



**METAL HALOJENÜR AgI BİLEŞİĞİNİN INKOBLEND,  
WÜRTZİTE VE KAYA-TUZU FAZLARININ TERMOELEKTRİK  
ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ**

**Yüksek Lisans Tezi  
Berna BECEREN**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM  
İkinci Danışman: Arş. Gör. Dr. Pınar BULUT  
2019**

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**METAL HALOJENÜR AgI BİLEŞİĞİNİN ÇİNKOBLEND,  
WÜRTZİTE VE KAYA-TUZU FAZLARININ TERMOELEKTRİK  
ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ**

**Berna BECEREN**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM  
İkinci Danışman: Arş. Gör. Dr. Pınar BULUT**

**TEKİRDAĞ-2019**

Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM danışmanlığında ve Arş. Gör. Dr. Pınar BULUT ikinci danışmanlığında, Berna BECEREN tarafından hazırlanan “METAL HALOJENÜR AĞI BİLEŞİĞİNİN ÇİNKOBLEND, WÜRTZİTE VE KAYA-TUZU FAZLARININ 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. Tanju GÜREL İmza:

Üye: Doç. Dr. Beyhan TATAR İmza:

Üye: Arş. Gör. Dr. Pınar BULUT İmza:

Üye: Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç. Dr. Bahar UYMAZ

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi  
METAL HALOJENÜR AgI BİLEŞİĞİNİN ÇİNKOBLEND,  
WÜRTZİTE VE KAYA-TUZU FAZLARININ TERMOELEKTRİK  
ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ

**Berna BECEREN**

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Serbülen YILDIRIM  
İkinci Danışman: Arş. Gör. Dr. Pınar BULUT

Bu tez çalışmasında AgI'nın würtzite ve çinkoblend fazları için  $P=0$  GPa basınç altında ve kaya-tuzu fazı için üç farklı  $P=0$  GPa,  $P=2$  GPa,  $P=10$  GPa basınç altında ve spin-orbit etkileşmesinin dahil edildiği ve edilmediği durumlar için; kristal yapıları, elektronik bant yapıları, fonon dağılımları ve fonon durum yoğunlukları ile taşıyıcı konsantrasyonu ile sıcaklığın fonksiyonu olarak p-tipi ve n-tipi katkılama için; Seebeck katsayıları, elektriksel iletkenlikleri, güç faktörleri elektronik termal iletkenlikleri gibi termoelektrik özellikleri temel ilkelere göre hesaplanmıştır. Tüm fazlar için, sabit gevşeme zamanı yaklaşımı altında yarı-klasik Boltzmann taşınım denklemi çözülerek ve literatürdeki örgü termal iletkenlik katsayıları dikkate alınarak, yapılan fayda faktörü( $ZT$ ) hesabı sonucunda dikkate değer şekilde AgI'nın kaya-tuzu fazı için  $P = 2$  GPa basınç altında n-tipi katkılama için  $ZT = 1.5$  iken p-tipi için yaklaşık  $ZT = 2.1$  değeri elde edilmiştir. Uygulama açısından termoelektrik malzemelerde  $ZT>1$  değerde olması gerektiğinden hareketle bu çalışmada basınç altındaki kaya-tuzu AgI fazının termoelektrik açıdan umut vaad edici olduğu gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Termoelektrik verim, Ab initio hesaplamalar, termoelektrik özellikler, yoğunluk fonksiyonel kuramı

2019, 51 Sayfa

## ABSTRACT

MSc. Thesis  
FIRST PRINCIPLES INVESTIGATION OF  
THERMOELECTRIC PROPERTIES OF METAL HALIDE AgI COMPOUND  
IN ZINCBLLENDE, WURTZITE AND ROCK-SALT PHASES

**Berna BECEREN**

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

Supervisor: Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM

Co-Supervisor: Dr. Pınar BULUT

In this thesis, the crystal structures, electronic band structures, phonon distributions and phonon density of states and thermoelectric properties such as Seebeck coefficients, electrical conductivity, electronic thermal conductivity and power factors of AgI were calculated using ab-initio methods for the würtzite and zincblend phases under  $P = 0$  GPa pressure and for the rock-salt phase under three different  $P = 0, 2,$  and  $10$  GPa pressures with or without spin-orbit interaction and for p-type and n-type doping as a function of temperature. For all phases, using semi-classical Boltzmann transport equation under the constant relaxation time approach and considering the lattice thermal conductivity coefficients in the literature, the figure of merit( $ZT$ ) calculations result in remarkable values of  $ZT = 1.5$  under the pressure of  $P = 2$  GPa for n-type dopping and  $ZT = 2.1$  for the p-type doping in the rock-salt phase. Since thermoelectric materials should have a value of  $ZT > 1$  for practical applications, the rock-salt phase of AgI under pressure can be considered as a thermoelectrically promising material.

**Keywords:** Figure of merit, Ab initio calculations, thermoelectric properties, density functional theory

**2019, 51 Pages**

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>v</b>
<b>SEMBOLLER</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TERMOELEKTRİK</b> .....	<b>4</b>
2.1 Seebeck Etkisi.....	4
2.2 Peltier Etkisi.....	5
2.3 Thomson Etkisi .....	6
2.4 Termoelektrik Malzemeler.....	6
<b>3. ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMA METODLARI</b> .....	<b>8</b>
3.1 Schrödinger Denklemi .....	8
3.2 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi .....	10
3.2.1 Thomas-Fermi Modeli .....	10
3.2.2 Hohenberg-Kohn teoremleri .....	11
3.2.3 Kohn ve Sham Denklemleri.....	12
3.2.4 Değiş Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli İçin Yaklaşımlar .....	14
3.2.4.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı .....	14
3.2.4.2 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGY).....	14
3.2.5 Perdew-Burke-Ernzerhof Fonksiyonu (PBE) .....	15
3.2.6 Sanal-potansiyel Yaklaşım .....	15
<b>4. LİTERATÜR ÖZETİ</b> .....	<b>17</b>
4.1 Deneysel Çalışmalar .....	17
4.2 Kuramsal Çalışmalar.....	18
<b>5. HESAPLAMALAR VE AYRINTILARI</b> .....	<b>21</b>
<b>6. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>22</b>
6.1 Kristal Yapıları .....	22
6.2 Elektronik Bant Yapıları .....	26
6.3 Toplam ve Kısmi Durum Yoğunlukları.....	29
6.4 Fonon Dağılım Eğrileri .....	32
6.5 Fonon Durum Yoğunlukları .....	33
6.6 Termoelektrik Özellikler.....	34

