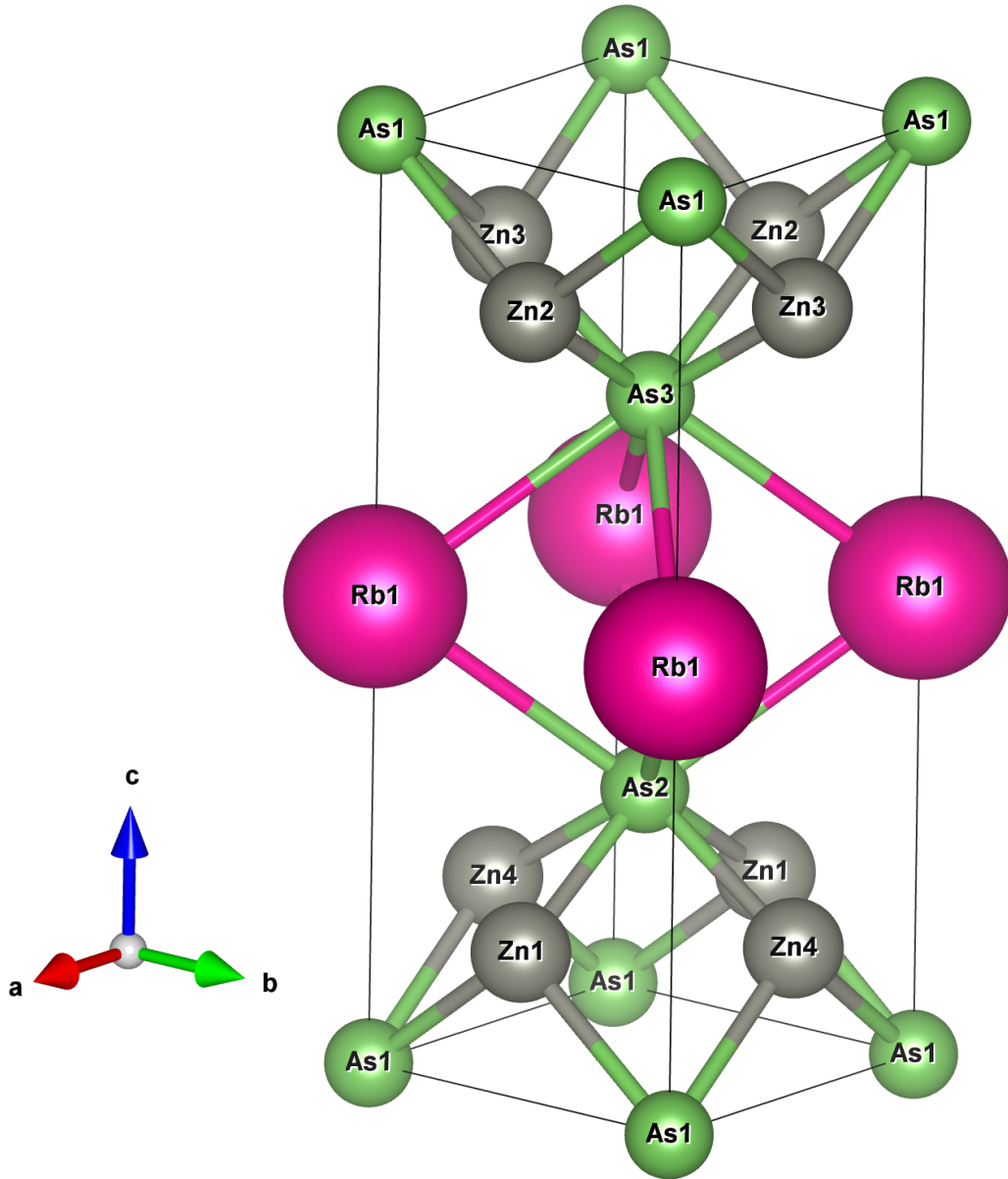
4.2. Yapısal Özellikler

4.2.1. Örgü Parametreleri ve İç Parametreler

Çizelge 4.4’de geometrik optimizasyon sonucu elde ettiğimiz denge örgü parametreleri, iç parametreler, hacim modülü ve hacim modülünün basınç bağımlılığı varolan deneysel sonuçlarla birlikte verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere, Hubbard U (PBE+U) parametresi kullanılarak hesaplanan denge örgü parametreleri, Hubbard U kullanmadan (PBE) hesaplanarlara göre deneysel ölçümlere daha yakın çıkmıştır. Deneye göre a parametresi PBE hesaplarında %0,86 ve PBE+U hesaplarında ise yalnızca %0,14 daha yüksek çıkmıştır. c parametresindeki fark ise PBE hesaplarında %1,87 ve PBE+U hesaplarında %1.66 daha yüksek çıkmış olup, bu deneye karşı yüksek çıkma durumu tipik bir genelleştirilmiş gradyan yaklaşımını davranışdır. PBE ve PBE+U ile hesaplanmış z_3 ve z_4 iç parametreleri birbirine yakın olup PBE+U değerleri biraz daha küçük çıkmıştır.

Çizelge 4.1. Tetragonal yapının birim hücre vektörleri (a ve c örgü sabitleridir.)

Vektör	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$\hat{z}$
$\vec{a}_1$	a	0	0
$\vec{a}_2$	0	a	0
$\vec{a}_3$	0	0	c



Şekil 4.1. Tetragonal RbZn_4As_3 malzemesinin şematik gösterimi.

Çizelge 4.2. Taban Vektörleri (İndirgenmiş Koordinatlar)

Atom	Vektör	$\vec{a}_1$	$\vec{a}_2$	$\vec{a}_3$
Rb	$\vec{r}_1$	0	0	$1/2$
Zn	$\vec{r}_2$	0	$1/2$	z_3
Zn	$\vec{r}_3$	0	$1/2$	$-z_3$
Zn	$\vec{r}_4$	$1/2$	0	$-z_3$
Zn	$\vec{r}_5$	$1/2$	0	z_3
As	$\vec{r}_6$	0	0	0
As	$\vec{r}_7$	$1/2$	$1/2$	z_4
As	$\vec{r}_8$	$1/2$	$1/2$	$-z_4$

Çizelge 4.3. Taban Vektörleri (Kartezyen Koordinatlar)

Atom	Vektör	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$\hat{z}$
Rb	$\vec{r}_1$	0	0	$c/2$
Zn	$\vec{r}_2$	0	$b/2$	z_3c
Zn	$\vec{r}_3$	0	$b/2$	$-z_3c$
Zn	$\vec{r}_4$	$a/2$	$b/2$	$-z_3c$
Zn	$\vec{r}_5$	$a/2$	0	z_3c
As	$\vec{r}_6$	0	0	0
As	$\vec{r}_7$	$a/2$	$b/2$	z_4c
As	$\vec{r}_8$	$a/2$	$b/2$	$-z_4c$

Çizelge 4.4. Örgü parametreleri (a ve c), iç parametreler (z_3 ve z_4), hacim modülü (B_0) ve hacim modülünün basınç bağımlılığı (B'_0).

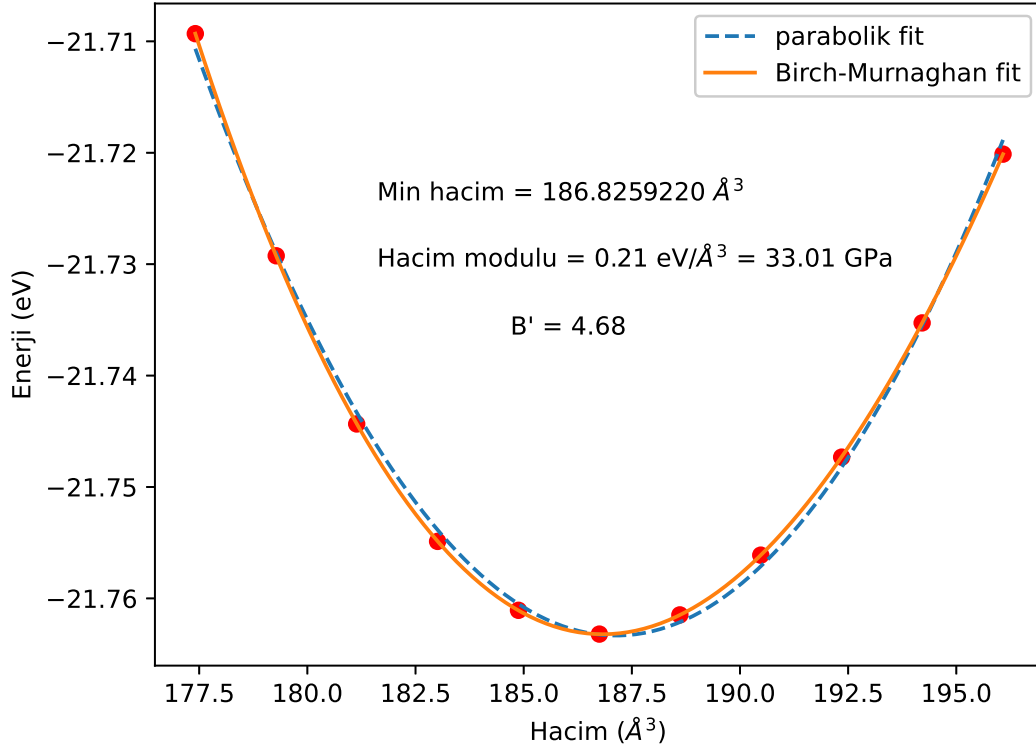
Parametre	PBE	PBE+U	Deney (Ref.[10])	Hesap (Ref. [12])
a (Å)	4,207	4,177	4,171	
c (Å)	10,549	10,527	10,355	
z_3	0,1570	0,1560		
z_4	0,2892	0,2865		
B_0 (GPa)	33,01	33,26		29
B'_0	4,68	4,87		

