

**Ag₈SnS₆ ve Ag₈SnSe₆ ARGİRODİT BİLEŞİKLERİNİN
ELEKTRONİK, TAŞINIM VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ**

**Yüksek Lisans Tezi
Elif Fatma GÜNGÖR**

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM

İkinci Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

2019

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ag₃SnS₆ ve Ag₃SnSe₆ ARGİRODİT BİLEŞİKLERİNİN
ELEKTRONİK, TAŞINIM VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ**

Elif Fatma GÜNGÖR

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM

İkinci Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

TEKİRDAĞ-2019

Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM danışmanlığında ve Doç. Dr. Tanju GÜREL ikinci danışmanlığında, Elif Fatma GÜNGÖR tarafından hazırlanan “Ag₈SnS₆ ve Ag₈SnSe₆ ARGİRODİT BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK, TAŞINIM VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Doç. Dr. Cem SEVİK

İmza:

Üye: Doç. Dr. Özlem KOCAHAN YILMAZ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Dilek KAZICI

İmza:

Üye: Doç. Dr. Tanju GÜREL

İmza:

Üye: Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç. Dr. Bahar UYMAZ

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
Ag₈SnS₆ ve Ag₈SnSe₆ ARGİRODİT BİLEŞİKLERİNİN
ELEKTRONİK, TAŞINIM VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ

Elif Fatma GÜNGÖR

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Serbüent YILDIRIM
İkinci Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

Termoelektrik sistemler çevre dostu ve yenilenebilir enerji özellikleriyle tercih edilebilir sistemlerdir. Farklı avantajlarıyla termoelektrik enerji uygulamaları soğutma, ısıtma, elektrik üretimi ve iklimlendirme gibi çeşitli alanlarda yaygınlaşma potansiyeli vardır. Termoelektrik materyallerin verimliliği yüksek elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısı ve düşük termal iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Aynı anda tüm bu özelliklere sahip malzemeler çok az miktardadır. Ag₈SnS₆ ve Ag₈SnSe₆ malzemeleri düşük termal iletkenliğe sahip olduğu bilinen yüksek düzensizliğe sahip yarıiletkenler olup elektronik taşınım özelliklerinden dolayı dikkat çekmektedirler. Bu çalışmada Ag₈SnS₆ ve Ag₈SnSe₆ yarıiletkenlerin yapısal, elektronik ve termoelektrik özellikleri temel ilke yöntemleriyle incelenmiş ve sonuçlar mevcut deneyler ile karşılaştırılmıştır. Hesaplamalar yoğunluk fonksiyonel kuramı ve yarı-klasik Boltzmann taşınım kuramı ile gerçekleştirilmiştir. Örgü sabitleri, hacim modülü, elektronik bant yapıları, toplam ve kısmi durum yoğunlukları ve termoelektrik katsayıları deneyden hiç bir parametre kullanılmadan hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucu elde edilen ZT öngörülere var olan n-tipi katkılanmış deneylerle uyumlu olup, p-tipi katkılama yapıldığında ZT değerlerinin çok daha yüksek olacağı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Ab initio hesaplamalar, gümüş tabanlı yarıiletkenler malzemeler, yoğunluk fonksiyonel kuramı, termoelektrik özellikler

2019, 51 Sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis
INVESTIGATION OF ELECTRONIC,
TRANSPORT AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF
 Ag_8SnS_6 and Ag_8SnSe_6 ARGYRODITE COMPOUNDS FROM FIRST-PRINCIPLES

Elif Fatma GÜNGÖR

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

Supervisor: Prof. Dr. Serbüent YILDIRIM

Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Tanju GÜREL

Thermoelectric systems are preferable systems with environmental friendly and renewable energy properties. Thermoelectric power applications with different advantages have the potential to expand in various fields such as cooling, heating, electricity generation and air conditioning. Thermoelectric materials must have high electrical conductivity and high Seebeck coefficient and low thermal conductivity. Few materials exist having all these features at the same time. Ag_8SnS_6 and Ag_8SnSe_6 materials are highly disordered semiconductors which are known to have low thermal conductivity and attract attention due to their electronic transport properties. In this study, structural, electronic and thermoelectric properties of Ag_8SnS_6 and Ag_8SnSe_6 semiconductors were examined from first principles calculations and the results are compared with the available experiments. The calculations were carried out with density functional theory and semi-classical Boltzmann transport theory. Lattice constants, bulk modulus, electronic band structures, total and partial density of states and thermoelectric coefficients were calculated without using any parameters from the experiments. The predicted ZT are compatible with the existing n-type doped experiments and it was found that the ZT values can be much higher when p-type doping was performed.

Keywords: Ab initio calculations, silver based semiconductors, density functional theory, thermoelectric properties

2019, 51 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 VERİMLİLİK	4
2.1 Termoelektrik etki.....	4
2.2 Termoelektrik verimlilik	5
3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (YFT)	6
3.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	6
3.2 Çok Cisim Problemi ve Born Oppenheimer Yaklaşımı	7
3.3 Hohenberg-Kohn Teoremleri	9
3.4 Kohn-Sham Denklemleri	10
3.5 Değiş-Tokuş Korelasyon	11
3.6 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)	12
3.7 Genel Gradyan Yaklaşımı (GGY)	12
3.8 YYY+U.....	13
3.9 Düzlem dalga	14
3.10 Sanal Potansiyel	14
3.11 Yarı-klasik Boltzmann taşıyım denklemi.....	16
4. LİTERATÜR ÖZETİ	17
4.1 Deneysel çalışmalar	17
4.2 Kuramsal çalışmalar.....	19
5. HESAPLAMA DETAYLARI	20
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	21
6.1 Kristal Yapı	21
6.2 Örgü parametreleri ve hacim modülü	21
6.3 Elektronik bant yapıları.....	23
6.4 Toplam ve kısmi durum yoğunlukları	27
6.5 Termoelektrik özellikler.....	28
7. SONUÇ	34
KAYNAKLAR	35

ÖZGEÇMİŞ **39**

KISALTMALAR

YFK	: Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
PBE	: Perdew-Burke ve Ernzerhof
PP	: Sanal Potansiyel
YYY	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGY	: Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı
HKT	: Hohenberg-Kohn Teoremi
DOS	: Toplam Durum Yoğunluğu
K-S	: Kohn-Sham
XRD	: X-Ray Diffraction(X-Işını kırınımı)
VASP	: Vienna Ab initio Simulation Package
DTK	: Değiş Tokuş korelasyon
TE	: Termoelektrik
PF	: Güç Faktörü
DTK	: Değiş-Tokuş Korelasyon

SEMBOLLER

S	: Seebeck Katsayısı
κ	: Termal İletkenlik
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
σ	: Elektriksel İletkenlik
ZT	: Liyakat Figuru
κ_e	: Elektronik Termal İletkenlik
κ_l	: Örgü Termal İletkenlik
ΔT	: Sıcaklık Farkı
ρ	: Elektriksel Direnç
L₀	: Lorenz Katsayısı
B	: Hacim Modülü
B'	: Hacim Modülünün Basınç Türevi
H_e	: Elektronik Hamiltonyen
E₀	: Taban Durum Enerjisi
Ψ	: Taban Durum Dalga Fonksiyonu
E_{xc}	: Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi
V₀	: Denge Hacmi
E₀	: Hacimdeki Toplam Enerji

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 6.1 : Birim Hücre Vektörleri	22
Çizelge 6.2 : Ag_8SnS_6 'nin Taban Vektörleri (İndirgenmiş Koordinatlar)	23
Çizelge 6.3 : Ag_8SnSe_6 'nin Taban Vektörleri (İndirgenmiş Koordinatlar).....	24
Çizelge 6.4 : Ortorombik yapı için optimize örgü parametreleri	24
Çizelge 6.5 : Hesaplanmış ve deneysel hacim modülü ve hacim modülünün basınç bağımlılığı değerleri.....	25
Çizelge 6.6 : Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 'nin kuramsal ve deneysel bant aralıkları. ...	25

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1	: Coulomb potansiyel dalga fonksiyonu ile sanal potansiyel dalga fonksiyonu arasındaki karşılaştırma	15
Şekil 6.1	: Ortorombik yapıda ilkel hücre Ag_8SnS_6	21
Şekil 6.2	: Ortorombik yapıda ilkel hücre Ag_8SnSe_6	22
Şekil 6.3	: Hacim modülü için toplam enerjiye karşı hacim grafiği.....	25
Şekil 6.4	: Ag_8SnS_6 için elektronik bant yapısı	26
Şekil 6.5	: Ag_8SnSe_6 için elektronik bant yapısı	26
Şekil 6.6	: Ag_8SnS_6 'nin PBE ile hesaplanmış toplam ve kısmi durum yoğunluğu.	27
Şekil 6.7	: Ag_8SnSe_6 'nin PBE (düz çizgiler) ve PBE+U (noktalı çizgiler) ile hesaplanmış toplam ve kısmi durum yoğunluğu.	28
Şekil 6.8	: Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 malzemesinin n-tipi ve p-tipi Seebeck katsayıları.....	29
Şekil 6.9	: Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 malzemesinin n-tipi ve p-tipi elektriksel iletkenlik	30
Şekil 6.10	: Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 malzemesinin n-tipi ve p-tipi elektriksel termal iletkenlik değerleri.	31
Şekil 6.11	: Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 malzemesinin n-tipi ve p-tipi güç faktörü ...	31
Şekil 6.12	: Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 malzemesinin n-tipi ve p-tipi ZT değerleri.	32

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni çalışmamda yönlendiren, karşılaştığım sorunların çözümünde desteğini esirgemeyen ve tez çalışmamda bilgilerini esirgemeyen Doç. Dr. Tanju GÜREL'e teşekkürlerimi sunuyorum. Verdiği tavsiyelerle ve bilgilerle bizi aydınlatan Prof. Dr. Serbülen YILDIRIM' a da sonsuz teşekkürler.

Tüm eğitim hayatım boyunca desteğini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler.

Haziran 2019

Elif Fatma GÜNGÖR

1. GİRİŞ

Günümüz dünyasında enerji sektöründe önemli ve öncelikli bilimsel araştırma konuları; yeni enerji tasarruflu teknolojiler, yenilenebilir enerji kaynakları oluşturulması, ısı atıklarının kullanılması ve otonom enerji kaynaklarının geliştirilmesidir. Termoelektrik (TE) yöntemlerle elektrik elde edilmesi uzun zamandan beri bilinmesine rağmen özellikle atıl ısıdan elektrik üretimi başta olmak üzere pek çok teknolojik uygulamada potansiyel kullanım olanağı bulunmaktadır. Düşük karbon emisyonları ve çerve kirliliğinin az olması gibi yenilenebilir enerjinin çevresel avantajları son 10 yıldır daha fazla gündem olmuştur. Termoelektrik sistemler çevre dostu ve yenilenebilir enerji özellikleriyle tercih edilebilir sistemlerdir. Farklı avantajlarıyla termoelektrik enerji uygulamaları soğutma, ısıtma, elektrik üretimi ve iklimlendirme gibi çeşitli alanlarda yaygınlaşma potansiyeli vardır (Snyder ve Toberer 2008). Bu çalışmaların başında ısı enerjisiyi elektrik enerjisine dönüştüren teknolojiler üzerinde yapılan çalışmalar yer almaktadır (Patidar 2018). Yeni ve daha yüksek verimli termoelektrik enerji dönüştürücü cihazların üretimini sağlamak için termoelektrik verimliliği yüksek malzemeler araştırmak ve bulmak gerekmektedir.

Termoelektrik malzemeler, sıcaklık gradyanına maruz kaldıklarında elektrik akımı üretebilirler (Ding ve ark. 2017). Atık ısıdan elektrik akımı elde etmek için termoelektrik malzeme kullanımı gittikçe önem kazanmaktadır. Son yıllarda yüksek verimli termoelektrik malzeme bulunması bu alandaki çalışmaların odak noktası olmuştur (Sun ve ark. 2015). Uygulamalar için tek endişe verimlilik değildir. Aynı zamanda amaçlardan biri de yeni, toksik olmayan ve ucuz termoelektrik malzemeler geliştirmektir.

Termoelektrik metaryellerin verimliliğini ZT olarak adlandırılan boyutsuz bir nicelik ile ölçülmektedir. Verimli bir termoelektrik malzeme için ZT değerinin yüksek olması gerekir. Bu verimliliğin geliştirilmesi için literatürde birkaç farklı stratejiler üzerinde çalışma yapılmaktadır (Mao ve ark. 2018). İlk olarak Seebeck katsayısını geliştirmek için, düşük boyutlu malzemelerin bant yapısının

değişimine neden olan, kuantum sınırlama etkisinden esinlenilmektedir. Alaşım ve kimyasal katkılama yoluyla bant mühendisliği (örneğin rezonans seviyesi ve bant yakınsaması) kullanılmakta, bant yapısı üzerinde oynama yapılarak termoelektrik performansı geliştirmektedir. Diğer bir strateji de hareketliliği geliştirmektir. Seebeck katsayısı artışı için, etkin bant kütesinin artmasıyla ya da taşıyıcıların yoğun saçılması sebebiyle taşıyıcı hareketliliğinde azalma olduğu sıkça görülen bir durumdur. Hareketliliğin azalmasıyla elektriksel iletkenlik kötüleşir ve kısıtlı bir güç faktörü iyileşmesiyle neticelenir. Bu durumları takiben etkin kütle mühendisliği, taşıyıcı saçılma mekanizmasının manipülasyonu ve katkılama alanlarının seçimi gibi detaylar çalışılarak istenilen sonuçlara elde edilebilir. Bir diğer strateji de taşıyıcı konsantrasyonlarının optimize edilmesi, termoelektrik parametreler taşıyıcı konsantrasyonları ile bağlı olması sebebiyle termoelektrik performansın iyileşmesinde etkili bir çözüm olacaktır. Örgü termal iletkenliği diğer termoelektrik katsayılardan bağımsız bir nicelik olup, fonon mühendisliği yoluyla azaltmak termoelektrik performansı arttırmada etkili bir yoldur (Mao ve ark. 2018).

Atık ısıdan elektrik üretebilen termoelektrik malzemeler, sürdürülebilir enerji çözümünde önemli bir rol oynar. Termoelektrik verimin artırılması mevcut olan malzemelerden daha yüksek termoelektrik özelliğe sahip malzemelerin belirlenmesine bağlıdır, bu da malzemelerin karmaşık yapılarından dolayı biraz zordur. Son zamanlarda tanımlanan karmaşık malzeme sistemlerde düşük termal iletkenlik bulunan malzemeler $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, $\text{Ba}_8\text{Ga}_{18}\text{Ge}_{30}$ ve Ag_8TlTe_5 'dir (Snyder ve Toberer 2008).