6.6.1 Seebeck Katsayısı .....	35
6.6.2 Elektriksel İletkenlik .....	37
6.6.3 Güç Faktörü .....	39
6.6.4 Elektronik Termal İletkenlik .....	41
6.6.5 ZT Hesabı.....	43
<b>7. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>46</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>47</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>51</b>



## **KISALTMALAR**

YFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
PBE	: Perdew-Burke ve Ernzerhof
YYY	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGY	: Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı
YSYY	: Yerel spin Yoğunluk Yaklaşımı
DOS	: Toplam Durum Yoğunluğu
SOE	: Spin-Orbit Etkileşmesi
TF	: Thomas-Fermi
XC	: Değiş tokuş korelasyon
VASP	: Vienna Ab initio Simulation Package

## SEMBOLLER

$S$	: Seebeck Katsayısı
$\kappa$	: Termal İletkenlik
$T$	: Mutlak sıcaklık
$\sigma$	: Elektriksel İletkenlik
$ZT$	: Fayda Faktörü
$\kappa_e$	: Elektronik Termal İletkenlik
$\kappa_l$	: Örgü Termal İletkenlik
$\Delta T$	: Sıcaklık Farkı
$\rho$	: Elektriksel Direnç
$\tau$	: Elektron gevşeme Zamanı
$B_0$	: Hacim Modülü
$B'$	: Hacim Modülünün Basınç Türevi
$E_{xc}$	: Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi

## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 6.1 : Farklı fazlardaki AgI kristal yapıları .....	22
Çizelge 6.2 : $\gamma$ - AgI (çinkoblend) ilkel hücre vektörleri .....	23
Çizelge 6.3 : $\gamma$ -AgI (çinkoblend) Wyckoff Konumları .....	23
Çizelge 6.4 : $\gamma$ -AgI (çinkoblend) indirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ) ve kartezyen koordinatlarda taban vektörleri ( $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ ) .....	23
Çizelge 6.5 : $\beta$ - AgI (würtzite) ilkel hücre vektörleri .....	23
Çizelge 6.6 : $\beta$ -AgI (würtzite) Wyckoff Konumları(u iç parametredir) .....	23
Çizelge 6.7 : $\beta$ -AgI (würtzite) indirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri ( $\vec{a}_1,$ $\vec{a}_2, \vec{a}_3$ ) ve kartezyen koordinatlarda taban vektörleri ( $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ ) .....	24
Çizelge 6.8 : $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) ilkel hücre vektörleri .....	24
Çizelge 6.9 : $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) Wyckoff Konumları.....	24
Çizelge 6.10: $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) indirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ) ve kartezyen koordinatlarda taban vektörleri ( $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ ) .....	24
Çizelge 6.11: AgI için hesaplanan örgü parametrelerinin diğer teorik hesapla- malar ve deneysel veriler ile karşılaştırılması .....	25
Çizelge 6.12: AgI için hesaplanan hacim modülleri ( $B_0$ ) ve hacim modülünün basınç türevlerinin ( $B'$ ) diğer teorik hesaplamalar ve deneysel ve- riler ile karşılaştırılması .....	26
Çizelge 6.13: AgI için hesaplanan bant aralıklarının diğer teorik hesaplamalar ve deneysel veriler ile karşılaştırılması .....	27
Çizelge 6.14: Termal iletkenlik parametresi deneysel verileri(Goetz ve Cowen 1982).....	43

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Seebeck etkisinin gösterimi .....	4
Şekil 2.2 : Peltier deneyinin gösterimi .....	5
Şekil 3.1 : Sanal-potansiyel ve sanal-dalga fonksiyonu grafiği .....	16
Şekil 6.1 : AgI'nin $\gamma$ , $\beta$ ve $\alpha$ fazları için kristal yapıları .....	22
Şekil 6.2 : Elektronik bant yapısı grafikleri .....	28
Şekil 6.3 : $\gamma$ -AgI ve $\beta$ -AgI için toplam ve kısmi durum yoğunlukları .....	29
Şekil 6.4 : $\alpha$ -AgI için toplam ve kısmi durum yoğunlukları .....	31
Şekil 6.5 : Fonon dağılım eğrileri .....	33
Şekil 6.6 : Fonon durum yoğunlukları .....	34
Şekil 6.7 : $\gamma$ -AgI (çinkoblend) ve $\beta$ -AgI (würtzite) fazlarında n-tipi ve p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşı Seebeck katsayısı grafiği .....	35
Şekil 6.8 : $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) fazında n-tipi ve p-tipi katkılama için farklı basınç değerlerinde taşıyıcı konsantrasyonuna karşı Seebeck katsayısı grafiği.....	36
Şekil 6.9 : $\gamma$ -AgI(çinkoblend) ve $\beta$ -AgI (würtzite) fazlarında n-tipi ve p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşı elektriksel iletkenlik grafiği .....	38
Şekil 6.10 : $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) yapısında n-tipi ve p-tipi katkılama için farklı basınç değerlerinde taşıyıcı konsantrasyonuna karşı elektriksel iletkenlik grafiği .....	39
Şekil 6.11 : $\gamma$ -AgI (çinkoblend) ve $\beta$ -AgI (würtzite) fazlarında n-tipi ve p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşı güç faktörü grafiği....	40
Şekil 6.12 : $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) fazında n-tipi ve p-tipi katkılama için farklı basınç değerlerinde taşıyıcı konsantrasyonuna karşı güç faktörü grafiği.....	41
Şekil 6.13 : $\gamma$ -AgI (çinkoblend) ve $\beta$ -AgI (würtzite) fazında n-tipi ve p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşı elektronik termal iletkenlik grafiği.....	42
Şekil 6.14 : $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) fazında n-tipi ve p-tipi katkılama için farklı basınç değerlerinde taşıyıcı konsantrasyonuna karşı elektronik termal iletkenlik grafiği.....	43
Şekil 6.15 : $\gamma$ -AgI (çinkoblend) , $\beta$ -AgI (würtzite) ve $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) fazları n-tipi ve p-tipi katkılama için ZT değerinin taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı değişim grafiği.....	45

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmama başladığım ilk günden itibaren engin mesleki bilgileri ve verdiği motivasyon ile desteğini hiç bırakmayan, beni sürekli yönlendiren tez danışmanım Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fizik Bölüm Başkanı Prof.Dr. Serbüent YILDIRIM'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

İkinci danışman hocam Arş. Gör. Dr. Pınar BULUT'a bıkmadan usanmadan beni her adımda pozitif enerjisi ile en doğru şekilde yönlendirdiği, mesleki bilgilerini benimle paylaştığı ve değerli zamanını her daim bana ayırdığı için binlerce kez teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Doç. Dr. Tanju GÜREL'e yaşadığım her sorunda yardımını hiç esirgemediği için çok kıymetli bilgilerini ve zamanını tez çalışmamda kullandığı için çok teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Yüksek Lisans eğitimimi tamamlamam konusunda en büyük desteği veren eşime ve çalışmalarım boyunca beni sabırla bekleyen çocuklarıma çok teşekkür ederim.