4.2.2. Hacim Modülü ve Hacim Modülünün Basınç Bağımlılığı

Hacim modülünü bulmak için enerji-hacim verisi Birch-Murnaghan durum denklemine fit edilmiştir:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}. \quad (4.1)$$

Burada B_0 hacim modülü, B'_0 hacim modülünün basınca bağımlılığı, V_0 denge hacmi ve E_0 ise birim hücrenin bu denge hacmindeki toplam enerjisidir. Denklem 4.1 kullanarak elde ettiğimiz fit sonuçları PBE için Şekil 4.2'de ve PBE+U için ise Şekil 4.3'de ve ayrıca Çizelge 4.4'te sunulmuştur. Hacim modülü PBE için 33,01 GPa ve PBE+U için 33,26 GPa olarak hesaplanmış olup Toriyama vd.'nin [12] elde ettiği 29 GPa değeri ile uyumludur. Hacim modülünün basınç bağımlılığı PBE için 4,68 ve PBE+U için 4,87 olarak elde edilmiş olup bu değerler bir çok yarıiletken ile benzer davranış sergilemektedir [47].

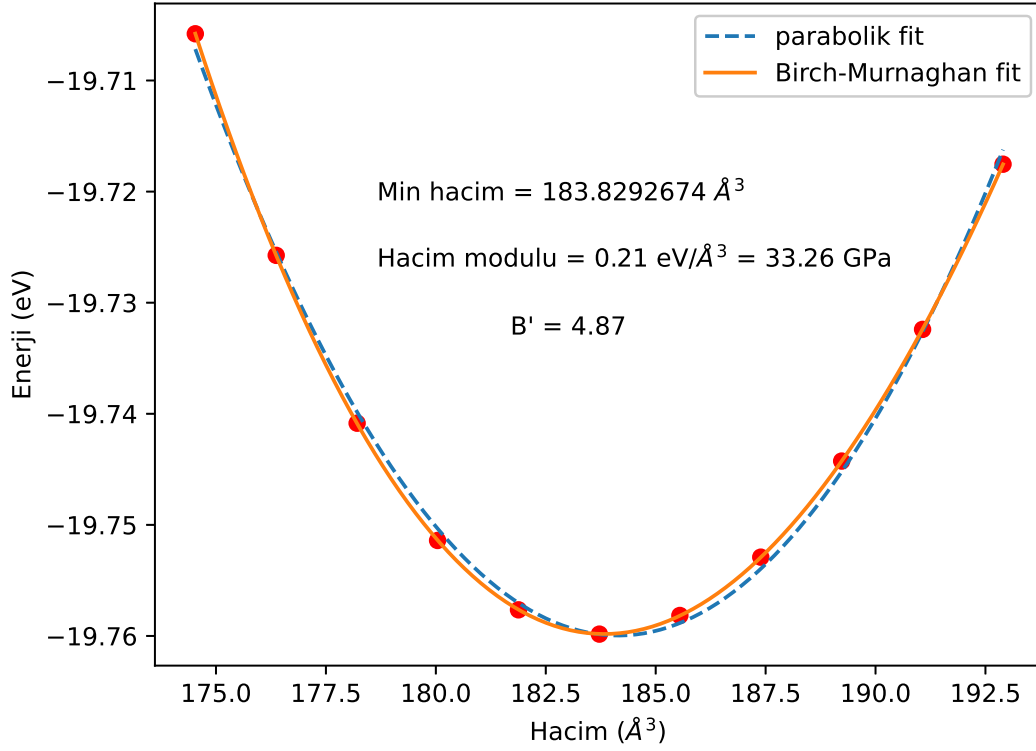


Şekil 4.2. GGY-PBE için Birch-Murnaghan denklemine fit edilmiş toplam enerjiye karşılık hacim grafiği parabolik fit ile beraber verilmiştir.

4.3. Elektronik Özellikler

4.3.1. Elektronik Bant Yapısı

YFK-GGY çerçevesinde PBE ve PBE+U ile hesapladığımız elektronik bant yapısı karşılaştırmalı olarak Şekil 4.4'de verilmiştir. Valans bandının en yüksek enerjisi ve iletim bandının en düşük enerjisi Brillouin bölgede Γ yüksek-simetri noktasında bulunmaktadır ve bu sebeple RbZn₄As₃ malzemesi doğrudan bant aralığına sahiptir. PBE hesabında bant aralığı oluşmamakta ve PBE+U(Zn için U=6 eV) hesabında ise 0,15 eV olduğu görülmektedir. YFK-GGY hesaplarında bant aralıkları büyük bir oranda düşük çıkmaktadır. Bildiğimiz kadarıyla literatürde RbZn₄As₃ malzemesinin deneysel olarak rapor edilmiş bir bant aralığı ölçümü bulunmamaktadır. Hibrit fonksiyonel hesapları çoğu malzeme için bant aralıklarını deneye daha yakın olarak vermektedir. Bu sebeple, HSE06 yöntemi kullanarak RbZn₄As₃ malzemesinin bant aralığını 0,63 eV olarak hesapladık. Bu değer diğer bir HSE06 kuramsal hesaplama [12] (0,57 eV) uyumludur. RbZn₄As₃ malzemesinin öngörülen dar bant aralığı

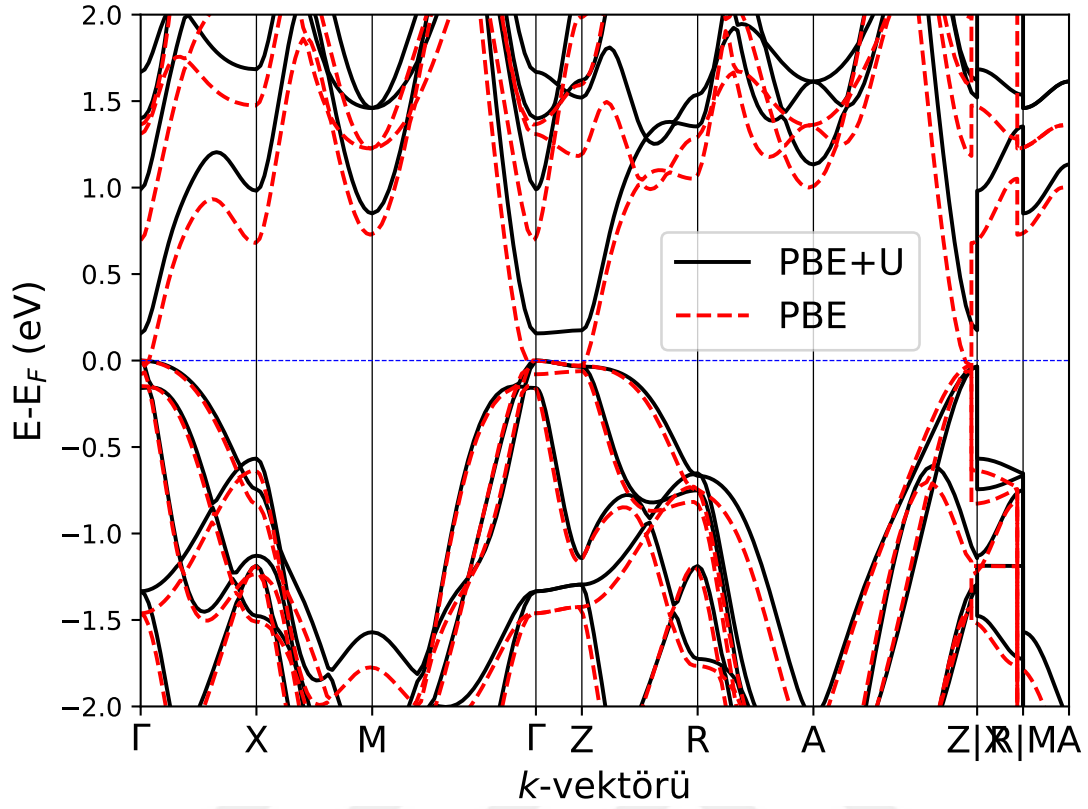


Şekil 4.3. GGY-PBE+U için Birch-Murnaghan denklemine fit edilmiş toplam enerjiye karşılık hacim grafiği parabolik fit ile beraber verilmiştir.

temelde yarı iletken özellikte bir malzeme olduğunu belirtmekte olup termoelektrik performans açısından umut vadetmektedir [48], [49].