Son zamanlarda argirodit yapıdaki malzemelere olan ilginin devam ettiği rapor edilen çalışmalardan görülmüştür. Argyrodit ailesinin genel formülü A_8BX_6 ($\text{A}=\text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) olarak bilinen süper iyonik bileşiklerdir. Birkaç çalışmada bu bileşiklerin yüksek iyonik özellikleri (Piskach ve ark. 2006), yarıiletkenler gibi ışığa duyarlılıkları ve faz geçişlerine (Kuhns ve ark. 1979) yol açan özellikleri rapor edilmiştir (Gulay ve ark. 2002). Termoelektrik özelliklerinden dolayı umut veren bir malzeme ailesidir.

Bu tez çalışmasında A_8SnS_6 ve A_8SnSe_6 argirodit bileşiklerinin temel yapısal, elektronik ve termoelektrik özelliklerini temel prensip yöntemleri kullanarak inceledik. Elde edilen termoelektrik parametrelerin mevcut deneysel ve hesaplama verileri ile karşılaştırılması yapılmıştır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak durum

yoğunluğu, Seebeck katsayısı, güç faktörü, bant aralığı ve örgü parametreleri elde edilerek mevcut çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Tez bu aşamadan sonra şu şekilde ilerlemektedir; ikinci bölümde termoelektrik etki ve verimlilik, üçüncü bölümde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, dördüncü bölümde argirodit bileşiklerinin literatür özetleri verilmektedir. Bir sonraki bölümde ise kullanılan hesaplama yöntemleri hesaplama detayları, sonrasında elde edilen bulgular ve tartışma ve son bölümde de tezin sonuç kısmı yer almaktadır.

2. TERMOELEKTRİK ETKİ VE VERİMLİLİK

2.1 Termoelektrik etki

Termoelektrik etki, ortamda oluşan sıcaklık farkı ile elektrik akımının birbirine dönüşümüdür (DiSalvo 1999). Sıcaklık farkının elektrik akımı ya da elektrik akımının sıcaklık farkı oluşturmasıdır. Termoelektrik etki, Alman bilim adamı Thomas Seebeck tarafından 1800 yıllarında gözlenmiştir. Aynı zamanda bu etki, özel olarak üç etkiyi kapsamaktadır: Seebeck etkisi (sıcaklık farkına elektrik akımına dönüştüren), Peltier Etkisi (akımı sıcaklık farkına dönüştüren) ve Thomson Etkisini (iletken ısıtma/soğutma). Seebeck ve Peltier aynı fiziksel sürecin tersinir durumlarıdır. Seebeck, iki farklı metal plakayı iki ucundan birbirine temas ettirerek devre kurmuş ve devrenin bir ucundan ısıtmıştır. Isının etkisiyle yakınındaki miktansın hareket ettiğini fark etmiştir. Isı etkisiyle elektrik akımı üretildiğini gözlemlemiş, üretilen bu akımın elektrik alana sebep olarak miktansısı hareket ettirmiştir.

Peltier etkisi, Seebeck etkisinin tersinir durumudur. İki farklı iletkenin oluşan bir tele gerilim uygulanırsa akım yönüne bağlı olan birleşme yerinde ısınma yada soğuma meydana gelmektedir. Bu durumu Jean Charles Peltier gözlemlemiştir. Peltier etkisi olarak adlandırılan bu etki malzemelerin iletken veya yarı iletken durumuna bakılmaksızın malzemenin taşınım özelliklerinden kaynaklanmaktadır. n tipi malzemelerin elektriksel akımı elektronlarla ve p tipi malzemelerinde boşluklar ile taşınım olmasından kaynaklanmaktadır.

Thomson etkisi, 1851 yılında William Thomson tarafından deneysel olarak gözlemlendi. Akım taşıyan iletkenin sıcaklık gradyanı ile ısıtılması ile veya soğutulmasını açıklar. Bu etki, tek bir iletken malzemenin iki ucunda farklı sıcaklıkta tutulduğu elektrik akımı uygulanması sonucu iletken üzerindeki enerjinin yayılması ya da soğurulması olarak bilinir. Genelde Thomson katsayısı ile ifade edilir ve bu katsayı da Seebeck ile ilişkilidir.

2.2 Termoelektrik verimlilik

Termoelektrik malzemelerin verimliliği, kullanılan malzemelerin ZT değerleri ile belirlenmektedir. Bu verimlilik aşağıda belirtilen;

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (2.1)$$

eşitlikle belirlenmektedir. Burada S Seebeck katsayısı, σ elektriksel iletkenlik, T sıcaklıktır. κ termal iletkenliktir, $\kappa = \kappa_l + \kappa_e$, κ_l örgü katkıları ve κ_e elektron katkıları olmak üzere iki etkini toplamı olarak ifade edilir. Seebeck katsayısının karesi ile elektriksel iletkenliğin çarpımı güç faktörü olarak tanımlanmaktadır. ZT boyutsuz bir niceliktir. Bu nicelik, mutlak sıcaklık, elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısının karesi ile büyür. ZT 'nin yüksek değerde olmasını istiyorsak güç faktörünün yüksek, termal iletkenliğin düşük olması gerekir. Tüm faktörler sıcaklığa bağlıdır ve bu durum ZT 'nin sınırsızca artışını zorlaştırmaktadır. Bu niceliğin artırılması için yüksek verimliliğe sahip termoelektrik malzemelerin bulunması gerekmektedir.

3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (YFT)

3.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Çok parçacıklı sistemlerin elektronik yapısını, özellikle atomları, molekülleri ve yoğunlaşmış fazları araştırmak için fizik ve kimyada kullanılan bir kuantum mekanik modelleme yöntemi, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'dir (YFT). Yoğunluk fonksiyonel teorisi, yoğun madde fiziğinde, hesaplamalı fizikte ve hesaplamalı kimyada kullanılan en güncel hesaplama yöntemlerindedir.

Bir atomun, molekülün veya katı maddenin elektronik yapısını bulmak için, çok parçacıklı Schrödinger denklemi çözülmelidir. Bir $V_{\text{dış}}$ dış potansiyel altında N elektrondan oluşan sistemin Schrödinger denklemi:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{dış}}(r_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \psi(r_1, \dots, r_N) = E \psi(r_1, \dots, r_N) \quad (3.1)$$

şekindedir. Bu denklemi belirli koşullar altında basitleştirme yaparak çözebiliriz ve çözümlerinden sistemin elektronik yapısını belirleriz. Hidrojen atomu gibi küçük sistemleri düşündüğümüzde Schrödinger denklemini çözmek mümkündür. Fakat sistemdeki elektron sayısı arttıkça hesaplama maliyeti artacak ve çok elektronlu sistemleri çözmek imkansız hale gelecektir. 1964'te Hohenberg ve Kohn tarafından yoğunluk fonksiyonel temelde sistematik bir çözüm yönteminin temelleri atılmıştır (Hohenberg ve Kohn 1964). Hohenberg ve Kohn yaptığı çalışmada taban durum elektron yoğunluğunun, çok elektron dalga fonksiyonu da dahil olmak üzere sistemin tüm özelliklerini tek başına belirlediğini kanıtladılar.

Dış potansiyel altında çok elektronlu sistemler için, sistemin toplam enerjisinin yoğunluğun eşsiz bir fonksiyonel olduğunu da kanıtladılar. Dış potansiyel altında taban durum enerjisini şu şekilde yazılmaktadır;

$$E[n(r)] = F[n(r)] + \int dr V_{\text{dış}} n(r) \quad (3.2)$$

bu fonksiyonel $E[n(r)]$, ayrıca taban durum enerji yoğunluğu $n(r)$ ile en aza indirgenir. Fonksiyonel $F[n(r)]$ evrenseldir ve tüm sistemler için aynıdır. Bu nedenle, bu

fonksiyonel belirlendikten sonra taban durum yoğunluğu ve enerjisi yoğunluk $n(r)$ 'ye göre fonksiyonel $E[n(r)]$ 'nin minimize edilmesiyle hesaplanır. Yoğunluk fonksiyonel teorisinde çok cisim probleminin karmaşıklığının büyük bir kısmı fonksiyonelin belirlenmesi ile ilişkili olduğu denklemde görülmektedir.

3.2 Çok Cisim Problemi ve Born Oppenheimer Yaklaşımı

Atomlar, moleküller ve katılar gibi çok parçacıklı sistemlerin kesin ve tam olarak tanımlanabilmesi, fiziğin ve kimyanın en önemli ve en zor problemlerinden biri olmuştur. Bu sistemlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini tanımlamak, elektronik yapılarını belirlemeyi gerektirmektedir. Hohenberg ve Kohn tarafından temelleri atılan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) temel durumdaki herhangi bir elektronik sistem için dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunu kullanmaktadır. Zamandan bağımsız bir kuantum sistemini çözmek için, zamandan bağımsız Schrödinger denklemi, rölativistik olmayan en basit formunun;

$$H\psi_n = E\psi_n \quad (3.3)$$

çözülmesi gerekir. Bu denklemde H Hamiltonyen operatörü olup, E ise Hamiltonyen'in n enerji özdeğerleri, ψ_n ise öz durumlarıdır. n elektronlu ve N tane çekirdek içeren sistem düşünelim. Birden fazla parçacıklar için dalga fonksiyonu;

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_N) \quad (3.4)$$

ile verilir. Burada $\psi(r_n, R_N)$ çok parçacıklı sistemin dalga fonksiyonu olup, r_1, r_2, \dots, r_n elektronların konumu R_1, R_2, \dots, R_N ise çekirdeklerin konumudur. Bu şekilde $n+N$ tane parçacıktan oluşan sistem çok parçacık sistemidir ve zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin

$$H\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_N) = E\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_N) \quad (3.5)$$

çözümü ile belirlenir. Bu sistemin Hamiltonyeni H ,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{r_{i,I}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{IJ} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{I,J}} \quad (3.6)$$

şeklindedir. Denklemin birinci ve ikinci terimleri sırasıyla elektronun ve çekirdeğin kinetik enerji operatörünü temsil eder. Üçüncü terim elektron ile çekirdek arasındaki

elektrostatik potansiyel enerjiyi temsil ederken dördüncü terim elektron-elektron arasındaki potansiyel enerjiyi verir. Son terim ise çekirdekler arası itici Coulomb etkileşimidir.

Çok basit sistemler için bu problemin analitik çözümü mümkündür. Fakat elektron sayıları fazla olan atomlarda, moleküllerde ve katılarda sayısal ve analitik çözümler mümkün değildir. Bunun sebebi problemin çok fazla hareket serbestilerine sahip olmasıdır. Bu karmaşık problemi kolaylaştırmak için ilk yaklaşımı Born-Oppenheimer yapmıştır (Born ve Oppenheimer 1927). Bu yaklaşımın temelinde, çekirdek elektrona göre çok ağır (yaklaşık 10^3 - 10^5 kat) olduğu için çekirdek hareketi elektronun yanında ihmal edilir ve çekirdek hareketsiz kabul edilir. Bu yaklaşıma göre elektron ve çekirdek hareketleri birbirinden ayrılmıştır. Bu şekilde yapılmış bir değerlendirme iki hareket üzerinde bağımsız bir çalışma olanağı sağlayacağı için çözümü kolaylaştırır.

Sistemin toplam dalga fonksiyonu sadece elektronik dalga fonksiyonu olarak verilir. Burada toplam dalga fonksiyonu

$$\psi_T = \psi_{\zeta}(R)\psi_E(r,R) \quad (3.7)$$

şeklinde yazılır. Burada $\psi_T(R)$ toplam dalga fonksiyonunu, $\psi_{\zeta}(R)$ çekirdek dalga fonksiyonunu, $\psi_E(r,R)$ elektronik dalga fonksiyonunu ifade eder. Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre moleküllerin toplam enerjisi,

$$E_T = E_{\zeta} + E_E \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir. Burada E_{ζ} çekirdeğin enerjisi olup, E_E ise elektronun enerjisidir. Sistemin genel Hamiltonyenin de çekirdeklerin sabit parçacıklar olması sebebiyle kinetik enerjisi ihmal edilmiştir. Elektronik dalga fonksiyonunu, Schrödinger denkleminin çözümünden elde edebiliriz:

$$H_E \psi_E(r,R) = E_E \psi_E(r,R). \quad (3.9)$$

Burada H_E elektronik Hamiltonyen, E_E ise elektronik enerjidir. Elektronik Hamiltonyen H_E ,

$$H_E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^M \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.10)$$

$$H_E = T_E + V_{E-C}(r, R) + V_{E-E}(r) \quad (3.11)$$

şeklindedir. Denklemdede, T_E elektronun kinetik enerjisini, V_{E-C} elektron-çekirdek potansiyelini, V_{E-E} elektron-elektron etkileşimini tanımlar.

Bu yaklaşım elektron ve çekirdek birbirinden ayrılmadığı zamanlarda geçerli değildir.

3.3 Hohenberg-Kohn Teoremleri

Hohenberg-Kohn teoremleri çok parçacıklı sistemlerin problem çözümünde kullanılan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin alt yapısını oluşturur. Hohenberg ve Kohn, Thomas-Fermi modelini araştırırken $n(r)$ elektron yoğunluğunun değişken fonksiyon olduğu varyasyonel bir yöntem geliştirdiler ve iki önemli teoremin ispatını verdiler (Hohenberg ve Kohn 1964).

Teorem 1: Dalga fonksiyonu yerine yoğunluğun sistemi tek başına karakterize edecek temel bir fonksiyon olarak kullanabileceğini göstermektedir. Bir dış potansiyel altında etkileşen parçacıklar sistemi $V_{dış}$ dış potansiyeli, taban durum yoğunluğu $n(r)$ ile tanımlanır. Bir dış potansiyel altında etkileşen parçacıkların sistemi için, yoğunluk eşsiz bir şekilde belirlenir. Dış potansiyel ile elektron yoğunluğu arasında bire bir ilişki vardır.

$$n(r) \longrightarrow V_{dış} \quad (3.12)$$

Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, elektron yoğunluğu $n_0(r)$ tarafından belirlenen bir $V_{dış}$ 'ı ifade etmektedir. İki farklı sistem potansiyelimiz olduğunu varsayalım (V_1 ve V_2). Bu potansiyeller birbirlerine göre bir sabit ile ilişkilendirilmemiş ise, Schrödinger denkleminde iki farklı taban durumuna sebep olur, ψ_1 ve ψ_2 . Bu durumları dejenere olmayan ve aynı taban durum yoğunluğuna $n(r)$ sahip olduğunu varsayıyoruz. Eğer kuantum varyasyon ilkesini kullanırsak;

$$E_1 < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle + \int (V_1(r) - V_2(r))n(r)dr \quad (3.13)$$

$$E_1 < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle + \int (V_2(r) - V_1(r))n(r)dr \quad (3.14)$$

$$E_1 + E_2 > E_2 + E_1 \quad (3.15)$$

elde ederiz. Son bağıntıda tutarsızlık olduğu açıktır ve iki farklı potansiyel aynı taban durum elektron yoğunluğunu veremez.