Haziran 2019

Berna BECEREN  
Fizikçi

## 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması, insanlığın enerji talebinde büyümesine sebep olmaktadır. Günümüzde en fazla kullanılan enerji fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Fakat bu enerji türleri karbondioksit salınımı yüzünden çevre kirliliği oluşturmakta ve küresel ısınma ile Dünyanın geleceğini tehlikeye sokmaktadır. Ayrıca yakın zaman sonra fosil yakıtların tükenmesi alternatif enerji kaynağı arayışlarını hızlandırmıştır. Alternatif enerji kaynaklarından biri olan termoelektrik alanındaki çalışmalar birçok endüstriyel uygulamada ortaya çıkan atık ısı enerjisini elektrik enerjisine dönüştürme üzerine yoğunlaşmıştır. Termoelektrik teknoloji güç üreteçleri, kızılötesi dedektörler, biyotermal aküler, optoelektronik cihazlar, peltier soğutucular ile günlük hayata girmeye başlamıştır.

Seebeck (1821) yılında farklı iki iletkenin birleştirilmesi ile oluşan düzende iletkenlerden birini ısıttığında yakındaki mıknatısın saptığını gördü. Bunun manyetik bir olay olduğunu düşündü. Bu olayı günümüzde yarıiletken olduğu bilinen birçok farklı malzemeyi kullanarak tekrarladı. Seebeck (1821) 1823 yılında yaptığı çalışmayı yayınladı. Araştırdığı maddelerin Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik çarpımlarının etkisinden söz etti. Malzemelerin sıcaklık farkından yararlanarak elektrik enerjisi üreten bu olay termoelektrik olay olarak adlandırıldı. Termoelektrik düzendeğin verimi %3 gibi idi ve o yıllar için iyi buhar makineleri ile rekabetçi sayılabilir. Yaklaşık 12 yıl sonra Peltier farklı iki metal birleştirilerek üzerinden akım geçirdiğinde metaller üzerinde sıcaklık değişimi gözlemledi. Gözlemlerini Seebeck' in bulguları ile ilişkilendirip açıklayamadı. Lenz bunun akım yönüyle ilişkili olduğunu açıkladı. Lenz iki farklı metalin birleşmesi ile oluşturduğu düzende metallerden birinde suyun buz olmasını sağladıktan sonra akımın yönünü değiştirdiğinde buzun eridiğini gözlemledi. W. Thomson 1851 yılında, Seebeck ve Peltier etkileri ve katsayıları arasında bir ilişki kurdu ve üçüncü bir termoelektrik olayın varlığını ortaya çıkardı. Thomson etkisi olarak adlandırılan bu olayı, daha sonra Thomson deneysel olarak gözlemledi ve elektrik üretilmesi için termoelektrik

olayın kullanılabileceğini ortaya çıkardı. Altenkirch, termoelektrik etki için bir teori ortaya attı. İyi bir termoelektrik malzemede Joule ısınmasını azaltabilmek ve ısının malzemelerin eklem yerlerinde tutulabilmesi için Seebeck katsayısının yüksek, termal iletkenliğin ve elektriksel özdirencin düşük olması gerektiğini gösterdi. Bu özellikleri  $Z$  kısaltması ile gösterilen kalite faktörü ile tanımladı. Bu  $Z$  tanımını birimi  $K^{-1}$  idi. Kolaylık sağlaması için sıcaklık ile çarpılarak boyutsuz bir büyüklük olan  $ZT$  haline getirildi. Seebeck, mineral yarıiletken malzemelerin termoelektrik uygulamaları için uygun olduğunu söylemişti. Seebeck katsayısı 10 V/K gibi verimleri ise %5 olan termoelektrik jeneratör Telkes (1947) tarafından yapıldı. Yarıiletken araştırmaları devam ederken askeri uygulamalarda kullanmak üzere ABD laboratuvarlarında yapılan araştırmalar sonucunda  $ZT$  değeri 1,5 olan birkaç yarıiletken keşfedildi. 1960'lı yıllarda uzay araştırmaları için termoelektrik dönüşüm sistemleri oldukça uygun görünüyordu. Elektrik üreten diğer mekanik dönüşüm sistemlere göre termoelektrik jeneratörlerde hareketli parçalarının olmaması, sessiz çalışmaları, basitlik ve sağlamlık avantajları iken maliyetin yüksek ve verimliliğin %5 gibi düşük olması dezavantajları idi. Uzay araçlarında yakıt ikmali yapılamadığı durumlarda veya oksijen bulunmayan ortamlarda ısı kaynağı olarak radyoizotoplar kullanılmaya başlandı. 1977 de başlatılan Voyager uzay araçlarında elektrik enerjisi 17 yıldan daha uzun süre gözetimsiz olarak çalışabilen Radyoizotop Termoelektrik Jeneratörler tarafından karşılandı. 1970'li yıllarda petrol fiyatlarındaki artış termoelektrik jeneratörlerden elektrik üretilmesi araştırmalarını arttırdı. Termoelektrik jeneratörlerden elde edilen elektriğin veriminin yüksek olması, üretilen yarıiletken malzemenin ucuz olmasına ve  $ZT$  faktörünün geliştirilmesine bağlıydı. 1980'li yıllarda atık ısı enerjisinden elektrik üretimi fikri yaygınlaştı. Termoelektrik soğutma sistemlerinin modüler ve güvenilir olma gibi avantajları vardı. Son yıllarda 170 K sıcaklıklara inebilen soğutma modülleri geliştirildi (Goldsmid 1986). Ancak bu modüllerde kullanılan bizmut-tellür bazlı alaşımların termoelektrik  $ZT$  faktörü sıcaklık düştükçe azalmaktadır. Diğer taraftan bizmut-antimon alaşımlarının manyetik alan içerisindeki termoelektrik performansının yükselmesi bu alaşımlara olan ilgiyi artırmıştır (Smith ve Wolfe 1962). 150 K civarındaki termoelektrik soğutma için n-tipi bizmut-antimon dışında uygun  $ZT$  ye sahip materyal bilinmemektedir. Termoelektrik aygıtların ticari alanda başarılı bir şekilde kullanılabilmesi materyalin  $ZT$  değerinin artırılmasına bağlıdır.