4.3.2. Toplam ve Kısmi Durum Yoğunlukları

Tetragonal RbZn₄As₃ malzemesinin PBE+U yöntemi ile hesaplanmış toplam ve kısmi elektronik durum yoğunlukları Şekil 4.5'de verilmiştir. Fermi seviyesine yakın valans bandındaki toplam durum yoğunluğuna (Şekil 4.5a) As-*p* (Şekil 4.5d) orbitalinden görece olarak daha fazla katkı gelmektedir. Ayrıca bu bölgede Zn-*d* elektronlarının da kısmi katkısı bulunmaktadır (Şekil 4.5c). Toplam durum yoğunluğunun Fermi seviyesi yakınlarındaki keskin diklik bize RbZn₄As₃ malzemesinin *p*-tipi katkılamalarda yüksek Seebeck katsayısı değerlerine sahip olacağı bilgisini vermektedir. İletim bandının alt seviyesine bakıldığında ise, ağırlıklı katkının Zn-*s* orbitallerinden geldiği görülmektedir.

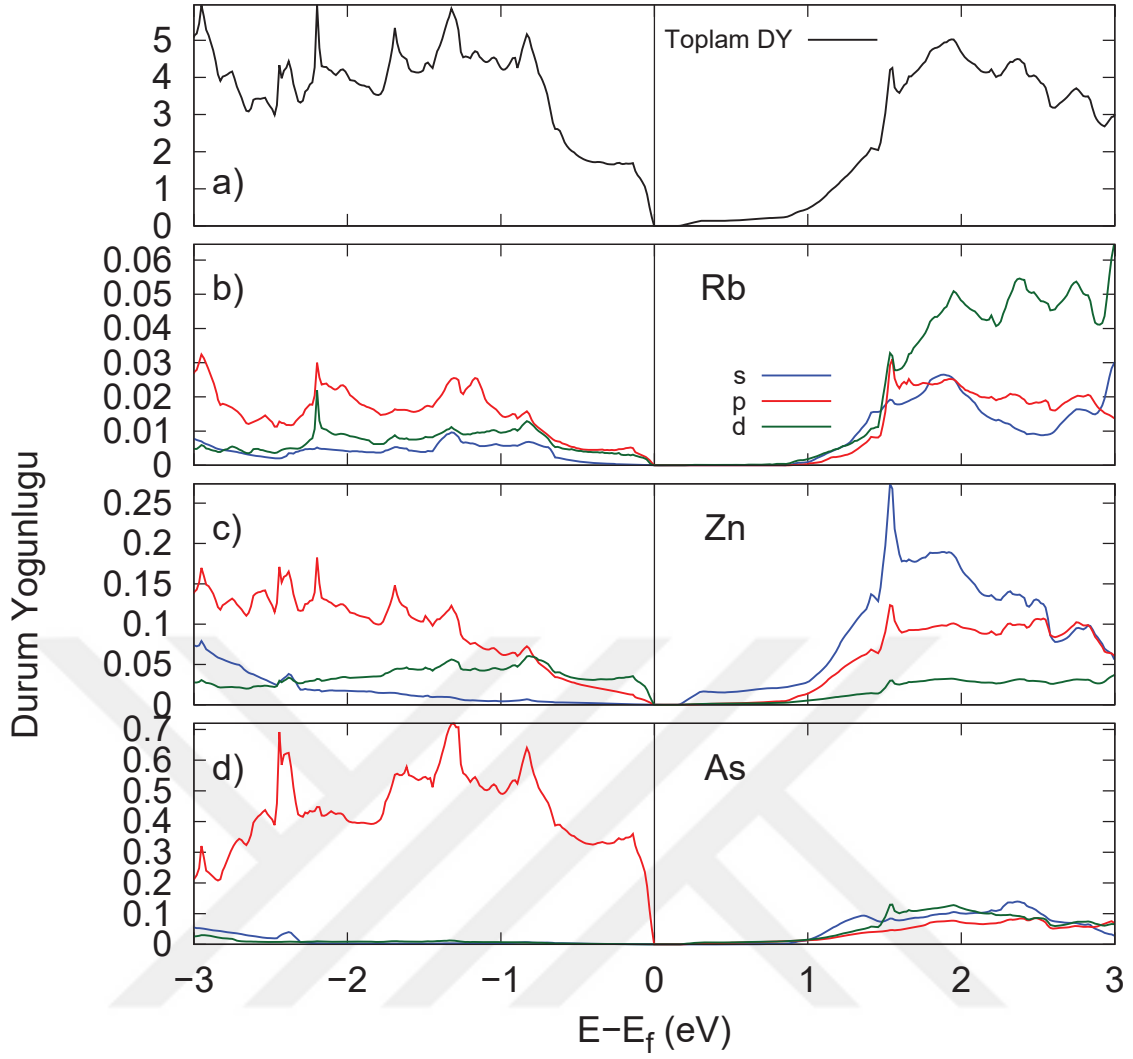


Şekil 4.4. RbZn₄As₃ malzemesinin YFK-GGY elektronik bant yapısı.

4.4. Fononlar ve Termal Taşıma Özellikleri

Hesaplamış olduğumuz fonon dağılım eğrileri Şekil 4.6’te verilmiştir. Zintl faz RbZn₄As₃ malzemesinde üçü akustik, 21’i optik olmak üzere toplam 24 titreşim modu bulunmaktadır. Pozitif frekanslı modlar malzememizin dinamik olarak kararlı olduğunu gösterir. Yüksek simetri noktaları boyunca akustik ve optik modları arasında açık bir bant aralığı bulunmamaktadır. Bu bant aralığının olmaması akustik modlar ile optik modların arasındaki saçılmaların daha fazla oldukları ve dolayısıyla düşük örgü termal iletkenliği işaret etmektedir.

Fonon durum yoğunlukları Şekil 4.7’da verilmiştir. 1-4 THz düşük frekans aralığında toplam duruma Rb-Zn atomlarından, 4,5-7 THz yüksek frekans aralığında ise As-Zn atomlarından katkı görece olarak daha fazladır.



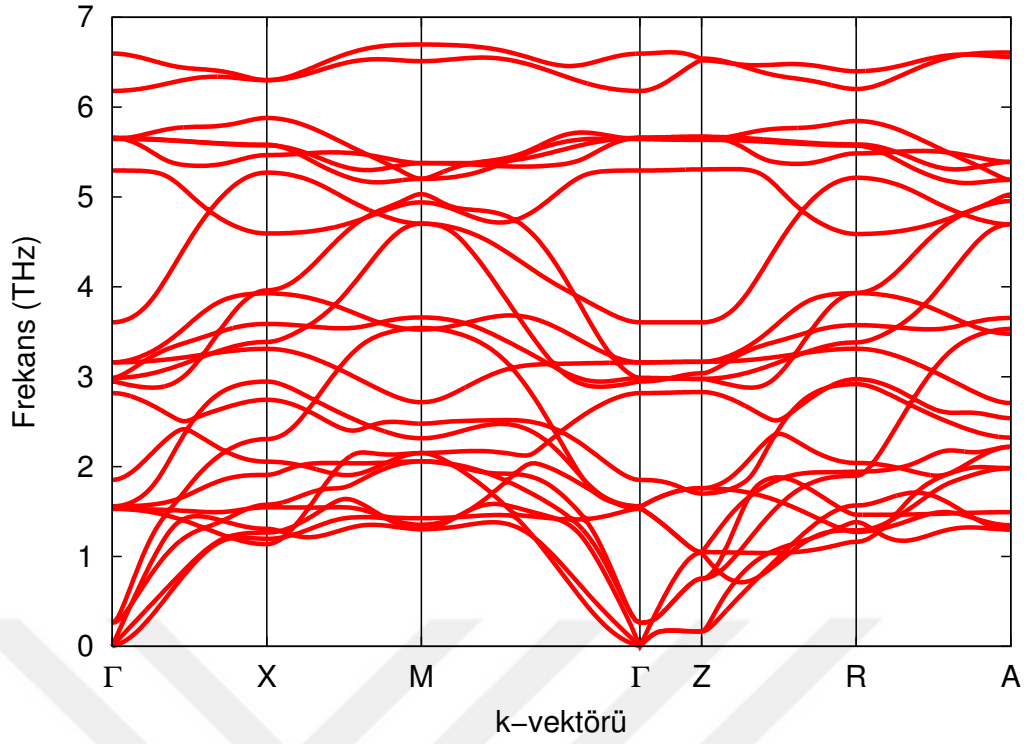
Şekil 4.5. RbZn_4As_3 malzemesi için YFK-GGY ile elde edilmiş (a) toplam durum yoğunluğu, (b) Rubidyum atomu kısmi durum yoğunluğu, (c) Çinko atomu kısmi durum yoğunluğu ve (d) Arsenik atomu kısmi durum yoğunluğu.