Teorem 2: Bir $V_{\text{dış}}$ dış potansiyel etkisinde, enerji için genel bir fonksiyonel olan $E(n)$, $n(r)$ taban durum parçacık yoğunluğuna bağlı olarak tanımlanabilir. Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen elektron yoğunluğudur.

Dış potansiyel, yoğunluk tarafından belirlendiğinden ve potansiyel sırayla benzersiz şekilde taban durum dalga fonksiyonunu belirlediğinden, kinetik enerji gibi sistemin diğer tüm gözlenebilirlikleri eşsiz bir şekilde belirlenir. Daha sonra enerjiyi yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazabiliriz:

$$E[n] = T[n] + E[n] + \int (V_{\text{dış}}(r))n(r)dr + E_{II} \equiv F[n] + \int V_{\text{dış}}(r)n(r)dr + E_{II}. \quad (3.16)$$

3.4 Kohn-Sham Denklemleri

Hohenberg-Kohn teoremine göre, sistemin özelliklerini hesaplamak için taban durum yoğunluğu kullanılabilir. Ancak teorem sistem taban durum yoğunluğunu hesaplamak için herhangi bir metod vermez. Kohn ve Sham taban durum yoğunluğunun bulunması sağlayan yöntem geliştirdiler. Kohn-Sham denklemlerini türetmek için, yük yoğunluğunun fonksiyoneli olan taban durum yoğunluğu aşağıdaki gibi verilir (Kohn ve Sham 1965);

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)dr + E_{ee}. \quad (3.17)$$

Burada denklemin ilk kısmı kinetik enerjiyi, ikinci kısım dış potansiyelde etkileşen sistemin elektron-çekirdek etkileşimini ve üçüncü kısım ise elektron-elektron etkileşimini vermektedir. Üçüncü kısmı şu şekilde yazabiliriz;

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} drdr' + E_{DT}[\rho(r)]. \quad (3.18)$$

Eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim elektron-elektron arasındaki etkileşimi temsil eder, ikinci terim ise değiş tokuş-korelasyon enerjisini verir. Kohn ve Sham ψ_i dalga fonksiyonunu tekrardan tanıtır, tek bir parçacık dizisini türetmek için şu şekilde yazabiliriz:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n \psi_i^*(r)\psi_i(r). \quad (3.19)$$

Burada n elektronların sayısıdır. Kinetik enerji şöyle yazılır:

$$T[\rho(r)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle. \quad (3.20)$$

Dalga fonksiyonunun ortonormal durumunu kullanırsak;

$$\int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{ij}. \quad (3.21)$$

1. Hohenberg-Kohn Teoremi sistemin özelliklerini hesaplamak için temel durum yoğunluğunu kullanmanın mümkün olduğunu gösterse de, temel durum yoğunluğunu bulmak için bir yol sağlamaz. Kohn-Sham yaklaşımı, çok parçacıklı, etkileşen zor bir sistem yerine Hamiltonyenleri uyuşan ve kolayca çözülebilen yardımcı bir sistemin koyulmasıdır. Kohn ve Sham etkileşen orjinal sistemin taban durum yoğunluğunu, seçilmiş olan etkileşmeyen sistemin taban durum yoğunluğunun eşit olduğunu varsaymıştır. Bu durumda, etkileşmeyen sistemin yoğunluğunun bir değiş tokuş korelasyon fonksiyonelinin içine yerleştirilmiş çok parçacık terimleri ile tam olarak çözülebilen bağımsız parçacık denkleme yol açmaktadır. Bu denklemlerin çözülmesiyle orjinal etkileşen sistemin taban durum yoğunluğunu ve enerjisini belirlemek mümkündür. Kohn-Sham yaklaşımı iki varsayım üzerine yoğunlaşmaktadır:

1. Taban durum yoğunluğu, etkileşmeyen parçacıklar içeren yardımcı bir sistemin taban durum yoğunluğu tarafından temsil edilmektedir.
2. Yardımcı Hamiltonyen, genel kinetik enerji operatörüne ve r noktasında elektron üzerine etkiyen etkin bir yerel potansiyel $V_{dış}$ 'ye sahip olacak şekilde seçilmektedir.

3.5 Değiş-Tokuş Korelasyon

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (YFT) hesaplarının doğruluğu toplam enerjinin küçük ama önemli bileşeni değiş tokuş-korelasyon enerjisine bağlıdır. YFT teorisi kesin olduğu için, değiş tokuş-korelasyon enerjisi biliniyorsa sistemin toplam enerjisinin tam olarak hesaplanacağı anlamına gelir (Boesen 2011). Avantajları ve dezavantajları ile çok sayıda farklı fonksiyoneller vardır ve her biri genel formda yazılabilir;

$$E_{DTK}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{DTK}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.22)$$

burada $E_{DTK}[\rho(\vec{r})]$ toplam değiş tokuş-korelasyon enerjisi ve $\epsilon_{DTK}(\vec{r})$ değiş tokuş-korelasyon enerjisinin yoğunluğudur. Temelde, farklı fonksiyoneller $\epsilon_{DTK}(\vec{r})$ 'yi oluşturmak için her elektronu çevreleyen yoğunluğu örnekleme yoluyla karakterize

edilebilir. Genel olarak değiş-tokuş etkileşimi DT enerjisine sahiptir ve bu da Pauli dışarlama ilkesine ve toplam sistemin dalga fonksiyonun antisimetrik yapısına bağlıdır (Jones 2006). Korelasyon ise elektronlar arasındaki itmeden dolaydır. Bu etki elektronların birbirlerini klasik Coulomb itmelerinden daha fazla itme eğiliminde olmalarındandır. DT enerji yoğunluğu için basit bir sonuç önerilirse;

$$\varepsilon_{DTK}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{n_{DTK}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.23)$$

bu denklemi (19) yerine koyarsak,

$$E_{DTK}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \int \frac{n_{DTK}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (3.24)$$

Eğer, $n_{DTK}(\vec{r}, \vec{r}')$ bilinirse çok cisim problemi çözülecektir. Uygulamada, DTK enerji yoğunluğu $\varepsilon_{DTK}(\vec{r})$ dikkate alınan bir niceliktir.

3.6 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Yerel yoğunluk yaklaşımı, aynı yoğunluğa sahip homojen bir elektron gazı ile bağlantılı olan değiş tokuş-korelasyon enerjisi ile bir sistemin gerçek değiş tokuş-korelasyon enerjisine lokal olarak yaklaşmayı içerir. Homojen gaz, değiş tokuş korelasyonu enerjisinin şeklinin tam olarak bilindiği tek sistemdir. YYY, yerel yoğunluğa bağlıdır, toplam enerji çoğunlukla şu şekilde yazılmaktadır,

$$E_{DTK}^{YYY}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{DTK}^{hom}[n(r)] dr \quad (3.25)$$

burada $\varepsilon_{DTK}^{hom}[n(r)]$ homojen elektron gaz yoğunluğu $n(r)$ 'ye karşılık gelen yoğunluğun değiş tokuş-korelasyon enerjisidir. Bu enerji değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinin katkıları ile ayrılabilir. Kolaylığa rağmen, YYY katılar için çalışan iyi bir sistemdir ve katıhal hesaplarında sürekli kullanılmaktadır.

3.7 Genel Gradyan Yaklaşımı (GGY)

Kohn ve Sham (1965), YYY'nın gerçek sistemler için çalışamayacak kadar basit olacağını ve bu nedenle YYY'nın bir uzantısı olan Gradyan genleşme yaklaşımını önerdi. Bu yaklaşım, yüksek dereceli bir gradyan terimlerinin bir seri açılımıdır. Bu yaklaşım atom ve moleküllerde test edildiğinde başarısız olduğu görüldü (Fritsch ve ark. 2008). Bu yaklaşımın başarısızlığı yoğun madde fiziğinde kullanılan en

işlevsel değiş tokuş-korelasyon olan genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı için temel hazırlamıştır. GGY için önemli adımlar temelde Perdew ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirildi. Toplam kuralı ve pozitif olmayan koşullarını onarmak amacıyla gradyan genleşme yaklaşımını değiş tokuş-korelasyon deliğini delta fonksiyonları kullanılarak gerçek uzayda keskin bir şekilde sonlandıran kesme prosedürü geliştirdi. Bu presödürün sonucu olarak GGY, YYY enerji yoğunluğunu doğrudan değiştiren, gelişme faktörü $F_{DTK}[n(r), \nabla n(r)]$ olarak bilinen analitik fonksiyon ile yazılabilir:

$$E_{DTK}^{GGY}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{DTK}^{hom}[n(r)] F_{DTK}[n(r), \nabla n(r)] dr. \quad (3.26)$$

3.8 YYY+U

Yüksek derecede lokalize elektronlu (sırasıyla geçiş metalllerinde ve nadir toprak oksitlerinde d - ve f - elektronları) sistemler standart YYY ve GGY fonksiyonelleri burada zayıf bir şekilde işlemektedir. d kabukları kısmen doldurulmuş sistemlerde bu durum biraz daha sıkıntılı olmaktadır. Basitçe söylemek gerekirse d -elektronlarının olması gereken enerji durumlarını YYY ve GGY doğru şekilde hesaplayamamaktadır. Bu problemi çözmek için orbitallerin bağlı olduğu potansiyeller kullanılmalıdır. Farklı elektron orbitaller s , p , d vb. için farklı potansiyeller kullanılarak bu durumu düzeltebiliriz. Bu fonksiyonelin isminden bahsedecek olursak kullanılan en yaygın ismi YYY+U olarak kullanılmaktadır (Cococcioni 2002). GGY+U, YYY+U ile aynıdır ama GGY korelasyonuna göre YYY korelasyonu daha çok kullanılmaktadır. Bazı çalışmalarda karşımıza PBE+U olarak çıkabilmektedir (Tolba ve ark. 2018).

Elektronlar iki alt sisteme ayrılır: lokalize olmuş d - elektronları ve delokalize olmuş s - ve p - elektronları. d elektronları, onları ana atomlarına lokalize etmeye yarayan ek bir potansiyel terim içerirken, s ve p elektronlarına standart PBE ile yorüngeden bağımsız potansiyel ile iyileştirebilmektedir. Bu metodun kullanımı, oksidasyon enerjileri, manyetik momentler ve bant aralıkları gibi hesaplanan elektronik özellikleri büyük ölçüde geliştirildiği görülmektedir (Anisimov ve ark. 1997, Wang ve ark. 2006, Novák ve ark. 2006). +U terimi geçici bir faktördür: U 'nun kesin değeri gözleme dayalı ya da deneyerek belirlenir. Ancak farklı sistemler için değişken başarı gösteren önerilen farklı analitik yöntemler de vardır (Gunnarsson ve ark. 1989).

Bu araştırmaların ilgi odağı, çalışılan sistemlerde ve muhtemel malzeme sınıfları için uygun U değerleri belirlemek için güvenilir bir analitik yöntem geliştirmektir.

YYY+U metodu, iyi lokalize olmuş orbitaller ile güçlü korelasyonlu malzemeler için iyi bir bağlantı kurulurken zayıf korelasyonlu metallere uygulanması tartışılabilir.

3.9 Düzlem dalga

Bloch teoremine göre elektronik dalga fonksiyonu her bir \vec{k} noktasında düzlem dalga olarak açılabilir.

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}+\vec{G}} \exp((\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}). \quad (3.27)$$

Denklemden de görüleceği gibi elektronik dalga fonksiyonunu açmak için sonsuz düzlem dalga seti gerekli olacaktır. Hesaplamalarda düzlem dalga setine bir sınırlama getirmek gerekmektedir. Bu sınırlamalıyı kinetik enerjileri belirli kesme enerjisinden kk olan düzlem dalgalara yer verilir:

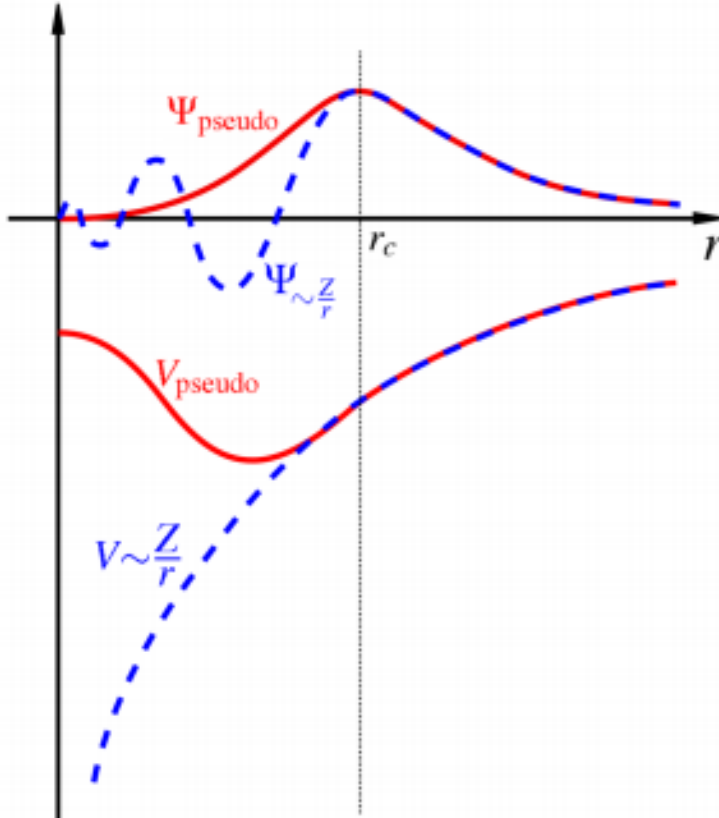
$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}| \leq E_{kesme}. \quad (3.28)$$

Kesim enerjisi, bize dalga fonksiyonun temsil eden temel fonksiyonlar olarak kullanılan düzlem dalga fonksiyonları üzerindeki kesiklikten bahseder. Teorik olarak kesin bir şeyler üretmek için sonsuz sayıda temel fonksiyon üretmek gerekecektir. Ancak bu durum hesaplama açışından iyi değildir ve bir kesim değeri bulunmalıdır. Dalgaları bu şekilde kesmek hatalara yol açabilir. Kesme enerjisinin değerini artırırsa bu hata büyüklüğü azaltılabilir. Toplam enerji değerini yakınsadığı zaman enerji artırmasının bir anlamı olmayacaktır (yakınsama değerinde enerji en uygun olan enerji değerini olacaktır).