Termoelektrikte çevre dostu, ekonomik ve yüksek sıcaklıkta kararlı malzeme arayışı devam etmektedir. Gümüş iyodür malzemesinin yapılan teorik çalışmalara göre termoelektrik olma ihtimali yüksek gözükmektedir. Bu çalışmada gümüş iyodürün farklı sıcaklık ve basınçta üç farklı fazının termoelektrik özellikleri araştırılmıştır.

Gümüş iyodür kimyasal formülü AgI olan inorganik bir bileşiktir. Kristal yapılı yarıiletken bir malzemedir. Belli koşullarda saydam (transparan) özellik gösterir. Parlak sarı renkli bir katıdır. AgI, katıhal elektrolitlerinde, fotografik ince filmlerde, fotokatalizörlerde ve bulut tohumlanmasında kullanılır. AgI yüksek oranda ışığa duyarlı olması sebebiyle fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır.

Gümüş iyodürün kristal yapısı buzunkine çok benzemektedir (Vonnegut 1947). Su içinde çözülmez ve katı kalır. Bu özellik bulut tohumlaması için şarttır ve bu nedenle bulutta çekirdekleştirici madde olarak kullanılır.

Farklı sıcaklık ve basınç altında  $\gamma$ - AgI ile sembolize edilen çinkoblend,  $\beta$ - AgI ile sembolize edilen würtzite,  $\alpha$ - AgI ile sembolize edilen sodyum klorür (kaya-tuzu) ve CsCl ile sembolize edilen sezyum klorid olarak bilinen dört farklı kristal yapıda bulunur. Çinkoblend yüzey merkezli kübik, sodyum klorür hacim merkezli kübik, würtzite altıgen biçimli ve sezyum klorid kübiktir. Ayrıca yapılan çalışmalarda ara faz olarak trigonal ve monoklinik (KOH) fazlarındanda söz edilmektedir (Hull ve Keen 1999).

$\gamma$ - AgI çinkoblend 420 K sıcaklığa kadar ve 0,8 GPa kadar termodinamik olarak kararlı yapıda bulunur (Bührer ve ark. 1978).  $\gamma$ -AgI ayrıca yüksek elektronik iletkenliğe sahiptir.

$\beta$ - AgI würtzite yapısı, çinkoblend ile aynı sıcaklıkta fakat 0,8 GPa'dan daha büyük basınç değerlerinde kararlı halde bulunur (Goetz ve Cowen 1982, Bottger 1972).

Çinkoblend ve würtzite fazlarının 300 K sıcaklıkta, 300 nm ve üstü dalgaboylarında optik soğrulmalarının azaldığı gözlenmiştir (Patnaik ve Sunandana 1998). Bu özellik kızılötesi bölge için optik haberleşmede uygulama alanı yaratmaktadır.

$\alpha$ -AgI kaya-tuzu fazı 420 K sıcaklığın üzerinde kararludur ve süperiyonik iletken özelliği gösterir (Mellander 1982).

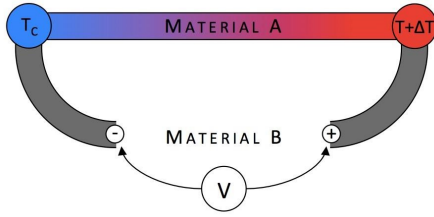


## 2. TERMOELEKTRİK

Termoelektrik, kimyasal olarak farklı iki malzeme üzerinde sıcaklık farkından dolayı ortaya çıkan elektron hareketi ile elektrik enerjisi üretebilmek ya da malzemelere uygulanan elektronik potansiyel ile sıcaklık farkı elde edebilmeyi konu almaktadır.

### 2.1 Seebeck Etkisi

Termoelektrik etki Thomas Johann Seebeck (1821) tarafından ortaya atılmıştır. Thomas Johann Seebeck, birbirinden farklı iki metali birleştirerek kurduğu devrede metaller arasında sıcaklık farkı varken elektriksel potansiyel oluştuğunu gözlemlemiştir.



Şekil 2.1 : Seebeck etkisinin gösterimi

Seebeck etkisinin gösteriminin verildiği Şekil 2.1’de farklı A ve B metallerinin eklem yerlerindeki sıcaklıklar  $T_1 < T_2$  olduğunda metaller arasında oluşan  $V$  potansiyel farkı, metallerin uçları arasındaki sıcaklık farkı ile doğru orantılıdır. Potansiyel fark ve sıcaklık farkı arasındaki orantı katsayısı Seebeck katsayısı olarak adlandırılır. Seebeck etkisi basit bir şekilde

$$\Delta V = S \cdot \Delta T \quad (2.1)$$

olarak formüle edilebilir. Buradaki;

$\Delta V$  : Devrede ölçülen potansiyel fark (Volt)

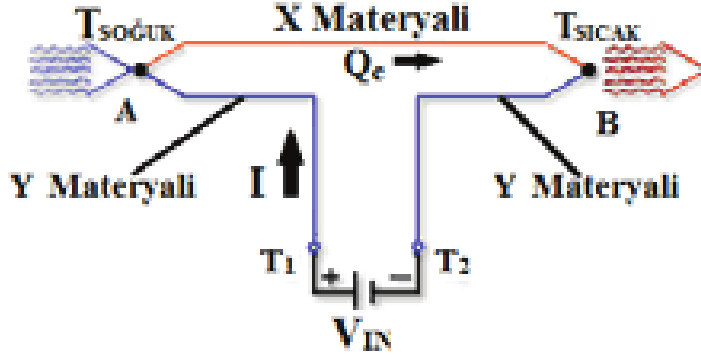
$\Delta T$  : Malzemenin uçları arasındaki sıcaklık farkı (Kelvin)

$S$  : Seebeck katsayısı ( V/K) dır.