Mod Grüneisen parametreleri, grup hızları ve anharmonik saçılma oranları Şekil 4.8’de verilmiştir. Grüneisen parametresi, bir kristalin titreşim özellikleri üzerindeki termal genişmesini tanımlar ve üçüncü dereceden kuvvet sabitleriyle doğrudan ilişkilidir [45]. Grüneisen parametresi ne kadar büyükse, anharmonik titreşimler o kadar güçlüdür. Örgü termal iletkenliği Slack modelinde

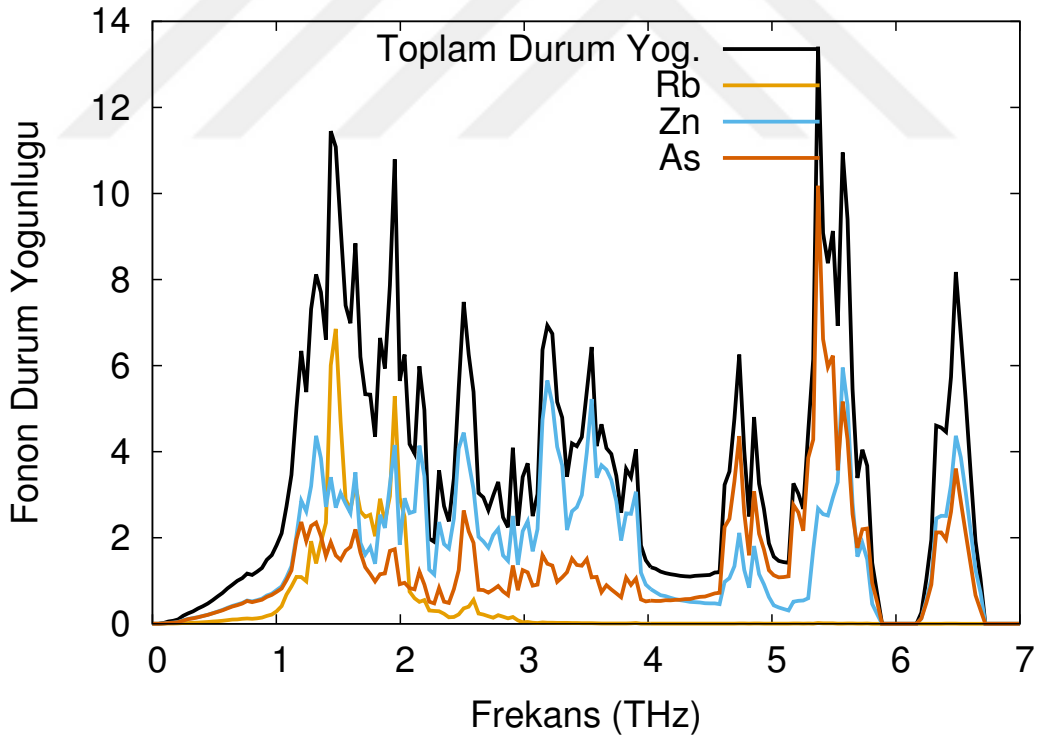
$$\kappa_l = \frac{MV^{1/3}\theta_D^3}{\gamma^2 T} \quad (4.2)$$

olarak verilir. Burada M ortalama atomik kütle, V ortalama atomik hacim, D Debye sıcaklığı ve γ hacim (mod ortalaması alınmış) Grüneisen parametresidir [50].

Anharmonisite, fonon-fonon etkileşimleri yoluyla içsel olarak düşük κ_l ortaya çıkarır. Akustik fononlar ve düşük frekanslı optik fononlar arasındaki etkileşimler, düşük κ_l



Şekil 4.6. RbZn₄As₃ malzemesinin fonon dağılım eğrileri.



Şekil 4.7. RbZn₄As₃ malzemesinin fonon durum yoğunlukları.

değerlerinin temel bileşenidir. Termal genleşme ve Grüneisen parametresi γ , anharmonikliğin sırasıyla makroskopik ve mikroskopik ölçüsüdür [51].

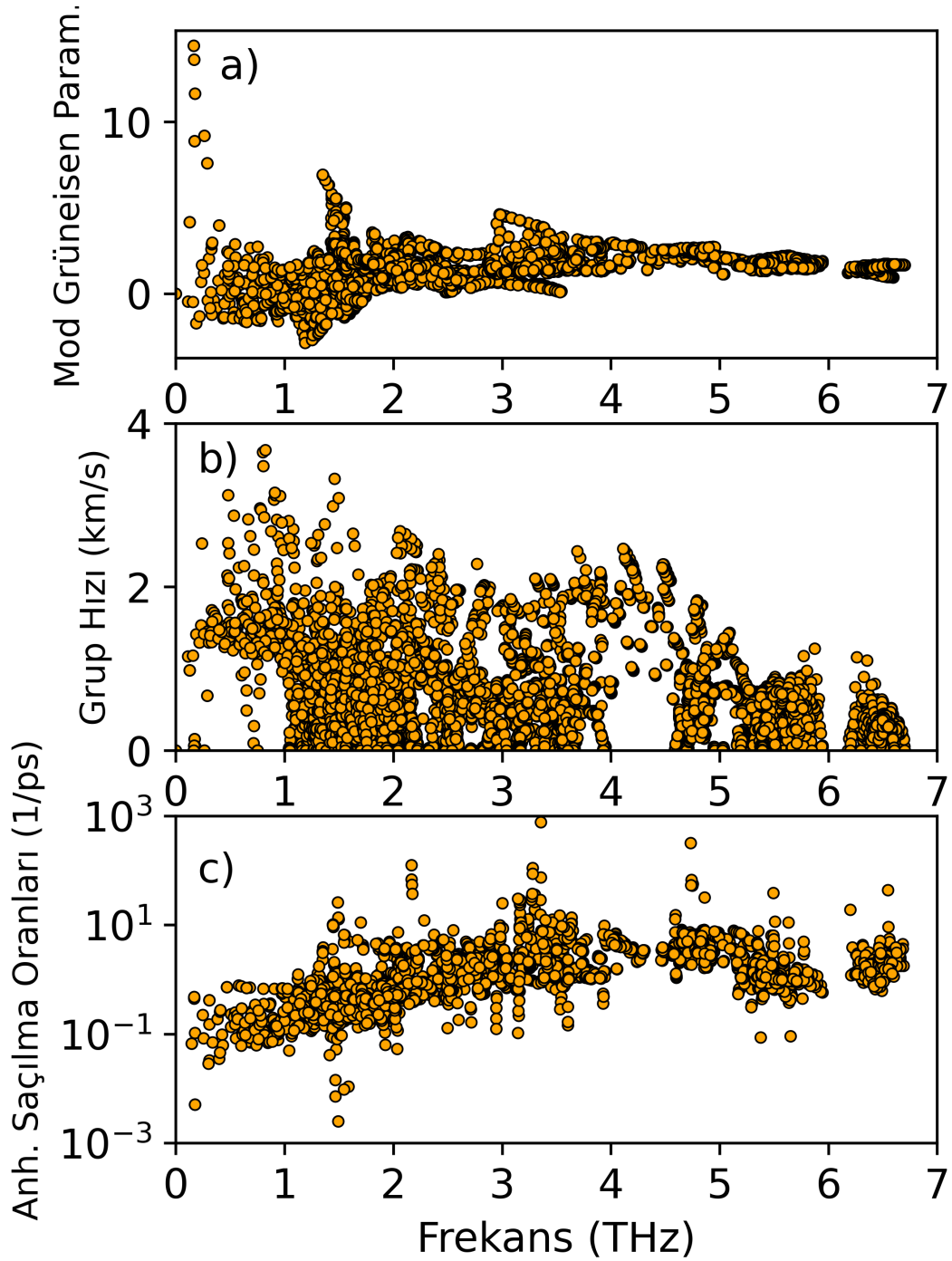
Üçüncü derece kuvvet sabitlerinden elde edilmiş [46] mod Grüneisen parametreleri Şekil 4.8a'da verilmiştir. 0-1 THz aralığında 10 değerini aşacak büyüklükte parametreler görülmektedir. Ayrıca özellikle akustik-optik dalların buluştuğu (Şekil 4.6) 1.5 THz civarında bulunan yüksek mod Grüneisen parametre değerleri anharmonik saçılmaların meydana geldiğini ve düşük örgü termal iletkenliğin sebebi olduğunu işaret etmektedir.

Şekil 4.8b'de hesaplanan fonon grup hızları verilmiştir. Akustik 0-1 THz bölgesinde grup hızlarının genelde 1 km/s'den yüksek olduğu görülmekte olup, örgü termal iletkenliğe önemli katkının beklendiği gibi akustik modlardan geldiğini işaret etmektedir. Yüksek frekanslı (>4,5 THz) optik frekanslar görece daha düşük grup hızlarına sahip olup örgü termal iletkenliğine katkısı azdır. Anharmonik saçılma oranları ise Şekil 4.8c'de sunulmuştur. En düşük saçılma oranları yine akustik bölgede bulunmaktadır. Frekans arttıkça saçılma oranları da artmakta, bu artış termal iletkenliğe katkının yüksek frekanslarda az olduğunu göstermektedir.