3.10 Sanal Potansiyel

Bloch teoremine göre elektronik dalga fonksiyonları düzlem dalga setlerine göre yazılabilir. Ancak genellikle elektronik dalga fonksiyonlarını düzlem dalga setlerine göre açmak çok iyi bir seçim olmamaktadır. Sıkı bağlı kabuk orbitallerini açmak ve o bölgedeki valans elektronları dalga fonksiyonlarının hızlı salınımlarını tanımlamak için çok fazla düzlem dalgaya gerek vardır. Bu durum elektronik

dalga fonksiyonlarının hesaplanması için fazla zaman istemektedir. Sanal potansiyel yöntemi, ortogonalize düzlem dalga metoduna dayanır. Az sayıda düzlem dalga setleri kullanarak elektronik dalga fonksiyonlarının yazılmasına olanak verir. Genellikle çekirdek elektronlardan kaynaklanan Coulomb potansiyeli, Schrödinger denkleminde kullanılır ve bu denklemin çözülmesini karmaşıktır. Bu Coulomb potansiyelinden kurtulmak için, valans olmayan elektronun veya bir atomun çekirdek elektronunun ve çekirdeğinin hareketinin karmaşık etkileri, sanal potansiyel olarak bilinen etkili bir potansiyel ile değiştirilir. Sanal potansiyelde sadece aktif valans elektronlar dikkate alınır, çekirdek elektronların katkısı dikkate alınmaz. Bu valans elektronlar için sanal-dalga fonksiyonları kullanılır. Tüm elektronların neden olduğu dolu potansiyeller, sanal potansiyelerin modlarını azaltmak için hesaba katılmaz. Genellikle, Norm-koruyucu sanal-potansiyeller (Hamann, Schlüter ve ark. 1979) günümüzde düzlemsel dalga elektronik yapı kodlarında kullanılmaktadır. Şekil



Şekil 3.1 : Coulomb potansiyel dalga fonksiyonu ile sanal potansiyel dalga fonksiyonu arasındaki karşılaştırma

3.1'de Coulomb potansiyeli ve sanal-potansiyel(psödopotansiyel) dalga fonksiyonu karşılaştırılmaktadır. Kırmızı renkteki eğriler sanal-potansiyel eğrileri ve mavi eğriler Coulomb potansiyel dalga fonksiyonu eğrileridir. Kesme yarıçapı r_c 'den sonra hem

sanal-potansiyel dalga fonksiyonu eğrisi hemde Coulomb potansiyel dalga fonksiyonu eğrisinin eşleştiği görülmektedir.

3.11 Yarı-klasik Boltzmann taşınım denklemleri

Elektronik bant yapısının temeli, termoelektrik taşınım özellikleri BoltzTraP kodunda(Madsen ve Singh 2006, Madsen ve ark. 2018) olduğu gibi gevşeme süresi yaklaşımı ile ve yarı-klasik Boltzmann taşınım denklemleri kullanılarak değerlendirilir. Termoelektrik taşınım katsayıları σ , S ve κ_e $\Lambda^{(\alpha)}$ fonksiyonu ile aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\sigma = \Lambda^{(0)}, \quad (3.29)$$

$$S = -\frac{1}{eT} \left(\frac{\Lambda^{(1)}}{\Lambda^{(0)}} \right), \quad (3.30)$$

$$\kappa_e = \frac{1}{e^2 T} \left(\Lambda^{(2)} - \frac{[\Lambda^{(1)}]^2}{\Lambda^{(0)}} \right), \quad (3.31)$$

burada;

$$\Lambda^{(\alpha)} = \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - E_F)^\alpha \Sigma(\varepsilon) \quad (3.32)$$

bu denklemlerde e taşıyıcı temel yükü, T sıcaklık, E_F Fermi enerji seviyesi, f_0 Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ve $\Sigma(\varepsilon)$ taşınım dağılım fonksiyonunu temsil eder. Bu fonksiyon şu şekilde ifade edilebilir;

$$\Sigma(\varepsilon) = \frac{e^2}{N_k \Omega} \sum_{i,j} v_{i,k} v_{j,k} \tau_{i,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(k)), \quad (3.33)$$

burada i ve k sırasıyla bant indeksi ve dalga vektörünü, $\tau_{i,k}$ gevşeme zamanı, N_k Brillouin Bölgesinde (BB) örneklenen k nokta sayılarını, Ω birim hücre hacmini ve $v_{i,k}$ k dalga vektöründe i bandında taşıyıcıların grup hızlarını temsil eder. k -uzay gradyanında $v_{i,k}$ hızı şu şekilde belirlenebilir;

$$v_{i,k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_i(k)}{\partial k}. \quad (3.34)$$

Doğru bir değerlendirme için yoğun k ızgarasındaki özdeğerleri gerektirir.

4. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu bölümde Ag_8SnS_6 , Ag_8SnSe_6 ve benzer malzemeler ile ilgili daha önce yapılmış deneysel ve kuramsal çalışmaların bir özeti verilmiştir.

4.1 Deneysel çalışmalar

Gulay ve ark. (2002) Ag_8SnSe_6 'nin düşük sıcaklıkta kristal yapı değişimini (β) X-ışın toz kırınımı ile incelemiştir. Bileşik birim hücrede ortorombik kristal yapıda kristalleşir isoyapısı β' - Ag_8GeSe_6 'dir. Aynı zaman da bu malzemenin kristal yapısı elde edilen örgü parametreleri $a=0,79168$ nm $b=0,78219$ nm ve $c=1,10453$ nm X-ışın kırınımı ile elde etmişlerdir. Elde ettikleri yansıma yoğunluğu ve örgü parametreleri β' - Ag_8GeSe_6 ile örtüştüğü sonucuna varmışlardır.

Benzer malzemelerde Charoenphakdee ve ark. (2008) termoelektrik özelliklerini oda sıcaklığı ile 700 K arasında ve yüksek yoğunluklu polikristal örnekler ile çalışma yapmışlardır. Termal iletkenliği oda sıcaklığında oldukça düşüktür ($0,25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ve 703 K'de yüksek $ZT=0,48$ değerini elde etmişlerdir.

Hu ve ark. (2012) çalışmasında ortorombik kristal yapılı $\text{Pna}2_1$ uzay grubunda olan, yüksek yüzey enerjili Ag_8SnS_6 submikropiramitleri solventsiz yöntem ile sentezlenmişlerdir. Ag_8SnS_6 submikropiramitler sentezlenme yapılmasıyla görünür ışıktaki ticari malzeme olan P2S TiO_2 'ye göre yüksek fotokatalik aktivite sergilediğini elde etmişlerdir.

Ghrib ve ark. (2015) çalışmalarında p-tipi SnSe polikristalini, Ag/Na çift-katkı ve Ag_8SnSe_6 (STSe) nanopresipitatları yolu ile etkili bir termoelektrik performansı artırmak için yapılan stratejileri rapor etmişlerdir. Ag/Na çift-katkı, taşıyıcı konsantrasyonunda iki derece büyük bir artışa ve değerlik bantlarının yakınlaşmasına yol açar; bu da Ag/Na çift katkılı numunelerde elektriksel iletkenliklerin ve yüksek Seebeck katsayılarının keskin bir şekilde artmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Bunun yanında, SnSe matrisi, fononların saçılmasını güçlendiren Ag_8SnSe_6

bileşiminin dağınık nanopresipitatları ile nanoyapılı hale geldiğini göstermişlerdir. Bu çalışma Ag/Na çift-katkı ve ortorombik argirodit Ag_8SnSe_6 nanopresipitatlar SnSe'nin düşük termal iletkenliğini azaltmada etkili olduğunu göstermiştir. Örgü termal iletkenliği 773 K'de $\sim 0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ altına düştüğünü görmüşlerdir. Ek olarak çift-katkının da taşıyıcı konsantrasyonunu ve Seebeck katsayısının artırdıklarını gözlemlemişlerdir.

Li ve ark. (2016) termal kararlılığı sorun olmasına rağmen ultra düşük termal iletkenliği olduğu için şiddetle süper-iyonik bileşiklerle çalışılmaktadırlar. Bu çalışmada, 550 °C'ye kadar iyi termal kararlılığa ve izin verilen orta sıcaklıkta yüksek ZT için ümit verici bir malzeme olan süper-iyonik argirodit bileşiği Ag_8SnSe_6 'yi rapor etmişlerdir. n-tipi süper-iyonik Ag_8SnSe_6 TE bileşiğini sıcak-pres yöntemiyle başarılı şekilde sentezlemişler ve mikroyapısını, optik bant aralığını ve TE özelliklerini başarılı şekilde incelemişlerdir. γ -fazında 200 °C üzerinde termal iletkenliğinin $3Nk_B$ 'nin altındaki izometrik özgül ısı C_v ve termal katsayı nedeniyle cam sınırının altında olduğunu elde etmişlerdir. γ - Ag_8SnSe_6 için güç faktörü (PF) $\sim 570 \mu \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ ve 450 °C'de ZT 'yi $\sim 1,1$ değerlerini elde etmişlerdir.

Semkiv ve ark. (2017) Ag_8SnSe_6 argirodit bileşiğini ilkel Ag, Sn ve Se yüksek saflık dereceli stokiometrik karışımı kapalı silika ampul içerisinde doğrudan eriterek sentezlemişlerdir. Hazırlanan polikristal malzemenin X-ışını kırınımı (XRD), görünür (VIS) ve yakın-kızılötesi (NIR) yanasıma ve foto-lüminesans (PL) spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. XRD sonucu Ag_8SnSe_6 'nin ortorombik kristal yapıda, $Pnm2_1$ uzay grubunda ve örgü parametrelerinin $a=7,89052 \text{ \AA}$, $b=7,78976 \text{ \AA}$ ve $c=11,02717 \text{ \AA}$ olduğunu göstermişlerdir. Foto-lüminesans spektrumlarında ise 1975 nm ve 1460 nm dalga boyunda iki optik geçiş gözlemişlerdir.

Bu çalışmada Jin ve ark. (2019) Ag_8SnSe_6 tek kristallerini dikey Birdgman metodu ile büyütülmüş ve en çok tercih edilen (110) yöneliminde X-ışını kırınımı ile ölçümlerini göstermişlerdir. Ag_8SnSe_6 tek kristalin Hall taşıyıcı hareketliliğini polikristallere göre $\sim \% 40$ oranında daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Her iki durum içinde örgü termal iletkenlik $0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kadar düşük etmişlerdir. Aynı zamanda iletken bant yapısının bant aralığının ve hem ortorombik hem kübik fazların değişen sıcaklıklarda katı olduğu ortaya çıkmıştır. Bu çalışma aynı zamanda farklı

sıcaklıklarda Raman ve grup hızı ölçümlerine göre Ag atomunun yüksek sıcaklıklarda kubik faz davranışı onaylanmıştır.

Shen ve ark. (2019) argirodit ailesinden benzer malzemelerde çalışma yapmışlardır. Se-eksikliği oranının ve sıcaklığın fonksiyonu olarak tanımlayarak UV-absorpsiyonu, özgül ısı, ses hızı gibi termoelektrik özellikler incelenmiştir. Bu makalede üç önemli sonuç elde etmişlerdir. İlk olarak oda sıcaklığında ortorombik yapıda kristalleşen bu malzeme 410 K üzerine çıkınca kübik yapıya geçtiğini, fonon ortalama serbest yolu atomik aralığa düştüğü için geniş bir sıcaklık aralığında ultra düşük termal iletkenliğe ve Se-eksikliği ile taşıyıcı konsantrasyonu ve güç faktörünü optimize etmişler ve benzer malzeme için 923 K'de ZT 'yi $\sim 0,55$ sonuçlarına varmışlardır.

4.2 Kuramsal çalışmalar

Lu ve ark. (2015) temel prensip metodu ile Ag_8SnS_6 'nın elektronik, optik özellikleri, yüzey enerjilerini ve iş fonksiyonlarını ele almışlardır. İlk olarak Ag_8SnS_6 nin yapısı optimize edilmiş ve elektronik ve optik özelliklerini GGY ile DFT kullanılarak hesaplamışlardır. Hesaplama band aralığı küçümseme hatalarını ortadan kaldırmak için 0,81 eV'luk bir makas operatörü tanıtılmıştır. Dielektrik fonksiyonu, soğurma spektrumu ve kırılma endeksi optik özellikleri incelemek için kullanılmaktadırlar. $(\bar{4}11)$, $(4\bar{1})$, $(21\bar{1})$, ve (112) yüzeylerinde yüzey enerjileri ve iş fonksiyonlarını sırasıyla GGY ve YYY değiş tokuş-korelasyon fonksiyonellerini hesaplamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre YYY ile elde edilen sonuçlar GGY ile hesaplanan sonuçlar daha yüksek çıktığı görülmüştür.

5. HESAPLAMA DETAYLARI

Yoğunluk fonksiyonel kuramı hesapları düzlem dalga ve sanal-potansiyeller kullanan VASP (Vienna atomistic simulation package) kodu ile gerçekleştirilmiştir (Hohenberg ve Kohn 1964, Kohn ve Sham 1965, Perdew ve Levy 1983, Kresse ve Furthmüller 1996). Projektörle güçlendirilmiş sanal dalga potansiyelleri (PAW) elektron-iyon etkileşmelerini tarif etmektedir (Joubert 1999). Perdew-Burke-Ernzerhof'un genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı değiş tokuş-korelasyon fonksiyonellerini için kullanılmıştır (Perdew ve ark. 1996).

Atomların üzerindeki kuvvetler 10^{-2} eV/Å tolerans değerine kadar yakınsama sağlanarak geometrik optimizasyon sağlanmıştır. Hacim modülü hesaplarında her bir hacimde atomlararası kuvvetlerin tekrar optimizasyonu yapılmıştır. Enerji kesilim değeri her iki malzeme için de 550 eV olarak uygulanmıştır. Toplam enerji ve optimizasyon hesaplarında Brillouin bölgesi için Ag_8SnS_6 için $2 \times 4 \times 3$ 'lük Ag_8SnS_6 için ise $4 \times 4 \times 3$ 'lük k-ızgarası kullanılmıştır. Durum yoğunluğu ve termoelektrik katsayılar için yapılan öz-tutarlı olmayan hesaplarda ise Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 için sırasıyla $8 \times 16 \times 12$ ve $16 \times 16 \times 12$ 'lik ızgara kullanılmıştır.