Seebeck katsayısı malzemenin cinsine göre değişmektedir.

## 2.2 Peltier Etkisi

Daha sonraki yıllarda ortaya çıkan Peltier etkisi ise, iki farklı metalin birleştirilmesi ile oluşan devreye uygulanan elektrik potansiyelin metallerin yüzeylerinde sıcaklık farkı oluşturması olarak açıklanır.



Şekil 2.2 : Peltier deneyinin gösterimi

Peltier deneyinin gösterildiği Şekil 2.2’de uçlarından birleştirilmiş farklı X ve Y metalleri üzerinden I doğru akımı geçirildiğinde A ucundan ısı emilirken B ucundan ısı açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan ısı miktarı devreden geçirilen doğru akımla doğru orantılıdır. Matematiksel olarak ;

$$Q_P = \pi_{XY} \cdot I \quad (2.2)$$

ifade edilir. Burada;

$Q_P$ : Birim zamanda transfer edilen ısı miktarı (Watt)

$\pi_{XY}$ : X ve Y metalleri için Peltier sabiti (Volt)

I: Akım şiddeti (Amper)

### 2.3 Thomson Etkisi

1856 yılında William Thomson, Seebeck ve Peltier olayları arasındaki tersinirliği açıklamıştır. Seebeck katsayısı  $S$  ile Peltier katsayısı  $\pi$  arasındaki ilişkiyi  $T$  mutlak sıcaklık olmak koşulu ile ;

$$\pi = S.T \quad (2.3)$$

şeklinde açıklamıştır. Ayrıca Thomson yeni bir hipotez ortaya atmış ve bu hipotez ispatlanmıştır. Buna göre akım taşıyan bir iletkenin herhangi iki noktası arasında bir sıcaklık farkı varsa akım yönüne göre iletkende Joule ısısına ek olarak Thomson ısısı  $Q_T$  açığa çıkmaktadır. Birim zamanda ortaya çıkan Thomson ısısı, akım şiddeti ve sıcaklık farkı ile doğru orantılıdır ve

$$Q_T = \tau.\Delta T.I \quad (2.4)$$

denklemleri ile verilir.

$\Delta T$ : İletkenin uçları arasındaki sıcaklık farkı(K)

$\tau$ : Thomson katsayısı(V/K)

$I$ : İletkenden geçen akım şiddeti(A)

### 2.4 Termoelektrik Malzemeler

Termoelektrik jeneratörler Seebeck etkisi ile ısı enerjisini elektrik enerjisine dönüştürerek güç üreten sistemlerdir. Termoelektrik jeneratörlerde elde edilen sonuçların verimliliği termoelektrik malzemenin kalitesine bağlıdır. Uygun bir malzeme üretmek için malzemenin verimliliğini tanımlamaya yarayan termofiziksel özelliklerin bilinmesi önemlidir. Termoelektrik malzemelerin verimliliğinde  $ZT$  olarak tanımlanan boyutsuz bir büyüklüktür (Apostol 2008).

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa_e + \kappa_\ell} T \quad (2.5)$$

$ZT$ , Denklem 2.5 ile ifade edilir.

$S$ : Seebeck katsayısı (V/K)

$\kappa_e$ : Elektronik termal iletkenlik (W/mK)  
 $\kappa_l$ : Örgü termal iletkenlik (W/mK)  
 $\sigma$ : Elektronik iletkenlik ( $\Omega m$ )  
 $T$ : Mutlak sıcaklık (K)

Termoelektrik malzemenin ZT değerinin yüksek olması için büyük Seebeck katsayısı, yüksek elektronik iletkenlik ve düşük termal iletkenlik olmalıdır. Bu durumların aynı anda karşılanması zordur. Çünkü bu parametreler yük taşıyıcı yoğunluğuna bağlıdır.

Seebeck katsayısı yük taşıyıcı yoğunluğu  $n$  ile azalırken elektronik iletkenlik  $\sigma$ ,  $n$  ile artmaktadır. Yarı iletkenler düşük elektronik iletkenliğe sahip iken metaller düşük Seebeck katsayısına sahiptir. En uygun yük taşıyıcı yoğunluğuna sahip malzemeler yüksek hareket kabiliyetli elektrik iletkenliği artırılmış yarıiletkenlerdir. ZT yarıiletken malzemeler için belli bir yük taşıyıcı yoğunluğunda en büyük değerine ulaşır. Yüksek ZT değerine sahip termoelektrik malzeme arayışı devam etmektedir.

İyi bir termoelektrik malzemenin ayrıca düşük termal iletkenliğe sahip olması gerekir. Bu tür malzemelerdeki termal iletkenliği örgü ve elektronik olmak üzere iki ısı taşıma kaynağından gelir. Kristal örgü boyunca hareket eden fononlar ısıyı taşır ve örgünün termal iletkenliğine yol açar. Elektronlar da ayrıca (veya deşikler) ısı taşır ve elektronik termal iletkenliğe yol açar. Bu nedenle, ZT'yi geliştirmek için örgü termal iletkenliğini en aza indirmek gerekir.

İyi termoelektrik malzemelerin bant boşlukları, yalnızca tek bir taşıyıcı tipine sahip olacak kadar geniş, ancak yeterince yüksek doping ve yüksek elektrik iletkenliğine yol açacak kadar küçük olmalıdır.

Birçok malzeme değişken üst sıcaklık sınırına sahiptir. Bu nedenle, tüm sıcaklık aralıkları için tek bir malzeme en iyisi değildir. İşlem sıcaklığına bağlı olarak farklı uygulamalar için farklı malzemeler seçilmelidir. ZT değeri 1 civarında olduğu bilinen en iyi termoelektrik malzemeler PbTe (Heremans ve ark. 2008),  $Bi_2Te_3$  (Mahan ve Sofo 1996), SnSe (Zhao ve ark. 2014), NbFeSb (Xia ve ark. 2018) dir.

### 3. ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMA METODLARI

Enerji band yapıları kullanılarak katıların fiziksel ve optiksel özellikleri açıklanabilir. Kristal katıların enerji band yapılarını elde etmek için kullanılan yöntemler yani elektronik yapı yöntemleri kuantum mekaniği yasalarının geliştirilmiş hesaplama teknikleridir.