RbZn₄As₃ malzemesinin fonon Boltzmann taşınım denkleminin çözümü ile elde edilen örgü termal iletkenliği deneysel olarak 787 K'de ölçülen [52] 0,77 W/mK değeri ile birlikte Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere malzemede güçlü bir yön bağımlılığı bulunmakta olup, z-yönündeki örgü termal iletkenlik x- ya da y-yönüne göre dört kat daha düşüktür. Ortalama örgü termal iletkenlik 300 K'de yaklaşık 0,8 olarak hesaplanmış olup RbZn₄As₃'nin son derece düşük örgü termal iletkenliğe sahip olduğunu ve termoelektrik malzeme olarak umut vadettiğini göstermektedir. Deneysel olarak 797 K'de elde edilen 0,77 W/mK değeri hesaplanmış olduğumuz 800 K'deki 0,31 W/mK ortalama değerinden daha yüksektir. Katkılı malzemelerde elektronik termal iletkenlik, katkı oranı arttıkça artmaktadır (bkz. sonraki kısım). Deneyde örgü termal iletkenlik değeri bakır katkılanmış bir malzeme için (RbZn_{4-x}Cu_xAs₃, $x = 0,02$) rapor edilmiştir. Katkılama sebebiyle oluşan termal iletkenlikteki değişimin nasıl gerçekleştiği önemli olup sağlıklı bir karşılaştırma için deneysel detaylar gerekmektedir.

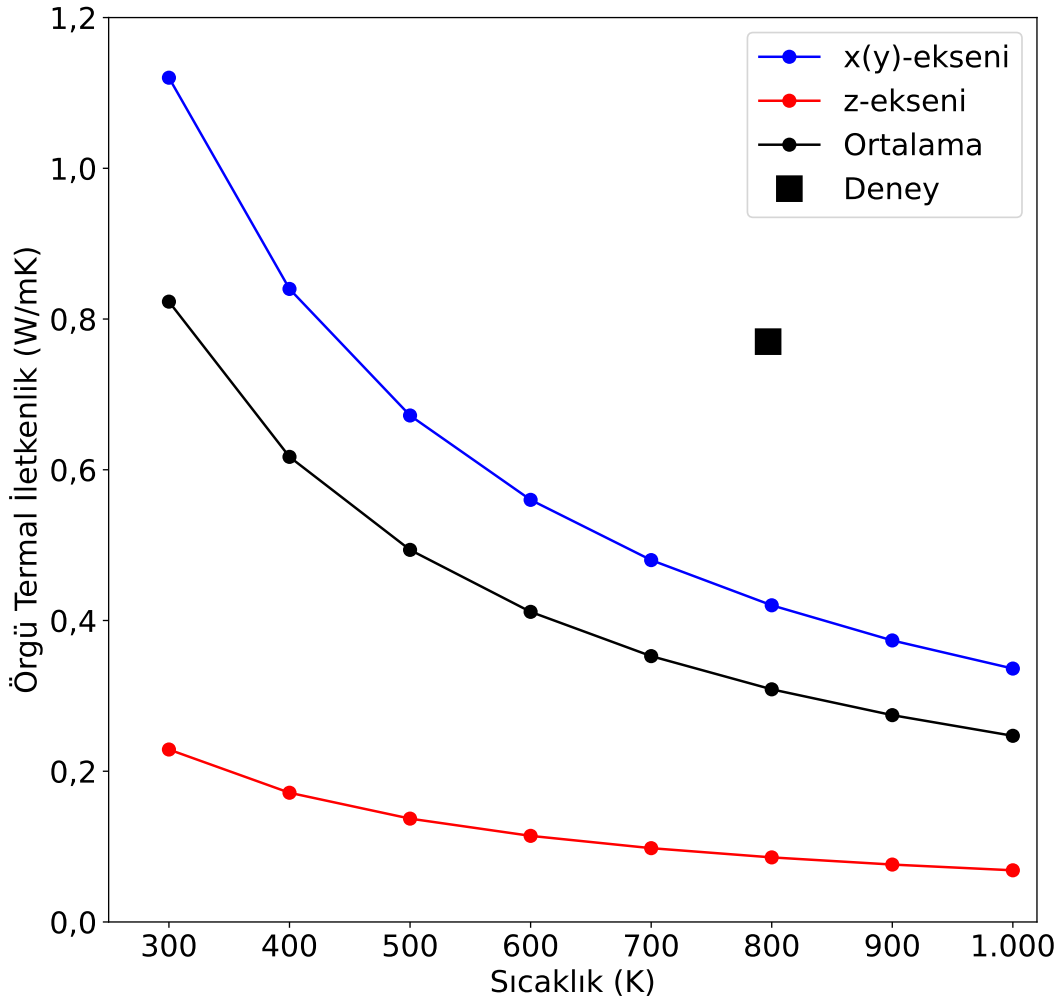
4.5. Termoelektrik Özellikler

Termoelektrik özelliklerin bağlı olduğu Seebeck, elektriksel iletkenlik ve elektronik termal iletkenlik katsayıları, sabit gevşeme zamanı yaklaşımı altında yarı-klasik Boltzmann taşınım denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. p-tipi ve n-tipi katkılama için elde edilen Seebeck



Şekil 4.8. RbZn₄As₃ malzemesinin, (a) mod Grüneisen parametreleri, (b) fonon grup hızları ve (c) anharmonik saçılma oranları.

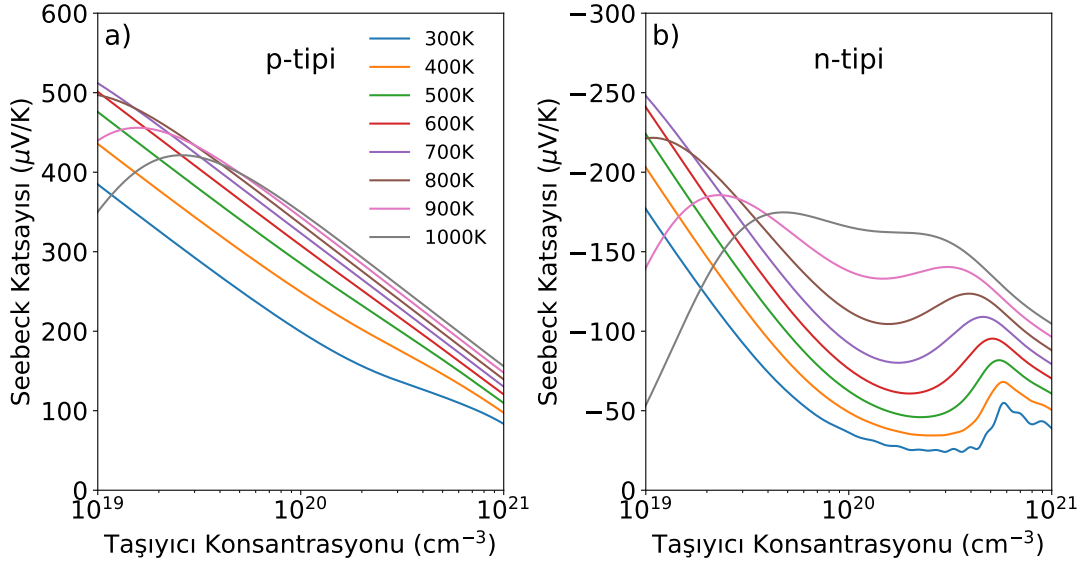
katsayıları sırasıyla Şekil 4.10a ve Şekil 4.10b’de verilmiştir. p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyon arttıkça 300-1000 K aralığındaki sıcaklıklarda Seebeck katsayısı doğrusal olarak azalmaktadır. 300 K’de Seebeck 400 $\mu\text{V/K}$ ’den itibaren katkılama arttıkça doğrusal olarak azalmıştır. En yüksek Seebeck değeri 700 K’de 510 $\mu\text{V/K}$ ’den itibaren katkılama arttıkça doğrusal olarak azalarak 150 $\mu\text{V/K}$ ’e kadar düşmüştür. Kuramsal olarak incelenen [11] aynı yapıya sahip RbZn₄P₃ bileşiğinin de p-tipi katkılama ile doğrusal azaldığı görülmüştür. 800



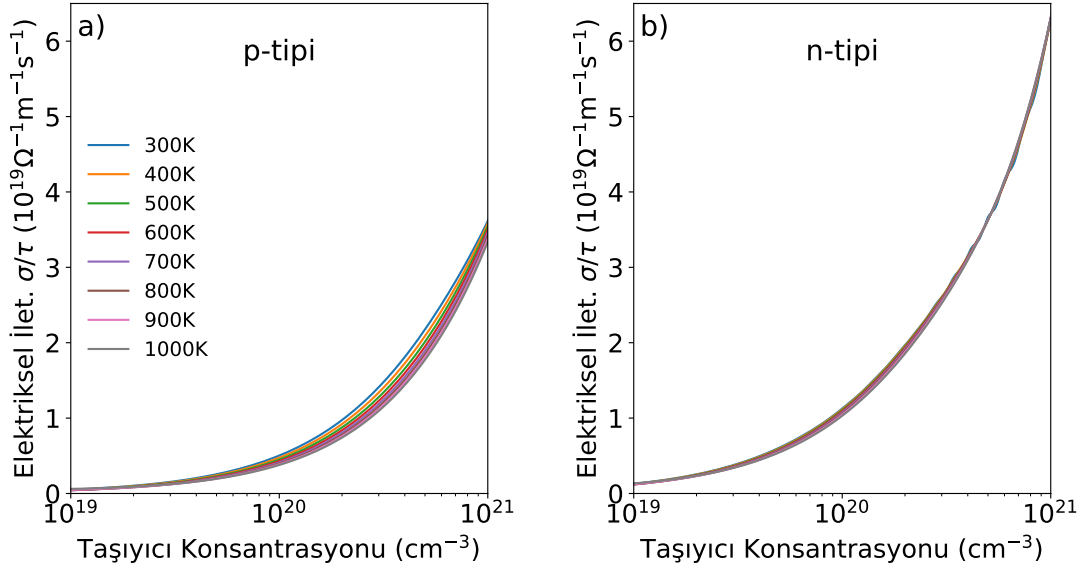
Şekil 4.9. RbZn₄As₃ malzemesinin sıcaklığa bağlı örgü termal iletkenliği.