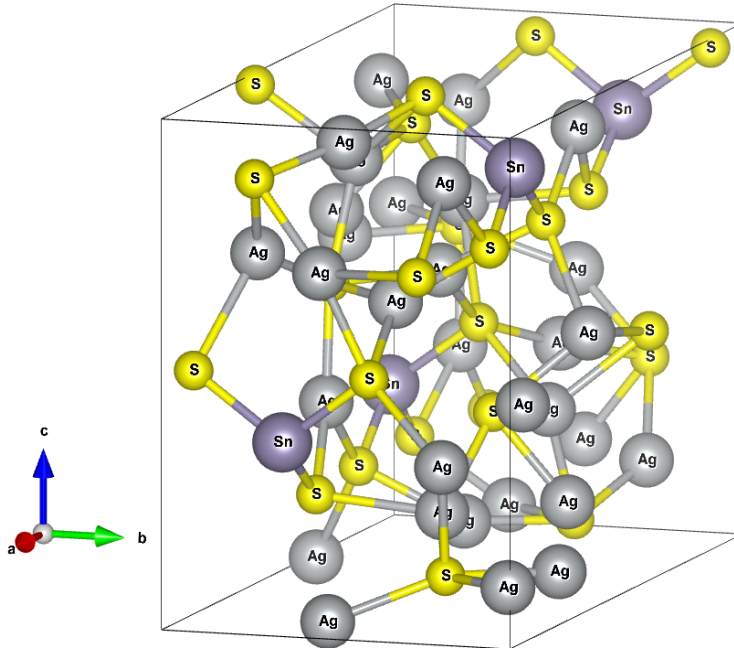
Sabit gevşeme zamanı yaklaşımı altında Boltzmann taşınım denklemini çözen BoltzTraP2 kodu (Madsen ve ark. 2018) kullanarak farklı sıcaklık değeri ve katkılama miktarına bağlı olarak Seebeck katsayısı (S), elektronik gevşeme zamanına bağlı elektriksel iletkenlik (σ/τ) ve elektronik termal iletkenlik (κ_e/τ) nicelikleri hesaplanmıştır. Taşınım katsayılarını elde etmek için öz-tutarlı olmayan hesapların k-ızgarası interpolasyon kullanılarak 10 kat artırılmıştır.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

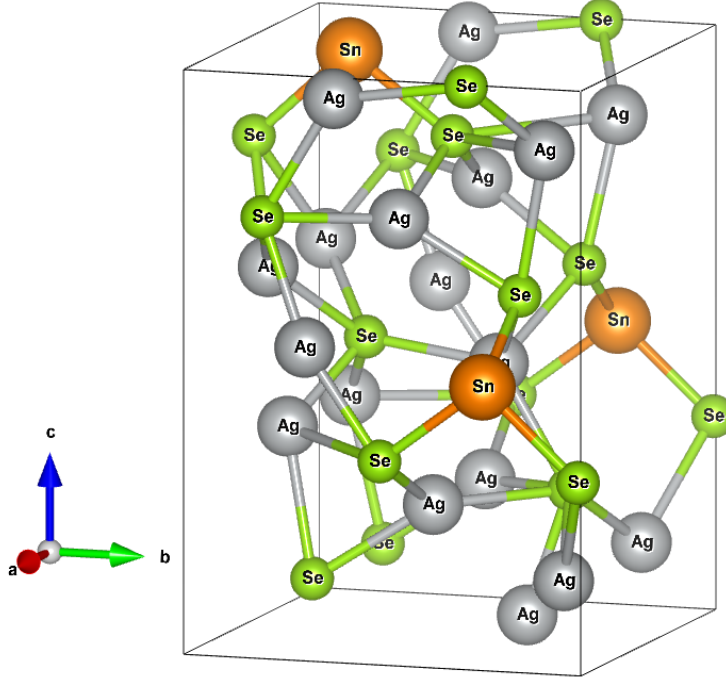
6.1 Kristal Yapı

Güçlü kalkojenit karakterde olan Ag_8SnE_6 ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) malzemeleri oda sıcaklığında ortorombik kristal yapıda olup Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 sırasıyla $\text{Pna}2\bar{1}$ (#33) ve $\text{Pmn}2\bar{1}$ (#34) uzay grubunda kristallenmektedirler (Şekil 6.1 ve 6.2). Ag_8SnS_6 'nin birim hücrelerinde altmış atom bulunmaktadır. 32 tanesi Ag atomlarından, iki tanesi Sn atomlarından ve 26 tanesi S atomlarından oluşmaktadır. Ag_8SnSe_6 malzemesinin ise birim vektöründe 30 atom bulunmaktadır. Bu atomların 14 tanesi Ag atomu, iki tanesini Sn atomu ve 14 tanesini Se atomundan oluşmaktadır. Çizelge 6.1 ise birim hücre vektörleri \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 verilmiştir. Burada a , b ve c örgü parametreleridir. Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 malzemelerinin sırasıyla Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3 taban vektörleri indirgenmiş koordinatlarda belirtilmektedir.

6.2 Örgü parametreleri ve hacim modülü



Şekil 6.1 : Ortorombik yapıda ilkel hücre Ag_8SnS_6



Şekil 6.2 : Ortorombik yapıda ilkel hücre Ag_8SnSe_6

Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanarak elde edilen optimize örgü sabitleri Çizelge 6.4'de mevcut deney ve hesaplarla birlikte verilmiştir. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı optimize edilmiş örgü parametrelerini genelde yüksek bulmaktadır. Ag_8SnS_6 'nin b örgü parametresi ve Ag_8SnSe_6 'nin a örgü parametresi deneyden yaklaşık %2, diğer örgü parametreleri ise deneyden yalnızca %1 yüksek çıkmıştır.

Hacim modülü hesaplarında yedi farklı hacim için iç koordinatlar tekrar optimize edildi ve toplam enerji ve hacim değerleri Birch-Murnaghan durum denkleminde (Hebbache ve Zemzemi 2004) fit edildi:

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

Burada B_0 hacim modülü ve B'_0 hacim modülünün basınca bağlı türevi, V_0 denge hacmi ve E_0 denge hacmindeki toplam enerjidir. Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 için toplam enerjiye

Çizelge 6.1 : Birim Hücre Vektörleri

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

Çizelge 6.2 : Ag₈SnS₆'nin Taban Vektörleri (İndirgenmiş Koordinatlar)

Atom	Vektör	x	y	z	Atom	Vektör	x	y	z		
Ag	\vec{r}_1	0,022	0,020	0,615	Ag	\vec{r}_{31}	0,260	0,137	0,914		
	\vec{r}_2	0,978	0,980	0,115		\vec{r}_{32}	0,740	0,863	0,414		
	\vec{r}_3	0,478	0,520	0,115		Sn	\vec{r}_{33}	0,125	0,737	0,849	
	\vec{r}_4	0,522	0,480	0,615			\vec{r}_{34}	0,875	0,263	0,349	
	\vec{r}_5	0,060	0,236	0,833			\vec{r}_{35}	0,375	0,237	0,349	
	\vec{r}_6	0,940	0,764	0,333			\vec{r}_{36}	0,625	0,763	0,849	
	\vec{r}_7	0,440	0,736	0,333			S	\vec{r}_{37}	0,001	0,268	0,217
	\vec{r}_8	0,560	0,264	0,833				\vec{r}_{38}	0,999	0,732	0,717
	\vec{r}_9	0,065	0,566	0,518				\vec{r}_{39}	0,499	0,768	0,717
	\vec{r}_{10}	0,935	0,434	0,018				\vec{r}_{40}	0,501	0,232	0,217
\vec{r}_{11}	0,435	0,066	0,018	\vec{r}_{41}	0,112			0,808	0,365		
\vec{r}_{12}	0,565	0,934	0,518	\vec{r}_{42}	0,888			0,192	0,865		
\vec{r}_{13}	0,091	0,607	0,192	\vec{r}_{43}	0,388	0,308		0,865			
\vec{r}_{14}	0,909	0,393	0,692	\vec{r}_{44}	0,612	0,692		0,365			
\vec{r}_{15}	0,409	0,107	0,692	\vec{r}_{45}	0,120	0,485		0,982			
\vec{r}_{16}	0,591	0,893	0,192	\vec{r}_{46}	0,880	0,515		0,482			
\vec{r}_{17}	0,129	0,275	0,372	\vec{r}_{47}	0,380	0,985	0,482				
\vec{r}_{18}	0,871	0,725	0,872	\vec{r}_{48}	0,620	0,015	0,982				
\vec{r}_{19}	0,371	0,775	0,872	\vec{r}_{49}	0,125	0,268	0,604				
\vec{r}_{20}	0,629	0,225	0,372	\vec{r}_{50}	0,875	0,732	0,104				
\vec{r}_{21}	0,228	0,876	0,191	\vec{r}_{51}	0,375	0,768	0,104				
\vec{r}_{22}	0,772	0,124	0,691	\vec{r}_{52}	0,625	0,232	0,604				
\vec{r}_{23}	0,272	0,376	0,691	\vec{r}_{53}	0,126	0,992	0,980				
\vec{r}_{24}	0,728	0,624	0,191	\vec{r}_{54}	0,874	0,008	0,480				
\vec{r}_{25}	0,228	0,010	0,600	\vec{r}_{55}	0,374	0,492	0,480				
\vec{r}_{26}	0,772	0,990	0,100	\vec{r}_{56}	0,626	0,508	0,980				
\vec{r}_{27}	0,272	0,510	0,100	\vec{r}_{57}	0,249	0,224	0,219				
\vec{r}_{28}	0,728	0,490	0,600	\vec{r}_{58}	0,751	0,776	0,719				
\vec{r}_{29}	0,240	0,637	0,414	\vec{r}_{59}	0,251	0,724	0,719				
\vec{r}_{30}	0,760	0,363	0,914	\vec{r}_{60}	0,749	0,276	0,219				

karşılık hacim grafikleri Şekil 6.3'de verilmiştir. Fit sonucu elde edilen hacim modülü değerleri ise mevcut deneysel değerlerle birlikte Çizelge 6.5'da gösterilmiştir. Her iki malzemenin bulk modulus değerleri birbirine çok yakındır. Deneysel değer bildiğimiz kadarıyla sadece Ag₈SnSe₆ malzemesi için bulunmaktadır. Jin ve ark. (2019)'nın deneysel değeri bizim sonuçlarımızla mükemmel uymaktadır. Hacim modülünün basınca bağlı türevinde ise Ag₈SnS₆'deki değer Ag₈SnSe₆'deki değer %50 fazlası çıkmıştır.

6.3 Elektronik bant yapıları

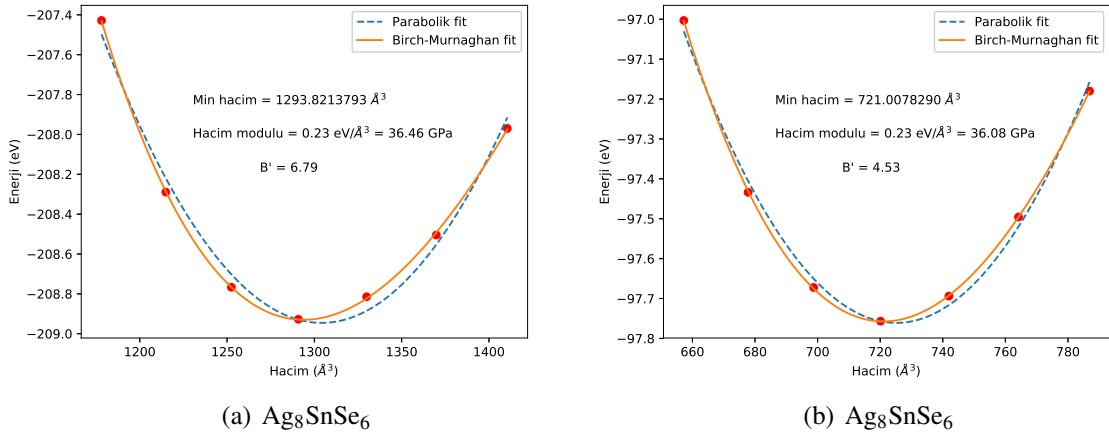
Çizelge 6.3 : Ag_8SnSe_6 'nin Taban Vektörleri (İndirgenmiş Koordinatlar)

Atom	Vektör	x	y	z
Ag	\vec{r}_1	0,192	0,476	0,740
	\vec{r}_2	0,308	0,524	0,240
	\vec{r}_3	0,808	0,476	0,740
	\vec{r}_4	0,692	0,524	0,240
	\vec{r}_5	0,213	0,885	0,134
	\vec{r}_6	0,287	0,115	0,634
	\vec{r}_7	0,787	0,885	0,134
	\vec{r}_8	0,713	0,115	0,634
	\vec{r}_9	0,231	0,830	0,866
	\vec{r}_{10}	0,269	0,170	0,366
	\vec{r}_{11}	0,769	0,830	0,866
	\vec{r}_{12}	0,731	0,170	0,366
	\vec{r}_{13}	0,000	0,305	0,536
	\vec{r}_{14}	0,500	0,695	0,036
	\vec{r}_{15}	0,000	0,377	0,964
Sn	\vec{r}_{16}	0,500	0,623	0,464
	\vec{r}_{17}	0,000	0,753	0,485
Se	\vec{r}_{18}	0,500	0,247	0,985
	\vec{r}_{19}	0,239	0,243	0,112
	\vec{r}_{20}	0,261	0,757	0,612
	\vec{r}_{21}	0,761	0,243	0,112
	\vec{r}_{22}	0,739	0,757	0,612
	\vec{r}_{23}	0,000	0,199	0,755
	\vec{r}_{24}	0,500	0,801	0,255
	\vec{r}_{25}	0,000	0,493	0,348
	\vec{r}_{26}	0,500	0,507	0,848
	\vec{r}_{27}	0,000	0,711	0,997
	\vec{r}_{28}	0,500	0,289	0,497
	\vec{r}_{29}	0,000	0,993	0,330
	\vec{r}_{30}	0,500	0,007	0,830

Çizelge 6.4 : Ortorombik yapı için optimize örgü parametreleri

Malzeme		$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
Ag_8SnS_6	Bu çalışma (PBE)	15,451	7,702	10,846
	Hesap-PBE (Lu ve ark. 2015)	15,4883	7,65393	10,8697
	Deney (Li ve ark. 2000)	15,293	7,546	10,715
Ag_8SnSe_6	Bu çalışma (PBE)	8,100	7,923	11,221
	Deney (Jin ve ark. 2019)	7,9235	7,8311	11,0876
	Deney (Semkiv ve ark. 2017)	7,89052	7,78976	11,02717

Ag_8SnS_6 için GGY-PBE çerçevesinde Ag_8SnSe_6 için ise hem GGY-PBE hem de GGY-PBE+U çerçevesinde hesaplanmış olduğumuz elektronik bant yapıları sırasıyla



Şekil 6.3 : Hacim modülü için toplam enerjiye karşı hacim grafiği.

Çizelge 6.5 : Hesaplanmış ve deneysel hacim modülü ve hacim modülünün basınç bağımlılığı değerleri.