#### 3.1 Schrödinger Denklemi

Çekirdek ve etkileşimli elektronlardan oluşan bir sistemin fiziksel prensipler altında matematiksel formülasyonu kuantum mekaniğin olup çözümü çok parçacıklı sistemin zamandan bağımsız Schrödinger (1926) denkleminde dayanır.

$$\hat{H}_k \Psi_k(R_I; r_i) = E_k \Psi_k(R_I; r_i) \quad (3.1)$$

Şeklinde yazılan  $\hat{H}$  sistemin hamiltonyenidir.  $\Psi_k(R_I; r_i)$  sistemin  $k$  durumunu tanımlayan çok parçacıklı dalga fonksiyonudur.  $E$  sistemin enerjisidir. Hamiltonyen operatörü açık halde

$$\hat{H} = - \sum_{I=1} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{Ii} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{IJ(J \neq I)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. Burada;  $\hbar$  Planck sabitinin  $2\pi$ 'ye bölümü,  $M_I$  çekirdek kütlesi,  $m_e$  elektron kütlesi,  $Z_I$  çekirdek yüküdür. Denklem 3.2'deki ilk iki terim sırası ile çekirdeğin kinetik enerjisi, elektronun kinetik enerjisi, son üç terim ise sırasıyla çekirdek elektron arasındaki, elektron elektron arasındaki ve çekirdek çekirdek arasındaki Coulomb etkileşmesinden doğan potansiyel enerjidir. Elektronlar ve çekirdek arasındaki büyük kütle farkından dolayı elektronlar, çekirdeğin hareketine hemen cevap verirler. Dolayısıyla çekirdek, belli bir konumda hareketsiz olarak düşünülebilir. Bu sebeple çekirdekler için yazılan kuantum mekaniğin kinetik enerji etkisi ihmal edilebilir. Yani çok parçacıklı sistemde sadece elektronların hareketi incelenir. Bu Born-Oppenheimer yaklaşımına karşılık gelir ve Hamiltonyen şu hale

indirgenebilir;

$$\hat{H} = - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{Ii} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.3)$$

Heitler ve London (1927) de bu Hamiltoniyen ile  $H_2$  molekülü için, yaklaşık dalga fonksiyonu olarak 2 tane 1s orbitalinin antisimetrik kombinasyonunu alarak, bağ enerjisini ve elektron çekirdek uzaklığını hesaplamıştır. Elektronik yapı hesapları da aynı yıllarda Bloch ile başlamıştır (Bloch 1929). Bu basitleştirmeye bile  $\Psi_k$ 'nin çözümü parçacık sayısının çok olmasından dolayı zordur.

Bir başka yaklaşım olan olan Hartree (1928) yaklaşımı çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazmaya dayanır. Hartree çok parçacık dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok parçacık dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiştir. Homojen, değişmeyen bir sistem içinde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i). \quad (3.4)$$

Bu varsayımın yapılmasıyla varyasyon ilkelerini kullanmak mümkün olmaktadır. Toplam enerjii minimize eden parametreler aynı zamanda sistemin taban durum özelliklerini oldukça doğru bir şekilde açıklayan parametre değerlerinin bir setidir. Sistemin enerjisi yazılırken elektronların özdeş parçacık etkisi (değiş-tokuş) ve sistemdeki diğer elektronların hareketlerinin her bir elektronun enerjisinde oluşturduğu dinamik etkiler (korelasyon) hesaba katılmamaktadır. Değiş tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için Hartree yaklaşımı oldukça kullanışsızdır.

Hartree-Fock yaklaşımında sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini de sağlaması için;

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots). \quad (3.5)$$

şekilde seçilir (Fock 1930).

Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışlama ilkesi gereği, sistemdeki iki elektronun yerdeğiştirmesi altında antisimetrik olmalıdır. Değiş tokuş

terimi yerel olmadığından Hartree-Fock denkleminin çözümü oldukça zordur ve zaman alır.

Bu iki yöntem katı içindeki elektronların çok parçacık problemini çözmede tam anlamıyla başarılı olmasalar da değiş-tokuş ve korelasyonu açıkladılar. Hartree-Fock yaklaşımı, öz uyum alanı metodu (self consistent field), olarak bilinir. Bu yaklaşımı özetleyecek olursak; Sistemde var olan tüm elektronlar, yaklaşık yörüngelerinin bir setiyle tanımlanır. Seçilen bir elektronun potansiyeli diğer elektronların dağılımının sabit olarak alınmasıyla hesaplanır. Schrödinger denklemi hesaplanan bu potansiyel için çözülür ve sonuç seçilen elektron için yeni bir yörünge verir (Schrödinger 1926). Bu işlem sistem içindeki var olan tüm elektronlar için tekrarlanır. Potansiyel kaynağı olarak kullanılan, sabitlenmiş yörüngeler içindeki elektronların hareketidir. Bir döngü tamamlandığında başlangıç setinden farklı yeni yörüngeler vardır. Aynı işlemler yörüngeler içinde değişim olmadığı veya çok küçük olduğu duruma kadar tekrarlanır.

## 3.2 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT), 1927 yıllarında Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg ve Kohn (1964) teoremleri ile onun devamı olan Kohn ve Sham (1965) denklemlerine dayanmaktadır. Bir molekül ya da kristal yapıyı oluşturan atom topluluğunun enerjisini ve enerjisini nasıl değiştirdiğini bilmek isteriz. Bu enerji hesaplanırken temel değişken olarak çok parçacıklı dalga fonksiyonları alınır ve bu durum problemi çözmeyi zorlaştırır. Bu zorluğu aşmak için YFT’inde,  $\Psi_k(\vec{r}_i)$  çok parçacık dalga fonksiyonunun yerine yer ve zamanın fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu temel değişken olarak alınmıştır. YFT de temel değişken olarak çok parçacık dalga fonksiyonu kullanılmaz, bunun yerine tek parçacık yoğunluğu kullanılır. Elektron yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$  sadece üç tane uzaysal koordinatın fonksiyonu olduğu için, YFT çok büyük sistemleri bile hesaplama kolaylığı getirir (Kohn ve Sham 1965).