K ve yukarı sıcaklıklarda ve düşük konsantrasyonlara doğru görülen Seebeck katsayısındaki azalış, dar bant aralığı sebebiyle oluşan bipolar etkiden kaynaklanmaktadır. RbZn₄P₃ için deneysel [10] katkılamasız ve oda sıcaklığında Seebeck katsayısı 800 μ V/K olarak ölçülmüş olup bu malzemede baskın taşıyıcıların deşikler olduğu tespit edilmiştir. n-tipi katkılama için hesaplanan Seebeck değerleri (Şekil 4.10) p-tipi için hesaplananlara göre daha düşük çıkmıştır.

Sabit gevşeme zamanına bağlı elektriksel iletkenlik (σ/τ) p- ve n-tipi taşıyıcı durumlarında Şekil 4.11'da gösterilmiştir. Her iki tip taşıyıcının artmasıyla parabolik olarak artış göstermiştir. Şekil 4.11a'da p-tipi taşıyıcı konsantrasyon arttıkça sıcaklıktan etkilenmediği görülmektedir. Aynı şekilde Şekil 4.11b'de n-tipi konsantrasyon artışına karşılık

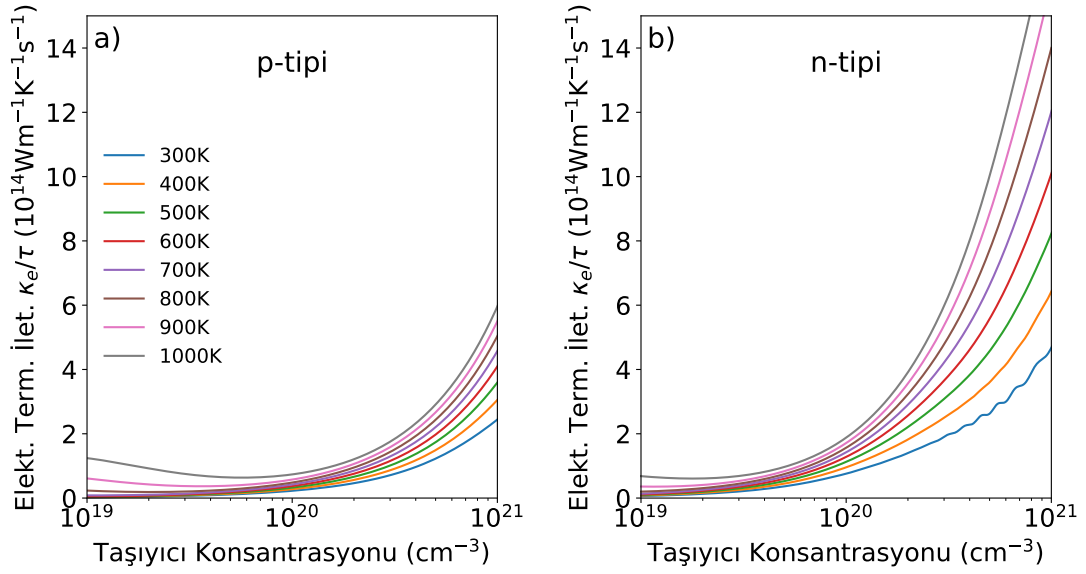


Şekil 4.10. RbZn₄As₃ malzemesinin 300-1000 K sıcaklık aralığında taşıyıcı konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak (a) p-tipi Seebeck, (b) n-tipi Seebeck katsayıları



Şekil 4.11. RbZn₄As₃ malzemesinin 300-1000 K sıcaklık aralığında taşıyıcı konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak gevşeme zamanına bağlı (a) p-tipi ve (b) n-tipi katkılama karşılık gelen elektriksel iletkenliği.

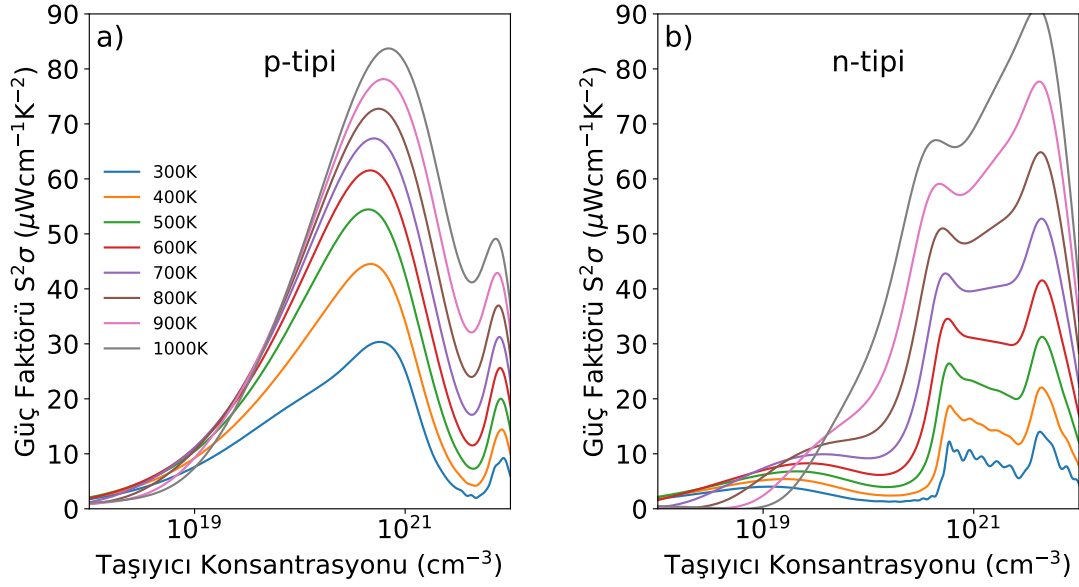
sıcaklıktan etkilenmemiştir. Her iki katkılama için taşıyıcı konsantrasyonu artışı durumunda elektriksel iletkenlikte artış görülmektedir. Benzer konsantrasyon oranlarında n-tipi elektriksel iletkenlik p-tipine göre yaklaşık iki kat daha yüksek olarak hesaplanmıştır. 10²⁰ cm⁻³'lük taşıyıcı konsantrasyonda p-tipi için yaklaşık 0,5×10¹⁹ Ω⁻¹m⁻¹s⁻¹ ve n-tipi için 1,03×10¹⁹ Ω⁻¹m⁻¹s⁻¹) değerleri elde edilmiştir. Kuramsal olarak aynı yapıya sahip RbZn₄P₃ benzer biçimde bir eğriye sahip fakat iletkenlik değeri aynı p-tipi konsantrasyonda 0,295×10¹⁹ Ω⁻¹m⁻¹s⁻¹ olarak daha düşüktür [11].



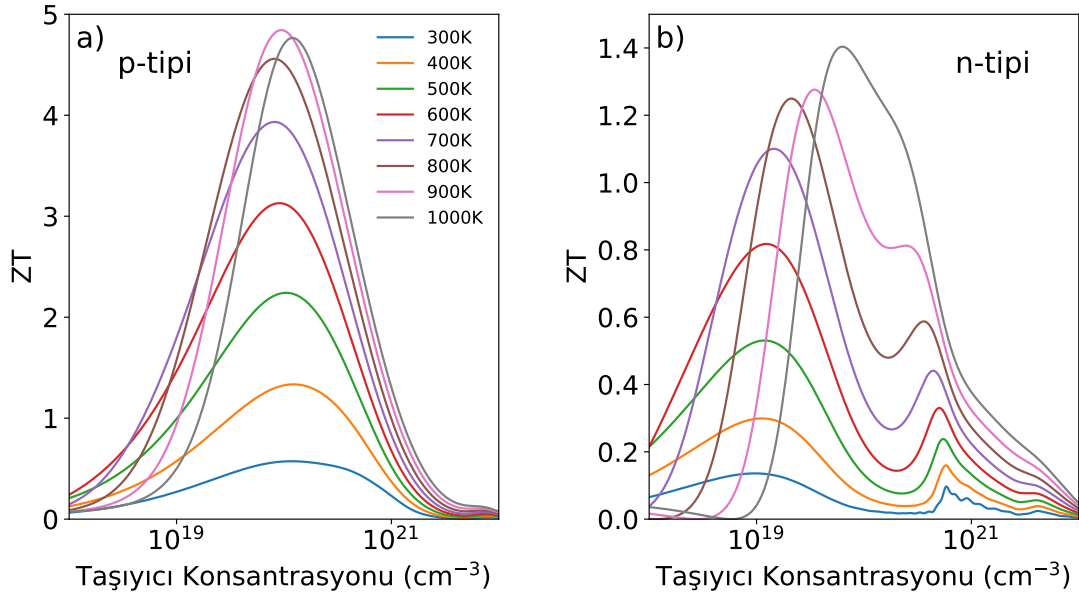
Şekil 4.12. RbZn_4As_3 malzemesinin 300-1000 K sıcaklık aralığında taşıyıcı konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak gevşeme zamanına bağlı (a) p-tipi ve (b) n-tipi katkılama karşılık gelen elektronik termal iletkenliği.