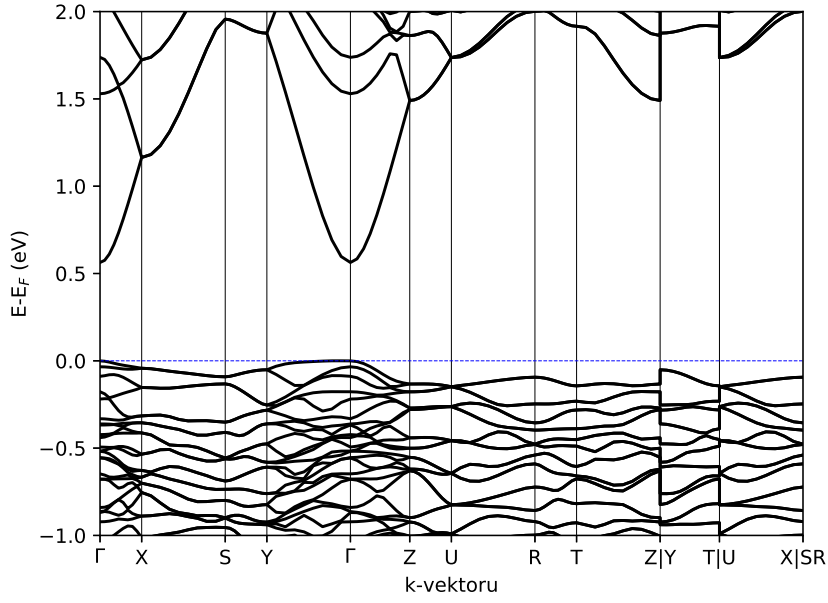
Malzeme		B(GPa)	B'
Ag ₈ SnS ₆	Bu çalışma	36,46	6,79
Ag ₈ SnSe ₆	Bu çalışma	36,08	4,53
	Deney (Jin ve ark. 2019)	52,0/52,9/49,8	
	Deney (Li ve ark. 2016)	35,6	

Çizelge 6.6 : Ag₈SnS₆ ve Ag₈SnSe₆'nin kuramsal ve deneysel bant aralıkları.

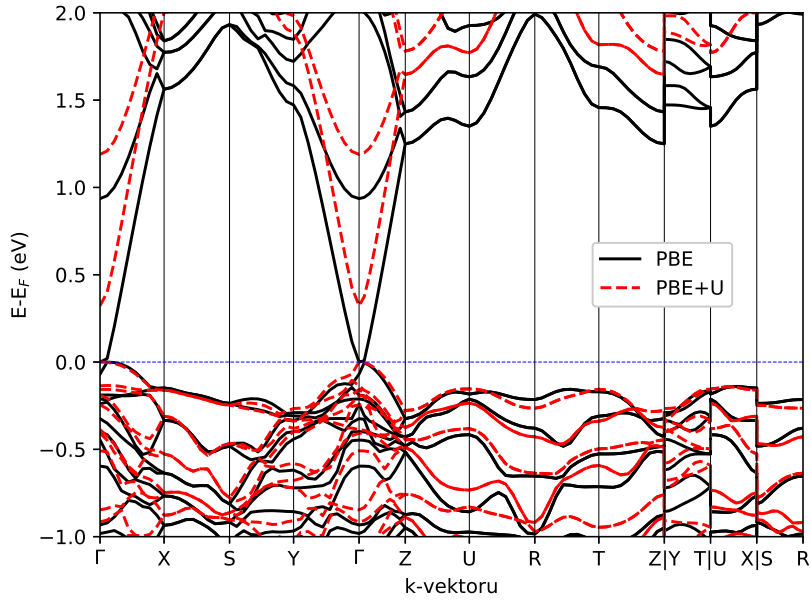
Malzeme		Bant Aralığı (eV)
Ag ₈ SnS ₆	Bu çalışma PBE	0,56
	Hesap PBE(Lu ve ark. 2015)	1,58
	Deney(Ghrib ve ark. 2015)	1,56
	Deney(Hu ve ark. 2012)	1,42-1,50
Ag ₈ SnSe ₆	Bu çalışma PBE	0,0076
	Bu çalışma PBE+U (U=6 eV)	0,32
	Deney(Jin ve ark. 2019)	0,83

Şekil 6.4 ve 6.5'te verilmiştir. Ag₈SnSe₆ malzemesinin PBE hesaplarında bant aralığı çok düşük olduğu için Ag 4d orbitalleri için YFK+U yöntemi olarak bilinen Hubbard düzeltme terimi uyguladık. Her iki malzeme de Brillouin bölge merkezi Γ noktasında doğru bant aralığına sahiptir.

Hesaplanmış olduğumuz bant aralık değerleri mevcut hesap ve deneyler ile birlikte Çizelge 6.6'de sunulmuştur. Deneysel olarak rapor edilen bant aralıkları Ag₈SnS₆ için 1,56 eV (Ghrib ve ark. 2015) ve 1,42-1,50 (Hu ve ark. 2012) ve Ag₈SnSe₆ için ise 0,87 eV (Luo ve ark. 2019)'dir. Ag₈SnS₆ için yapmış olduğumuz PBE hesabında elde ettiğimiz bant aralığı değeri 0,56 eV'dir ve bu değer Lu ve ark.

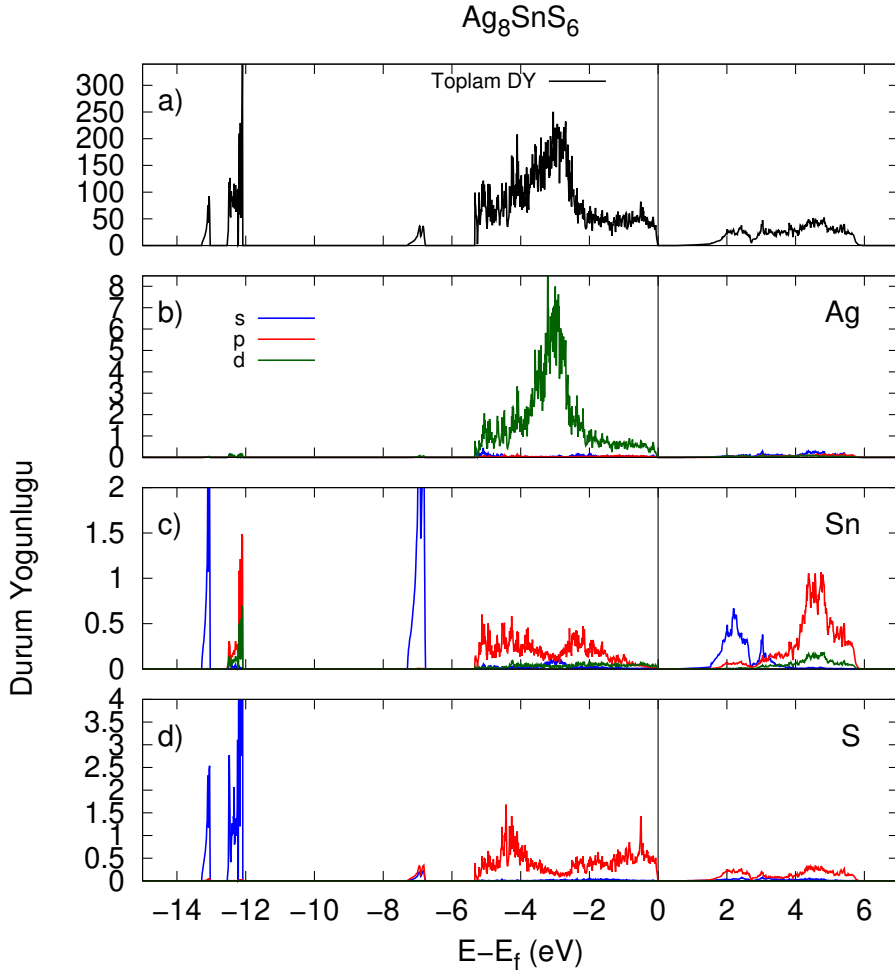


Şekil 6.4 : Ag_8SnS_6 için elektronik bant yapısı



Şekil 6.5 : Ag_8SnSe_6 için elektronik bant yapısı

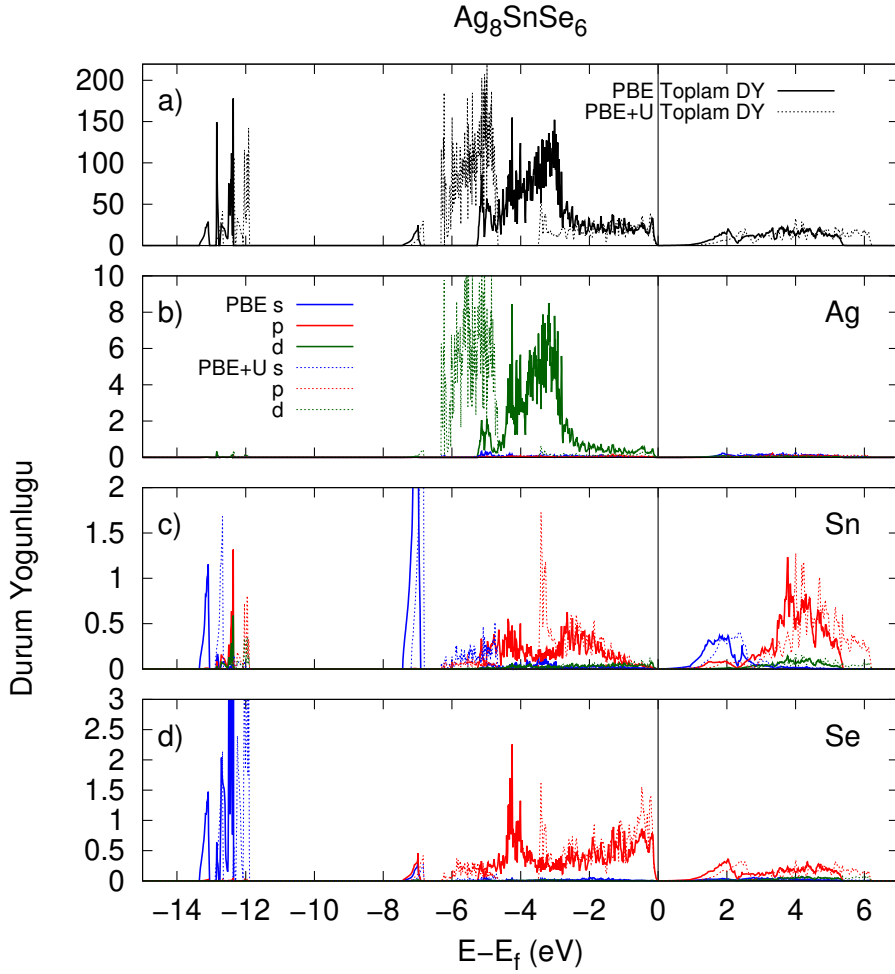
(2015)'nin 0,58 eV rapor edilen PBE değeriyle neredeyse aynıdır. Ag_8SnSe_6 'de ise PBE hesabımız 0,0076 eV vermiştir. Hem yerel yoğunluk yaklaşımının hem de geliştirilmiş gradyan yaklaşımının malzemelerin bant aralıklarını deneysel değerden daha düşük hatta bazen metalik olarak verdikleri bilinmektedir (Perdew ve ark. 2017). Ag_8SnSe_6 malzemesi için Ag 4d orbitallerine $U=7$ eV olarak Hubbard terimi uyguladığımızda bant aralığını 0,32 olarak elde ettik.



Şekil 6.6 : Ag_8SnS_6 'nin PBE ile hesaplanmış toplam ve kısmi durum yoğunluğu.

6.4 Toplam ve kısmi durum yoğunlukları

Şekil 6.6'da Ag_8SnS_6 için PBE ile hesaplanmış toplam ve kısmi durum yoğunlukları verilmiştir. Ag_8SnS_6 'nin toplam durum yoğunluğunu incelediğimizde Fermi seviyesinin hemen altındaki valans bantlarında durumlar yoğun olarak bulunmaktadır. Bu bölgeye katkılar sülfürün p orbitallerinde ve Ag'nin ise d orbitallerinden gelmektedir. İletim bandındaki katkılar ise kalay s orbitalinden gelmektedir. Ag-d, Sn-p ve S-p orbitalleri -5,5-0 eV arasında hibritleşmişlerdir. Sn-s orbitalleri -13 eV civarında, Sn-s orbitalleri ise -13 ve -7 eV civarında yerleşmiş bulunmaktadır. Durum yoğunluklarında valans bandının Fermi civarındaki keskinliği çoğunlukla S-p orbitallerden meydana gelmekte olup bu keskinlik yüksek p-tipi karakterinin bir işareti olur. Aynı şekilde şekilden de görüleceği gibi iletim bandında aynı keskinlik görülmemekte ve bu da n-tipi karakterinin zayıf olduğunu bildirmektedir.

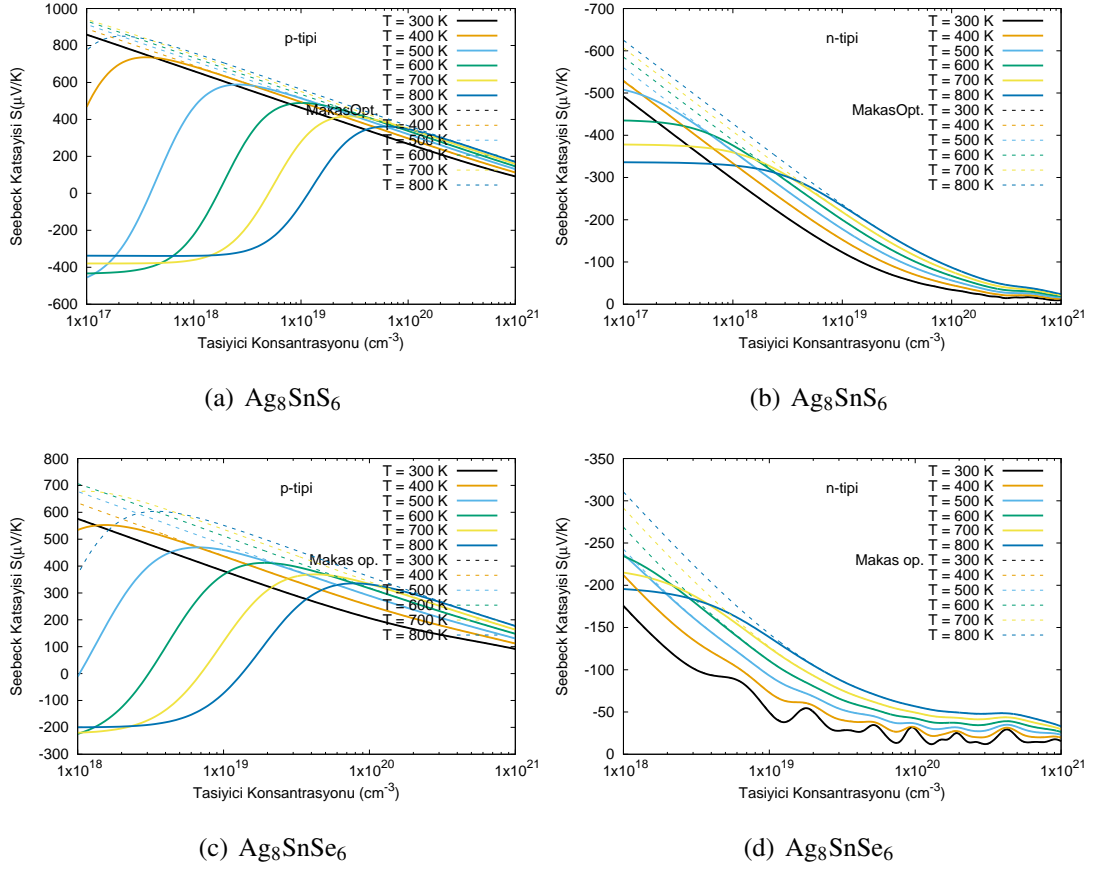


Şekil 6.7 : Ag_8SnSe_6 'nin PBE (düz çizgiler) ve PBE+U (noktalı çizgiler) ile hesaplanmış toplam ve kısmi durum yoğunluğu.