### 3.2.1 Thomas-Fermi Modeli

Thomas – Fermi modeli Schrödinger Denkleminin tanıtılmasından sonra 1927 yılında çok elektronlu sistemler için Thomas ve Fermi tarafından geliştirilmişti (Thomas 1926, Fermi 1975). Bu modelde atomdaki elektron dağılımını yaklaşık

olarak belirlemek için istatistiksel bir model kullanılmıştır. Temel düşünce elektronların faz uzayında homojen şekilde dağılması ve birbirleriyle etkileşime girmemesidir. Elektronların toplam enerjisi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tanımlanmıştır (Baker 1930). Elektronların toplam kinetik enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak,

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.6)$$

şeklinde verilir ve bu ifade Thomas Fermi kinetik enerji fonksiyoneli olarak bilinir. Burada  $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} = 2,872$  olup,  $C_F \cdot \rho^{5/3}(\vec{r})$  etkileşimsiz homojen elektron gazının kinetik enerji yoğunluğudur. Kinetik enerji terimi çekirdek-elektron, elektron-elektron etkileşimleri için klasik ifadelerle birleştirildiğinde sistemin toplam enerjisi

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - \int \frac{Z\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}|} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.7)$$

şeklinde yazılır. Burada  $Z$  çekirdeğin yüküdür. TF modeli  $N$ -elektron problemini temsil etmesine rağmen atomun özelliklerindeki genel eğilimlerinin tanımlanması için çok yararlıdır. TF modeli kinetik enerji için düz bir yaklaşım içermektedir. Değiş tokuş ve korelasyon etkilerinden hiçbir katkı yoktur. Daha fazla atomdan oluşan karmaşık sistemler için düşük nicel tahminler vermektedir (Teller 1962). Atomların ve moleküllerin bağlanmasını açıklamakta yetersiz kalır. Bununla birlikte bir parçacık elektron yoğunluğunun çok parçacıklı sistemlerde uygulanması çok elektronlu sistemlerin hesaplanması için önemli bir adımdır. Bu fikre dayanarak daha karmaşık olan ve daha doğru olan Hohenberg -Kohn teoremleri geliştirilmiştir (Hohenberg ve Kohn 1964).

### 3.2.2 Hohenberg-Kohn teoremleri

Hohenberg ve Kohn (1964) homojen olmayan elektron gazının taban durumunu bulmak için YFT'ni geliştirmişlerdir. Kohn ve Hohenberg tarafından ispatlanmış olan iki temel matematiksel teorem şöyledir:

1. Taban durum elektron yoğunluğu, molekülün taban durum enerjisi ve dalga fonksiyonu dahil olmak üzere bütün özelliklerini eksiksiz bir şekilde belirler. Bu teorem Schrödinger denklemini çözmek için kullanılacak bir elektron yoğunluk fonksiyonelinin var olduğunu söyler (Hohenberg ve Kohn 1964).



İlk teorem yoğunluk fonksiyonelinin sistemi betimlemek için dalga fonksiyonu yerine kullanılabileceğini ifade eder.

2. Dış potansiyel içindeki bir sistemin taban durum yoğunluğu, enerji fonksiyonelinin minimizasyonu ile bulunur. Sistemin taban durumu dejenere değilse, verilen dış potansiyele karşılık gelen ve enerjiyi minimize ederek taban durum enerjisini veren tek bir  $\rho(r)$  elektron yoğunluğu vardır.

Böyle bir sistem için elektron yoğunluğu

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi_o(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N \quad (3.8)$$

eşitliği ile verilir.  $\rho(\vec{r})$  elektron yoğunluğu, uzayda  $\vec{r}$  noktasında birim hacim başına elektronların sayısı olarak tanımlanır.  $V(r)$  dış potansiyeli ile ilişkili dejenere olmamış bir temel durumdaki etkileşimli  $N$  elektrondan oluşan sistem için Hohenberg-Kohn enerji fonksiyoneli şu şekilde yazılır:

$$E[\rho(\vec{r})] = 2 \sum_{i=1}^N \int \left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right] \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{dis}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.9)$$

Denklem 3.9'de ilk terim  $\rho(\vec{r})$  yoğunluklu etkileşimsiz sistemin kinetik enerjisi, ikinci terim dış potansiyel ile etkileşim enerjisi, üçüncü terim Hartree enerjisi, dördüncü terim ise elektronların spininin değişmesi durumunun sistemin enerjisinde oluşturacağı değiş tokuş etkisi ve her bir elektronun enerjisine sistemdeki diğer elektronların hareketlerinin oluşturduğu korelasyon etkisini kapsayan değiş tokuş korelasyon enerji fonksiyonelidir. Pratikte bu teoremin uygulanması ciddi hesaplama gücü gerektirmektedir.

### 3.2.3 Kohn ve Sham Denklemleri

Kohn ve Sham (1965), daha iyi bir kinetik enerji elde edebilmek için gerçek sistem ile aynı elektron yoğunluğuna sahip, etkileşmeyen bir sistemin varlığını düşünerek etkileşen sistemin elektron yoğunluğunu etkileşmeyen sistemin tek elektron dalga fonksiyonu cinsinden yazılabileceğini söyler.

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.10)$$

Denklem 3.10 etkileşmeyen sistemin tek elektron dalga fonksiyonu cinsinden etkileşen sistemin elektron yoğunluğu ifadesidir. Değişkeni elektron yoğunluk fonksiyonu olan enerji fonksiyoneli yazılacak olursa;

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r}' d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{iy}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.11)$$

Burdaki eşitliğin sağ tarafındaki terimler sırasıyla elektronların kinetik enerjisi, elektron çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleri, değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli, elektronlar ve çekirdek arasındaki Coulomb etkileşimleridir.

$$V_{eff} = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{iy}(\vec{r}) \quad (3.12)$$

ifadesi ile verilen  $V_{eff}$  sırası ile Hartree potansiyeli, değiş tokuş potansiyeli ve çekirdek etkileşim potansiyelini içerir. Denklem 3.11 ile verilen enerji, Denklem 3.10 şeklinde verilen yoğunluğa göre minimize edilir

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.13)$$

denklemini elde edilir. Burada  $\epsilon_i$  Kohn-Sham özdeğerleridir. Denklem özuyumlu şekilde çözümlenmelidir. Anahatları ile çözüm yöntemi şu şekildedir:

Öncelikle seçilen başlangıç yoğunluğundan Denklem 3.12 ile  $V_{eff}$  hesaplanır.