Elektronik termal iletkenlik gevşeme zamanına bağlı olarak (κ_e/τ) Şekil 4.12’de p- ve n-tipi taşıyıcılar için verilmiştir. Her iki katkılama tipinde de taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça elektronik termal iletkenlik artmaktadır. Ayrıca sıcaklık artışı elektronik termal iletkenlikte de artışa sebep olmaktadır. Yine benzer konsantrasyon değerlerinde n-tipi elektronik termal iletkenlik p-tipine göre iki katı geçen oranlarda daha yüksek olarak elde edilmiştir. Hesaplamalarımız, kuramsal olarak incelenen benzer RbZn_4P_3 malzemesinin p-tipi elektriksel iletkenlik ve elektronik termal iletkenlik grafik eğrileriyle uyumludur [11].

Güç faktörü değerleri ($S^2\sigma$) sabit gevşeme zamanı $\tau = 10^{-14}$ s seçilerek hesaplanmış, p-tipi ve n-tipi taşıyıcılar için sırasıyla Şekil 4.13a ve Şekil 4.13b’de verilmiştir. p-tipi taşıyıcı için güç faktörü değeri 10^{21} cm^{-3} ’e yaklaştıkça pik değerlere ulaşmıştır. Güç faktörü yüksek sıcaklıklarda daha büyük değerlere ulaşmaktadır. n-tipi taşıyıcı katkılamasında ise 10^{21} cm^{-3} ’e yaklaştıkça anlık artış görülmektedir. p-tipi güç faktörü değerleri 10^{21} cm^{-3} civarında n-tipine göre daha yüksek olarak hesaplanmıştır. Ortalama örgü termal iletkenlik ve sabit gevşeme zamanı $\tau = 10^{-14}$ s değerleri kullanılarak elde edilen ZT performans eğrileri p- ve n-tipi taşıyıcılar için Şekil 4.14’te verilmiştir. p-tipi malzemede yaklaşık 10^{20} cm^{-3} taşıyıcı konsantrasyonunda pik değerler oluşmuştur. Farklı sıcaklıklarda 300 K, 400 K, 500 K, 600 K, 700 K, 800 K, 900 K, 1000 K’de en yüksek ZT değerleri sırasıyla p-tipi için 0,57; 1,35; 2,26; 3,13; 3,93; 4,58; 4,85; 4,78 ve n-tipi için 0,13; 0,30; 0,53; 0,81; 1,10; 1,25; 1,27; 1,41 şeklinde hesaplanmıştır.



Şekil 4.13. RbZn_4As_3 malzemesinin 300-1000 K sıcaklık aralığında taşıyıcı konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak (a) p-tipi ve (b) n-tipi katkılamaya karşılık gelen güç faktörü.



Şekil 4.14. RbZn_4As_3 malzemesi için farklı sıcaklıklarda (a) p-tipi katkılamaya karşılık gelen ZT eğrileri (b) n-tipi katkılamaya karşılık gelen ZT eğrileri

Yüksek sıcaklıklarda ZT değerinin büyük olmasının temel sebebi sıcaklık arttıkça Seebeck katsayısının yükselmesi, örgü termal iletkenliğin ise azalması şeklindedir. Elektronik termal iletkenlik ise yüksek sıcaklıklarda ZT değerini azaltacak yönde etki etmektedir. p-tipi katkılamayı n-tipine göre karşılaştırdığımızda, p-tipi katkılamanın daha düşük elektriksel iletkenliğine sahip olmasına rağmen, daha yüksek Seebeck ve daha düşük elektronik termal iletkenlik değerleri sebebiyle elde edilen ZT değerleri n-tipine göre oldukça yüksek çıkmıştır.

Elde edilen yüksek ZT değerlerine şüphesiz en büyük katkı RbZn_4As_3 malzemesinin sergilediği son derece düşük örgü termal iletkenliğinden kaynaklanmaktadır.



5. SONUÇ

Bu tezde tetragonal Zintl RbZn_4As_3 malzemesinin yapısal, elektronik, termoelektrik, örgü dinamiksel ve termal taşınım özellikleri yoğunluk fonksiyonel kuramı (YFK) altında, değişim-korelasyon etkilerini içeren genelleştirilmiş gradyan yaklaşımıyla (GGY-PBE) ve Hubbard terimi ekleyerek (GGY-PBE+U) hesaplanmıştır. Çekirdek elektronların etkileri için projektör artırılmış dalga (PAD) sanal potansiyelleri uygulanmıştır. Termoelektrik özellikler yarı-klasik taşınım denklemleri kullanılarak hesaplanıp aynı yapıdaki Zintl malzemeler için kuramsal ve deneysel çalışmalarla karşılaştırması yapılmıştır. Termal taşınım özellikleri de YFK kullanılarak elde edilmiş ikinci ve üçüncü dereceden kuvvet sabitleri kullanarak fonon Boltzmann taşınım denkleminin çözülmesi ile hesaplanmıştır.

Optimize örgü sabitleri PBE ile kıyaslandığında PBE+U yaklaşımında deneyle daha uyumlu olduğu görülmüştür. Birch-Murnaghan enerji-hacim durum denklemi ile elde edilen hacim modülü değerleri PBE ve PBE+U için benzer çıkmış olup literatür ile uyumludur.

RbZn_4As_3 elektronik bant yapısı hesaplarında geçiş metali Zn için PBE+U(6 eV) uygulanarak elde edilen bant aralığı 0,15 eV olup bu değer Brillouin bölgesi Γ yüksek-simetri noktasında bulunmaktadır ve doğrudan bant aralığına sahiptir. Deneysel bant aralığı değeri bildiğimiz kadarıyla ölçülmediğinden hibrit fonksiyonel hesaplama ile bulmuş olduğumuz literatür ile uyumlu 0,62 eV bant aralığı değeri takip eden termoelektrik hesaplarında kullanılmıştır. Tetragonal ve rombohedral Zintl malzemeler genel olarak dar bir bant aralığına sahip temelde yarı-iletken malzeme özelliği göstermektedir ve RbZn_4As_3 için elde ettiğimiz değer literatürle uyumludur. Elektronik durum yoğunluğunda Fermi seviyesine yakın bölgede valans bandına ağırlıklı katkı As-*p* orbitalinden, kısmi katkı ise Zn-*d* orbitalinden gelmekte olup iletim bandında ise katkı Zn-*s* orbitalinden gelmektedir.

RbZn_4As_3 malzemesinde p-tipi Seebeck katsayıları n-tipine göre çok daha yüksek olarak elde edilmiştir. Elektronik termal iletkenlik değerleri p-tipi için n-tipine göre daha düşük çıkmıştır. Elektriksel iletkenlik ise n-tipi katkılamada daha yüksektir. Yapmış olduğumuz hesaplamalar sonucunda 10^{20} cm^{-3} taşıyıcı konantrasyonu civarında yüksek Seebeck katsayısı ve düşük elektronik termal iletkenlik değerleri ile p-tipi katkılamanın n-tipine göre daha yüksek güç faktörü değerlerine sahip olduğu bulunmuştur.

Örgü termal iletkenlik değerleri fonon Boltzmann taşınım denkleminin iteratif çözümü ile elde edilmiş olup tetragonal RbZn_4As_3 malzemesinin yüksek derecede yön-bağımlı(anizotropik) olduğu bulunmuştur. Ortalama örgü termal iletkenlik değeri 300 K'de yaklaşık 0,8 W/mK olarak hesaplanmış olup bu son derece düşük değer RbZn_4As_3 malzemesinin güçlü bir termoelektrik malzeme adayı olduğunu göstermektedir. Hesaplanan fonon dağılım eğrilerinde akustik ve düşük frekans optik modlar arasında bir boşluk olmaması, güçlü akustik-optik fonon etkileşmelerinin düşük örgü termal iletkenlik değerine katkı sağladığını göstermektedir.

RbZn_4As_3 için ZT performans değerleri 300-1000 K aralığında 10^{19} cm^{-3} ile 10^{21} cm^{-3} aralığında n ve p -tipi taşıyıcı konsantrasyon aralığında hesaplanmıştır. p -tipi taşıyıcı konsantrasyon katkılama n -tipi'ne göre çok daha büyük ZT performans değeri elde edilmiştir. p -tipi katkılama için 300 K'de $ZT=0,57$ ve 700 K'de $ZT=3,93$ değerleri elde edilmiştir. Bu değerler n -tipinde ise sırasıyla 0,13 ve 1,41 olarak hesaplanmıştır. Yaptığımız hesaplamalar, RbZn_4As_3 malzemesinin özellikle p -tipi katkılama için umut vadeden termoelektrik malzeme olduğunu ortaya koymuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, hem RbZn_4As_3 hem de aynı ailedeki benzer malzemeler için ileri zamanlarda yapılacak deneysel ve kuramsal çalışmalar için önemli fayda sağlayacak niteliktedir.