Şekil 6.7'de ise Ag_8SnSe_6 için PBE ve PBE+U ile hesaplanmış toplam ve kısmi durum yoğunlukları verilmiştir. Ag_8SnSe_6 için yapılan tartışmadan farklı olarak PBE+U eklendiğinde Ag-d durumlarının yoğunlukla -6 ile -4 eV arasında yerleştiği görülmektedir.

6.5 Termoelektrik özellikler

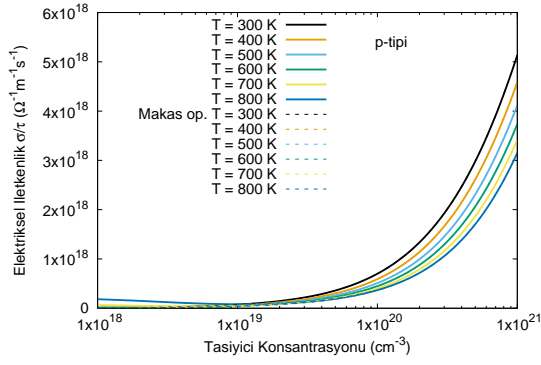
Bu bölümde elektronlar için yarı-klasik Boltzmann taşınım kuramı kullanılarak hesaplanan termoelektrik nicelikler farklı sıcaklık ve taşıyıcı konsantrasyonu için sunulmuş ve tartışılmıştır. Ag_8SnSe_6 de ortorombik faz 352 K'de kübik faza geçtiği deneylerce rapor edilmiştir (Jin ve ark. 2019). Bu malzemenin faz değiştiren ölçülen termoelektrik özelliklerinde keskin azalış ve artışlar görülmesi için yüksek sıcaklıklarda da hesaplama sonuçlarımızı hipotetik olarak sunduk.



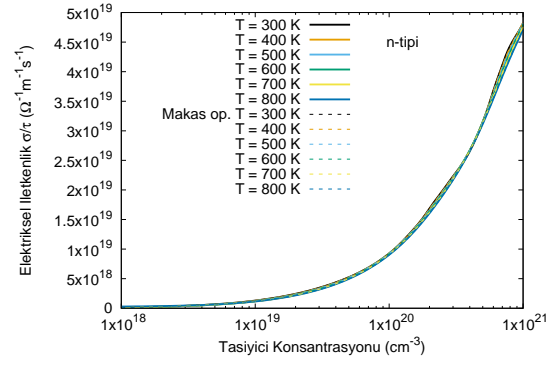
Şekil 6.8 : Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 malzemesinin n-tipi ve p-tipi Seebeck katsayıları

Taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı ve 300 K'den 800 K'e kadar 6 farklı sıcaklık değeri için hesaplanan Seebeck katsayıları n-tipi ve p-tipi olarak Şekil 6.8'de verilmiştir. Sonuçlar hem hesaplamalarda elde edilen bant aralıkları ile hem de makas operatörü (Zhou ve Wang 2016, Zhou ve Li 2015, Lu ve ark. 2015) uyarlanarak deneysel bant aralıkları ile verilmiştir. PBE ya da PBE+U bant aralıkları ile hesaplanan Seebeck katsayıları $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 'ten düşük taşıyıcı konsantrasyonlarında özellikle yüksek sıcaklıklarda aşırı düşmektedir. Bu etkiye çift-kutup etkisi denmektedir. Ancak makas operatörü ile bant aralıkları deneysel değerlere getirildiğinde bu azalış ortadan kalkmıştır. Ag_8SnSe_6 için Li ve ark. (2016) yapmış oldukları deneysel çalışmada n-tipi $1,69 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ taşıyıcıya sahip örneklerinin 350 K'de $-150 \mu\text{V/K}$ Seebeck değerine sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Makas operatörü kullanarak yaklaşık aynı konsantrasyonda bizim hesapladığımız değer ise 300 K de $-135 \mu\text{V/K}$ ve 400 K de ise $-171 \mu\text{V/K}$ olup çok iyi uyum içerisindedir. Genel olarak her iki malzemede de p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarında Seebeck katsayısı daha yüksek çıkmıştır.

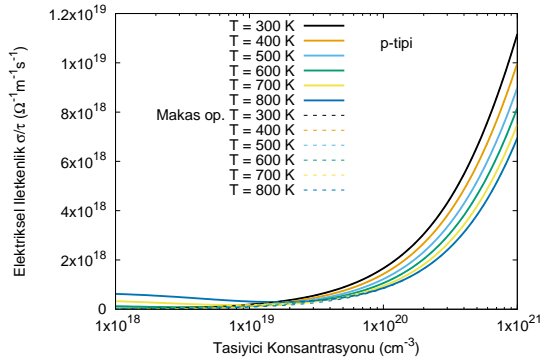
Sabit gevşeme yaklaşımına bağlı elektriksel iletkenlik katsayıları her iki malzeme için de Şekil 6.9'da verilmiştir. p-tipi katkılamada düşük taşıyıcı



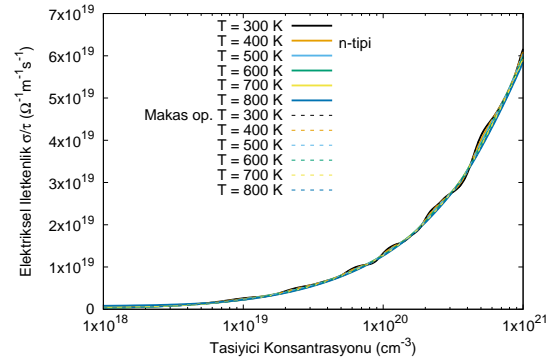
(a) Ag_8SnS_6



(b) Ag_8SnS_6



(c) Ag_8SnSe_6

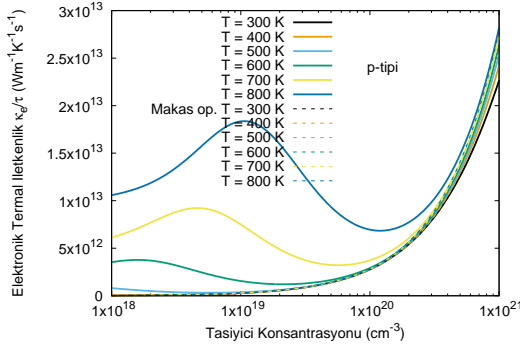


(d) Ag_8SnSe_6

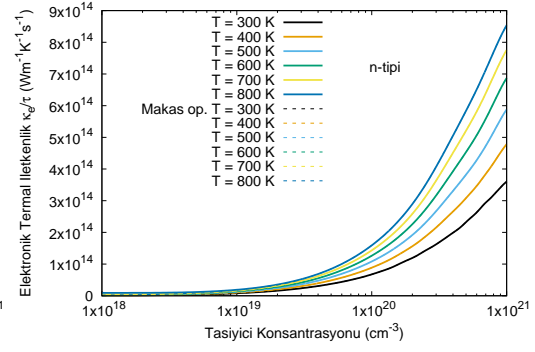
Şekil 6.9 : Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 malzemesinin n-tipi ve p-tipi elektriksel iletkenlik

konsantrasyonlarda elektriksel iletkenlikteki anormal artış makas operatörü kullanıldığında görülmemektedir. Hem p-tipi hem de n-tipi katkılmalarda taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça elektriksel iletkenlik artış göstermektedir. n-tipi katkılamada elektriksel iletkenlik sıcaklıkla birlikte çok değişmemekte olup p-tipi katkılamada ise özellikle yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarında sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenlik azalmaktadır.

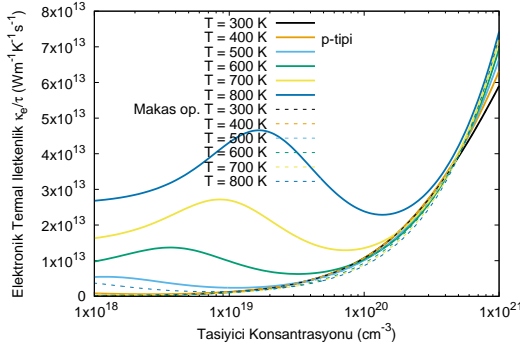
Şekil 6.10'da sabit gevşeme zamanına bağlı elektronik termal iletkenlik değerleri taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak verilmiştir. Yine p-tipi katkılamalarda düşük konsantrasyonlardaki anormal değer artışı makas operatörü kullanımında bu artış görülmemektedir. Hem Ag_8SnS_6 'de hem de Ag_8SnSe_6 'de p-tipi ve n-tipi katkılamada taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça elektronik termal iletkenlik değeri artmaktadır. Elektriksel iletkenliğin tersine burada p-tipi katkılamada elektronik termal iletkenlik değerleri sıcaklıkla değişmemekte, n-tipi katkılamada ise özellikle yüksek konsantrasyonlarda değişmektedir. n-tipi katkılamada sıcaklık arttıkça elektronik termal iletkenlik de artmaktadır. Gevşeme zamanına bağlı güç faktörü, $S^2\sigma/\tau$ hem Ag_8SnS_6 hem de Ag_8SnSe_6 için taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak farklı



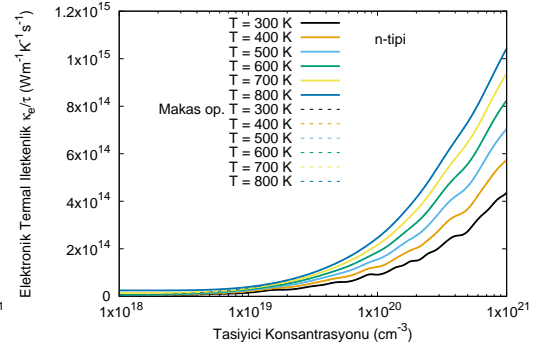
(a) Ag_8SnS_6



(b) Ag_8SnS_6

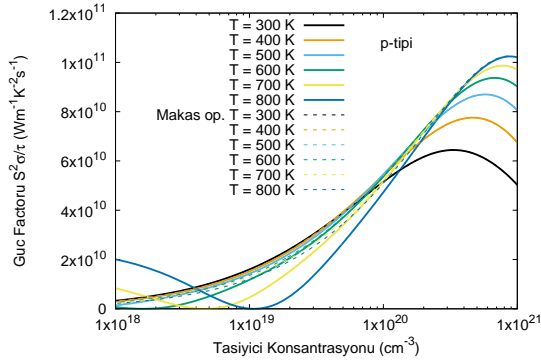


(c) Ag_8SnSe_6

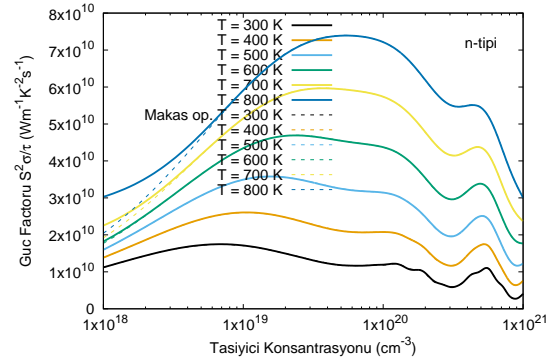


(d) Ag_8SnSe_6

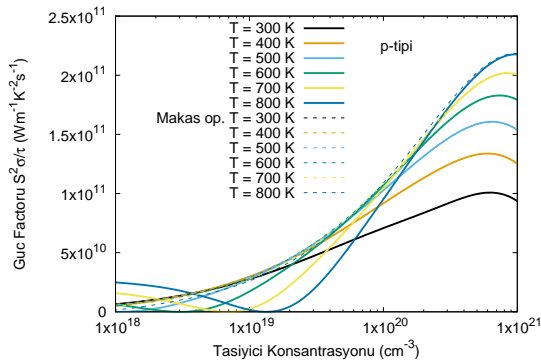
Şekil 6.10 : Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 malzemesinin n-tipi ve p-tipi elektriksel termal iletkenlik değerleri.



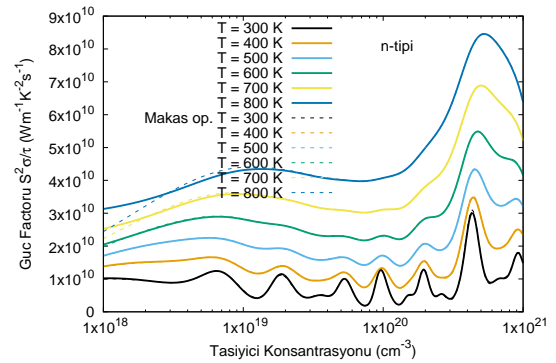
(a) Ag_8SnS_6



(b) Ag_8SnS_6

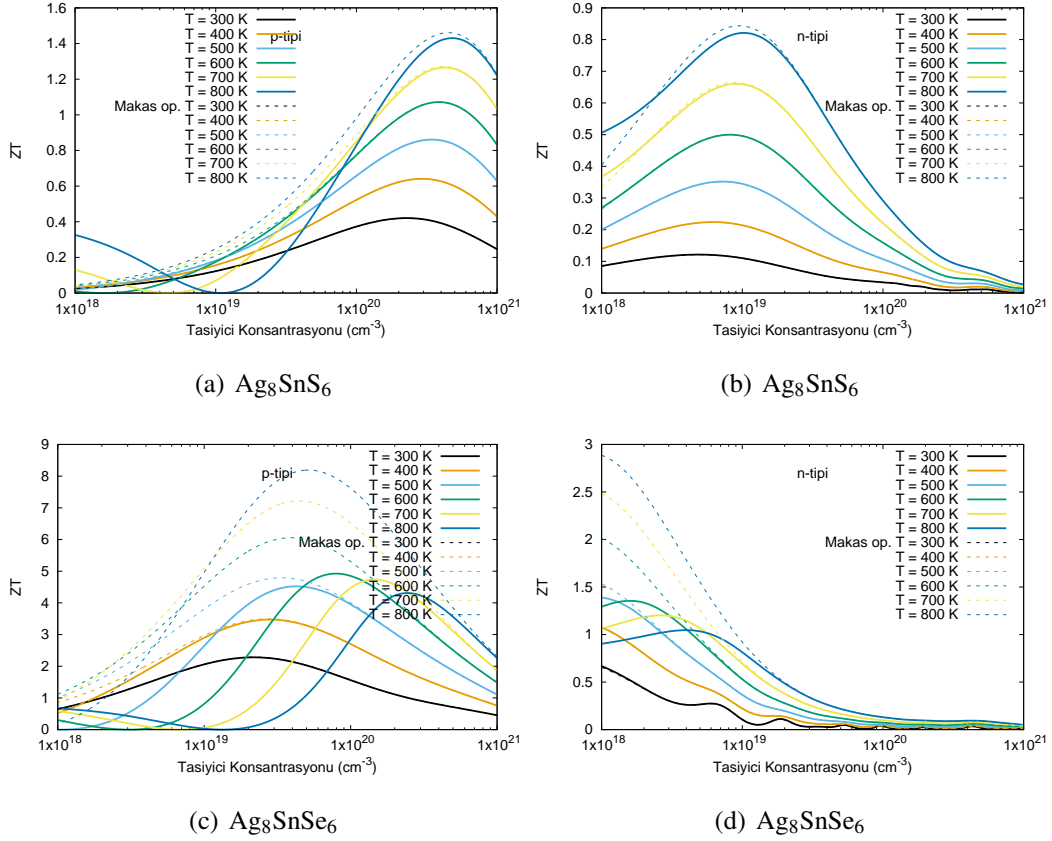


(c) Ag_8SnSe_6



(d) Ag_8SnSe_6

Şekil 6.11 : Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 malzemesinin n-tipi ve p-tipi güç faktörü



Şekil 6.12 : Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 malzemesinin n-tipi ve p-tipi ZT değerleri.

sıcaklıklar için Şekil 6.11’de gösterilmiştir. p-tipi katkılamada her iki malzeme için de en yüksek güç faktörü değerleri yaklaşık 5×10^{20} ve $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ taşıyıcı konsantrasyonu aralığında gerçekleşmektedir. n-tipinde ise en yüksek güç faktörü değerleri Ag_8SnS_6 için $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ civarında, Ag_8SnSe_6 için ise daha yüksek olarak $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bulunmaktadır.