KAYNAKLAR

- [1] S. Mukhopadhyay, D. S. Parker, B. C. Sales, A. A. Puretzky, M. A. McGuire, and L. Lindsay, “Two-channel model for ultralow thermal conductivity of crystalline tl_3vse_4 ,” *Science*, vol. 360, no. 6396, pp. 1455–1458, 2018.
- [2] Y. Xia, “Revisiting lattice thermal transport in PbTe: The crucial role of quartic anharmonicity,” *Applied Physics Letters*, vol. 113, no. 7, Aug. 2018, 073901.
- [3] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, and P. R. C. Kent, “Thermodynamic properties of PbTe, PbSe, and PbS: First-principles study,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 024 304, 2 Jul. 2009.
- [4] F. Ritz and C. Peterson, “Multi-mission radioisotope thermoelectric generator (MMRTG) program overview,” in *2004 IEEE Aerospace Conference Proceedings (IEEE Cat. No.04TH8720)*, vol. 5, 2004, 2950–2957 Vol.5.
- [5] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, and G. Jeffrey Snyder, “Zintl phases for thermoelectric devices,” *Dalton Trans.*, pp. 2099–2107, 21 2007.
- [6] P. Patil and A. Patil, “Review on thermoelectric devices,” *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, vol. 3, no. 10, pp. 681–688, 2013.
- [7] T. Yue, Y. Zhao, J. Ni, S. Meng, and Z. Dai, “Microscopic mechanism of low lattice thermal conductivity in natural superlattice materials BaXYF ($X = \text{Cu, Ag}$; $Y = \text{Se, Te}$) including fully quartic anharmonicity,” *Phys. Rev. B*, vol. 107, p. 024 301, 2 Jul. 2023.
- [8] G. Mahan, B. Sales, and J. Sharp, “Thermoelectric Materials: New Approaches to an Old Problem,” *Physics Today*, vol. 50, no. 3, pp. 42–47, Mar. 1997.
- [9] A. Yamashita, K. Kihou, H. Kunioka, *et al.*, “Thermoelectric properties of $\text{NaZn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{As}_3$ crystalized in the rhombohedral structure,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 291, p. 121 588, 2020.
- [10] H. He, C. Tyson, and S. Bobev, “Eight-Coordinated Arsenic in the Zintl Phases RbCd_4As_3 and RbZn_4As_3 : Synthesis and Structural Characterization,” *Inorganic Chemistry*, vol. 50, no. 17, pp. 8375–8383, 2011, PMID: 21812395.
- [11] Sangeeta, R. Kumar, and M. Singh, “Realizing high thermoelectric performance in p-type RbZn_4P_3 Zintl compound: a first-principles investigation,” *J Mater Sci*, vol. 57, pp. 10 691–10 701, 2022.
- [12] M. Y. Toriyama, A. N. Carranco, G. J. Snyder, and P. Gorai, “Material Descriptors to Predict Thermoelectric Performance of Narrow-gap Semiconductors and Semimetals,” *ChemRxiv*, 2022.
- [13] P. Singh and M. K. Harbola, “Density-functional theory of material design: fundamentals and applications-I,” *Oxford Open Materials Science*, vol. 1, no. 1, Dec. 2021, itab018.
- [14] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [15] H. Hao, “A density functional theory study into the mechanism and reactivity in heterogeneous system,” Ph.D. dissertation, Queen’s University Belfast, Belfast, 2021.

- [16] V. Khoromskaia, “Numerical solution of the Hartree-Fock equation by multilevel tensor-structured methods,” Ph.D. dissertation, Technische Universit at Berlin, Berlin, 2011.
- [17] A. Shafique, “The first-principles study on phononic thermal transport properties in two-dimensional materials and its applications in thermoelectric and thermal management,” Ph.D. dissertation, The Graduate School of the University of Ulsan, Ulsan, 2019.
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, B864–B871, 3B Nov. 1964.
- [19] Z. Yin, *Microscopic mechanisms of magnetism and superconductivity studied from first principle calculations*. University of California, Davis, 2009.
- [20] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, A1133–A1138, 4A Nov. 1965.
- [21] J.-L. Bretonnet, “Basics of the density functional theory,” *AIMS Materials Science*, vol. 4, no. 6, pp. 1372–1405, 2017.
- [22] J. Abreu, “Density Functional Theory: Systematic benchmarking of exchange and correlation functionals for the G2 dataset,” M.S. thesis, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2015.
- [23] P. Ziesche, S. Kurth, and J. P. Perdew, “Density functionals from LDA to GGA,” *Computational Materials Science*, vol. 11, no. 2, pp. 122–127, 1998.
- [24] L. G. Molinari. “Hartree-Fock and Thomas-Fermi approximations.” (2023), [Online]. Available: <https://pcteserver.mi.infn.it/~molinari/NOTES/hartree.pdf> (visited on 07/01/2023).
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, 18 Oct. 1996.
- [26] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 1993–2006, 3 Jan. 1991.
- [27] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1494–1497, 20 Nov. 1979.
- [28] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, 11 Apr. 1990.
- [29] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17 953–17 979, 24 Dec. 1994.
- [30] G. K. Madsen and D. J. Singh, “BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 175, no. 1, pp. 67–71, Jul. 2006.
- [31] G. Madsen, J. Carrete, and M. Verstraete, “BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients,” *Computer Physics Communications*, vol. 231, Dec. 2017.
- [32] M. Einhorn, “Theoretical insights of novel mixed-anion thermoelectrics,” Ph.D. dissertation, University College London, London, 2021.

- [33] T. J. Seebeck, “Ueber die magnetische polarisation der metalle und erze durch temperaturdifferenz,” *Annalen der Physik*, vol. 82, no. 3, pp. 253–286, 1826.
- [34] K. S. Ong, L. Jiang, and K. C. Lai, “4.20 thermoelectric energy conversion,” in *Comprehensive Energy Systems*, I. Dincer, Ed., Oxford: Elsevier, 2018, pp. 794–815.
- [35] H. J. Goldsmid, “The Seebeck and Peltier effects,” in *The Physics of Thermoelectric Energy Conversion*, ser. 2053-2571, Morgan & Claypool Publishers, 2017, 1-1 to 1–3.
- [36] H. J. Goldsmid, “The thermoelectric and related effects,” in *Introduction to Thermoelectricity*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 1–6.
- [37] T. Tritt, “Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A bird’s eye view,” *MRS Bulletin*, vol. 31, pp. 188–198, Mar. 2006.
- [38] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, *et al.*, “New directions for nanoscale thermoelectric materials research,” *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 886, 0886–F01–01, 2005.
- [39] J. He and T. M. Tritt, “Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward,” *Science*, vol. 357, no. 6358, eaak9997, 2017.
- [40] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- [41] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, 3 Jan. 1999.
- [42] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, 18 Oct. 1996.
- [43] I. Timrov, N. Marzari, and M. Cococcioni, “HP – A code for the calculation of Hubbard parameters using density-functional perturbation theory,” *Computer Physics Communications*, vol. 279, p. 108 455, Jun. 2022.
- [44] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, “Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 22, p. 224 106, Dec. 2006.
- [45] A. Togo and I. Tanaka, “First principles phonon calculations in materials science,” *Scripta Materialia*, vol. 108, pp. 1–5, 2015.
- [46] W. Li, J. Carrete, N. A. Katcho, and N. Mingo, “ShengBTE: A solver of the Boltzmann transport equation for phonons,” in *Computer Physics Communications*, vol. 185, no. 6, pp. 1747–1758, Jun. 2014.
- [47] G. Misra, P. Tripathi, and S. C. Goyal, “Bulk modulus of semiconductors and its pressure derivatives,” *Philosophical Magazine Letters*, vol. 87, no. 6, pp. 393–401, 2007.
- [48] J. O. Sofo and G. D. Mahan, “Optimum band gap of a thermoelectric material,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 4565–4570, 7 Feb. 1994.
- [49] J. Mao, G. Chen, and Z. Ren, “Thermoelectric cooling materials,” *Nature Materials*, vol. 20, no. 4, pp. 454–461, 2021.

- [50] G. A. Slack, “The thermal conductivity of nonmetallic crystals,” in ser. Solid State Physics, H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, Eds., vol. 34, Academic Press, 1979, pp. 1–71.
- [51] D. T. Morelli, V. Jovovic, and J. P. Heremans, “Intrinsically minimal thermal conductivity in cubic I–V–VI₂ semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 035 901, 3 Jul. 2008.
- [52] K. Ono, R. Sakagami, K. Kihou, Y. Goto, and C.-H. Lee, “Thermoelectric properties of RbZn₄As₃,” *Bulletin of the American Physical Society*, 2023.