Yaklaşık bir ZT değeri öngörüsünde bulunmak için sabit gevşeme zamanı değerinin ve örgü termal iletkenlik değerlerinin uygun şekilde ifade edilmesi gerekmektedir. Bizim hesaplarımızda elektriksel iletkenlik değeri gevşeme zamanına bağlı olarak hesaplandığı için (σ/τ) , deneysel σ değerini mevcut deneylere fit ederek yaklaşık bir τ elde edebiliriz. Li ve ark. (2016) yapmış oldukları deneysel çalışmada 327 K sıcaklıkta ve n-tipi $1,69 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ taşıyıcı konsantrasyonunda elektriksel iletkenliği yaklaşık $26\,500 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olarak rapor etmişlerdir. Bizim aynı sıcaklık ve taşıyıcı konsantrasyonu için elde ettiğimiz σ/τ değeri $5,06 \times 10^{17} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ’dir. Burada τ değeri yaklaşık $5,27 \times 10^{14} \text{ s}$ çıkmaktadır. Bu değeri her iki malzemenin hem n-tipi hem de p-tipi katkılı ZT değerlerini hesaplarken kullandık. Örgü termal iletkenlik için Ag_8SnSe_6 malzemesinde Jin ve ark. (2019)’nın deneysel çalışmasını

takip ederek tüm sıcaklıklar için 0,15 W/mK değeri kullanılmıştır. Ag_8SnS_6 için bildiğimiz kadarıyla deneysel örgü termal iletkenliği mevcut olmayıp Ghrib ve ark. (2015) çalışmasında (Ghrib ve ark. 2015) Cahill model (Cahill ve ark. 1992) ile oda sıcaklığında hesaplanmış 2,04 W/mK değerini tüm sıcaklıklar için kullandık.

Elde edilen sonuçlar Şekil 6.12’de gösterilmiştir. Genel olarak Ag_8SnSe_6 için elde edilen ZT değerleri Ag_8SnS_6 için elde edilen değerlerden daha yüksek çıkmıştır. Li ve ark. (2016) oda sıcaklığının biraz üstünde Ag_8SnSe_6 için elde ettikleri ZT değeri yaklaşık 0,8 olup aynı n-tipi konsantrasyonda bizim bulduğumuz değer ise yaklaşık 0,5’tir. Benzer sıcaklıklarda ve n-tipi konsantrasyonda Ag_8SnS_6 için elde ettiğimiz değer ise 0,1 civarındadır. Genel olarak bakıldığında p-tipi katkılmalarda yüksek ZT değeri elde edilmesi için $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ taşıyıcı konsantrasyonu ve üzerinde ağır katkılama gerekmektedir.

7. SONUÇ

Bu tez çalışmasında ortorombik yapıdaki Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 malzemelerinin yapısal, elektronik ve termoelektrik özellikleri temel prensipler ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar temel olarak yoğunluk fonksiyonel kuramı ve yarı-klasik Boltzmann taşınım kuramı ile gerçekleştirilmiş olup sonuçlar mevcut hesap ve deneyler ile karşılaştırılmıştır. Elektron-elektron etkileşimleri için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı ve Hubbard terimleri kullanılmıştır. Deneysel bant aralığını elde etmek için makas operatörü yöntemi uygulanmıştır.

Hesaplamalarda elde edilen örgü sabitleri deneyden en çok %2 civarı daha yüksek çıkmıştır. Hesaplanan hacim modülü değerleri mevcut deneyle uyumludur. Elektronik bant yapıları hesaplarında bant aralığı değeri genelleştirilmiş gradyan yaklaşımında deneyden çoğunlukla daha düşük olarak çıkmaktadır. Bizim malzemelerimizde bant aralığı Ag_8SnS_6 için deneyden daha düşük, Ag_8SnSe_6 için ise bant aralığı aşırı düşük yani yarı-metalik çıkmıştır. Ag_8SnSe_6 'deki problemi çözmek için Hubbard terimi eklenmiş ve kabul edilebilir bir bant aralığı elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen bant aralıkları ile ve makas operatörü ile deneysel değerlere uyarlanmış bant aralıkları kullanarak termoelektrik özellikler hesaplanmış, makas operatörü uygulamasının sonuçlara bir düzeltme getirdiği görülmüştür.

Ag_8SnSe_6 için yapılan son deneysel çalışmalarda bu malzemenin örgü termal iletkenliği çok düşük olarak ölçülmüştür. Düşük termal iletkenlik malzemelerin ZT değeri için çok önemlidir. Biz de bu çalışmamızda farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda ZT değerleri öngörüsünde bulunarak yüksek ZT değeri elde etmek için gerekli stratejiler geliştirilmesine katkıda bulunmaya çalıştık.

Ag_8SnSe_6 için deneysel olarak rapor edilen oda sıcaklığına yakın ZT değeri 0.8 olup bizim tahmini değerimiz 0.5 olarak gerçekleşmiştir. Çalışmamızda ayrıca p-tipi katkılama yapılabildiğinde Ag_8SnS_6 ve Ag_8SnSe_6 'nin ZT değerlerinin n-tipine göre çok daha fazla olacağını gösterdik.

KAYNAKLAR

- Anisimov, V. I., Poteryaev, A. I., Korotin, M. A., Anokhin, A. O., Kotliar, G. (1997). First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: dynamical mean-field theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(35):7359–7367.
- Boesen, T. J. (2011). *Foundation for a parallel time-dependent density functional theory simulator in a spherical harmonic basis using the exact exchange energy functional*. PhD thesis, University of Aarhus, Denmark.
- Born, M., Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484.
- Cahill, D. G., Watson, S. K., Pohl, R. O. (1992). Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Physical Review B*, 46(10):6131–6140.
- Charoenphakdee, A., Kurosaki, K., Muta, H., Uno, M., Yamanaka, S. (2008). Reinvestigation of the thermoelectric properties of Ag₈GeTe₆. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 2(2):65–67.
- Cococcioni, M. (2002). *A LDA + U study of selected iron compounds*. PhD thesis, International school for Advanced Studies-Trieste.
- Ding, Y., Xiao, B., Tang, G., Hong, J. (2017). Transport Properties and High Thermopower of SnSe₂ : A Full Ab-Initio Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(1):225–236.
- DiSalvo, F. J. (1999). Thermoelectric Cooling and Power Generation. *Science*, 285(JULY):28.
- Fritsch, D., Koepf, K., Richter, M., Eschrig, H. (2008). Transition Metal Dimers as Potential Molecular Magnets. *Journal of Computational Chemistry*, 1145(13):2210–9.
- Ghrib, T., Al-Otaibi, A. L., Almessiere, M. A., Assaker, I. B., Chtourou, R. (2015). High Thermoelectric Figure of Merit of Ag₈SnS₆ Component Prepared by Electrodeposition Technique. *Chinese Physics Letters*, 32(12).
- Gulay, L., Olekseyuk, I., Parasyuk, O. (2002). Crystal structure of β -Ag₈SnSe₆. *Journal of Alloys and Compounds*, 339(1-2):113–117.
- Gunnarsson, O., Andersen, O. K., Jepsen, O., Zaanen, J. (1989). Density-functional calculation of the parameters in the Anderson model: Application to Mn in CdTe. *Physical Review B*, 39(3):1708–1722.
- Hebbache, M., Zemzemi, M. (2004). Ab initio study of high-pressure behavior of a low compressibility metal and a hard material: Osmium and diamond. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 70(22):5–10.

- Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871.
- Hu, W. Q., Shi, Y. F., Wu, L. M. (2012). Synthesis and shape control of Ag_8SnS_6 submicropyramids with high surface energy. *Crystal Growth and Design*, 12(7):3458–3464.
- Jin, M., Lin, S., Li, W., Chen, Z., Li, R., Wang, X., Chen, Y., Pei, Y. (2019). Fabrication and Thermoelectric Properties of Single-Crystal Argyrodite Ag_8SnSe_6 . *Chemistry of Materials*, page acs.chemmater.9b00393.
- Jones, R. O. (2006). Introduction to Density Functional Theory and Exchange-Correlation Energy Functionals. In Grotendorst, J., Stefan, B., Dominik, M., editors, *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*, volume 31, page 4570. John von Neumann Institute for Computing, Jülich, nic series edition.
- Joubert, D. (1999). From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 59(3):1758–1775.
- Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138.
- Kresse, G., Furthmüller, J. (1996). Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B*, 54(16):11169–11186.
- Kuhs, W., Nitsche, R., Scheunemann, K. (1979). The argyrodites — A new family of tetrahedrally close-packed structures. *Materials Research Bulletin*, 14(2):241–248.
- Li, B., Xie, Y., Huang, J., Su, H., Qian, Y. (2000). Synthesis and characterization of ternary chalcogenides Ag_8SnE_6 (E = S, Se). *Journal of Solid State Chemistry*, 149(2):338–340.
- Li, L., Liu, Y., Dai, J., Hong, A., Zeng, M., Yan, Z., Xu, J., Zhang, D., Shan, D., Liu, S., Ren, Z., Liu, J. M. (2016). High thermoelectric performance of superionic argyrodite compound Ag_8SnSe_6 . *Journal of Materials Chemistry C*, 4(24):5806–5813.
- Lu, C. L., Zhang, L., Zhang, Y. W., Liu, S. Y., Mei, Y. (2015). Electronic, optical properties, surface energies and work functions of Ag_8SnS_6 : First-principles method. *Chinese Physics B*, 24(1).
- Luo, Y., Cai, S., Hua, X., Chen, H., Liang, Q., Du, C., Zheng, Y., Shen, J., Xu, J., Wolverton, C., Dravid, V. P., Yan, Q., Kanatzidis, M. G. (2019). High Thermoelectric Performance in Polycrystalline SnSe Via Dual-Doping with Ag/Na and Nanostructuring With Ag_8SnSe_6 . *Advanced Energy Materials*, 9(2):1–8.
- Madsen, G. K., Singh, D. J. (2006). BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1):67–71.
- Madsen, G. K. H., Carrete, J., Verstraete, M. J. (2018). BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport

- coefficients. *Computer Physics Communications*, 231:140–145.
- Mao, J., Liu, Z., Zhou, J., Zhu, H., Zhang, Q., Chen, G., Ren, Z. (2018). Advances in thermoelectrics. *Advances in Physics*, 67(2):69–147.
- Novák, P., Kuneš, J., Chaput, L., Pickett, W. E. (2006). Exact exchange for correlated electrons. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 243(3):563–572.
- Patidar, S. (2018). Applications of Thermoelectric Energy: A Review. *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*, 6(5):1992–1996.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868.
- Perdew, J. P., Levy, M. (1983). Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities. *Physical Review Letters*, 51(20):1884–1887.
- Perdew, J. P., Yang, W., Burke, K., Yang, Z., Gross, E. K. U., Scheffler, M., Scuseria, G. E., Henderson, T. M., Zhang, I. Y., Ruzsinszky, A., Peng, H., Sun, J., Trushin, E., Görling, A. (2017). Understanding band gaps of solids in generalized Kohn–Sham theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(11):2801–2806.
- Piskach, L. V., Parasyuk, O. V., Olekseyuk, I. D., Romanyuk, Y. E., Volkov, S. V., Pekhnyo, V. I. (2006). Interaction of argyrodite family compounds with the chalcogenides of II-b elements. *Journal of Alloys and Compounds*, 421(1-2):98–104.
- Semkiv, I., Ilchuk, H., Pawlowski, M., Kusnezh, V. (2017). Ag₈SnSe₆ argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-electronics Review*, 25(1):37–40.
- Shen, X., Yang, C. C., Liu, Y., Wang, G., Tan, H., Tung, Y. H., Wang, G., Lu, X., He, J., Zhou, X. (2019). High-Temperature Structural and Thermoelectric Study of Argyrodite Ag₈GeSe₆. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(2):2168–2176.
- Snyder, G. J., Toberer, E. S. (2008). Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 7(2):105–14.
- Sun, B.-Z., Ma, Z., He, C., Wu, K. (2015). Anisotropic thermoelectric properties of layered compounds in SnX₂ (X = S, Se): A promising thermoelectric material. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(44):29844–29853.
- Tolba, S. A., Gameel, K. M., Ali, B. A., Almossalami, H. A., Allam, N. K. (2018). The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications. In *Density Functional Calculations - Recent Progresses of Theory and Application*, page 13. InTech.
- Wang, L., Maxisch, T., Ceder, G. (2006). Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73(19):1–6.
- Zhou, C., Li, L. (2015). Electronic structures and thermoelectric properties of La or Ce-doped Bi₂Te₃ alloys from first principles calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 85:239–244.

Zhou, G., Wang, D. (2016). High thermoelectric performance from optimization of hole-doped CuInTe₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(8):5925–5931.

ÖZGEÇMİŞ

21 Nisan 1992 yılında Edirne'nin Uzunköprü ilçesi'nde doğdu. İlkokul ve ortaokulu Pehlivanköy Atatürk Ortaokulu'da okudu. Lise eğitimini Babaeski Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimini Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde tamamladı. Son olarak Yüksek lisans eğitimini Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında tamamladı.