Elde edilen  $V_{eff}$  Denklem 3.13'de yerine konularak  $\psi_i$  ler elde edilir.

Bulunan  $\psi_i$  ler Denklem 3.10'de yerine konularak yeni yoğunluk fonksiyonu elde edilir.

Hesaplanan elektron yoğunluğu seçilen başlangıç yoğunluğu ile aynı ise bu taban durum elektron yoğunluğudur ve toplam enerjiyi Denklem 3.11' den hesaplamak için kullanılabilir. Farklı ise seçilen deneme elektron yoğunluğu güncellenir.

Yöntemin kesinliğini bozan etken Denklem 3.11'de ki  $E_{XC}$  değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli terimidir. Bu terimin biçimi tam olarak bilinmediğinden, yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazmak zordur.

### 3.2.4 Değiş Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli İçin Yaklaşımlar

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, yoğunluğun bir fonksiyonu olarak değiş tokuş korelasyon (XC) enerjisi için yaklaşımlar gerektirir. En basit yaklaşımlar, bir girdi olarak (sırasıyla, döndürülen ve polarize olmayan) homojen elektron gazının XC enerjisini kullanan yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) ve yerel spin yoğunluğu yaklaşımıdır (YSYY). YFT’de kesinliği bozan terim olan değiş tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli hesabı için en çok bilinen en basit yaklaşımlar yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY), yerel spin yoğunluğu yaklaşımı (YSYY) ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY)’dir. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımları (GGY), yoğunluk gradyanlarını dahil ederek YYY ve YSYY tanımlarının ötesine geçer ve hesaplanan sonuçları önemli ölçüde iyileştirir (Ziesche ve ark. 1998).

### 3.2.4.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Değiş tokuş korelasyon enerjisini tanımlamada en çok tercih edilen yöntem YYY’dur. YYY, yüksek yoğunluk limitinde veya yük yoğunluğu dağılımının çok yavaş değiştiği durumda tam sonuçlar verir. YYY, uzayda bütün noktalarda her elektronun değiş tokuş korelasyon enerjisinin, homojen elektron gazındaki her elektronun değiş tokuş enerjisine eşit olduğu varsayılarak geliştirilen bir yaklaşım modelidir. Değiş tokuş korelasyon enerjisi ;

$$E_{XC}^{YYY}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (3.14)$$

şeklinde verilir (Kohn ve Sham 1965). Burada  $\epsilon_{XC}(\vec{r})$ , elektron yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$  olan homojen elektron gazında elektron başına düşen değiş tokuş korelasyon enerjisidir.

YYY hesaplama süresi ve verdiği sonuçlar itibarıyla en iyi yaklaşımlardandır. Ancak bu yaklaşım yük taşıyıcı yoğunluğunun çok yavaş değiştiği sistemler dışında iyi çalışmaz. Yoğunluğun büyük değişimler gösterdiği sistemlerde, hidrojen bağları gibi zayıf moleküler bağlarda, metalik yüzeylerde ve yarı iletkenlerin enerji bant aralıklarını hesaplamada başarısızdır.

### 3.2.4.2 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGY)

Elektron gazı için  $\rho(\vec{r})$  yük yoğunluğu her yerde aynı değildir. Farklı yük yoğunluğu için değiş tokuş korelasyon enerjisi, olması gereken sonuca göre farklılık gösterir. Bu yaklaşımda, bu farklılığı ortadan kaldırmak amacıyla yük yoğunluğunun gradyenti kullanılmaktadır.  $\epsilon_{XC}$  yerel yük yoğunluğu ve gradyanı cinsinden ifade edilir

GGY'na göre değiş tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{GGY}(\rho) = \int d^3(\vec{r})f(\rho, \nabla\rho) \quad (3.15)$$

ile verilir.

GGY ile atomların bağlanma enerjileri, toplam enerjileri, denge uzaklıkları, zayıf bağlı moleküllerin titreşim frekansları iyi sonuçlar vermektedir. Homojen olmayan yoğunluklarda YYY'na göre daha çok tercih edilir. Sonlu sistemler için iyi sonuç verdiği bilinmektedir. Pratik hesaplamaları kolaylaştırmak için  $\epsilon_{XC}$  yerine genellikle kullanılan GGY fonksiyonelleri, PW91( (Wang ve Perdew 1991), PBE (Perdew ve ark. 1996) ve RPBE (Revised PBE) (Zhang ve Yang 1998)'dir.

### 3.2.5 Perdew-Burke-Ernzerhof Fonksiyonu (PBE)

PBE fonksiyoneli, bütün parametreleri temel sabitler olacak şekilde basitleştirilen GGY fonksiyoneli dir(Perdew ve ark. 1996). Küçük moleküllerin atom enerjilerinin hesaplanmasında değiş tokuş korelasyon enerjisi

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})]^{PBE} = \int d^3\vec{r}\rho(\vec{r})\epsilon_{XC}^{PBE}[\rho(\vec{r}), s(\vec{r}), \zeta(\vec{r})] \quad (3.16)$$

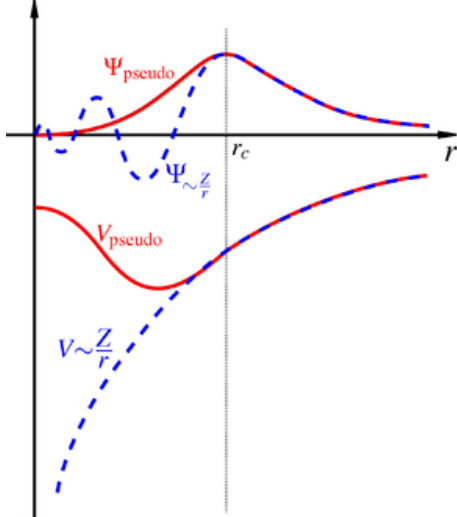
şeklinde verilir. Burada  $s(\vec{r})$  indirgenmiş yoğunluk gradiyentidir:

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\sqrt[3]{3\pi^2\rho(\vec{r})\rho(\vec{r})}}. \quad (3.17)$$

### 3.2.6 Sanal-potansiyel Yaklaşım

Atomda bulunan elektronlar genel olarak iki türe ayrılabilir. Bunlar, kapalı iç atom kabuklarında kuvvetli bir şekilde yerleşmiş olan iç elektronları da denen çekirdek elektronları ve çekirdeğin dışına uzanan değerlik elektronlarıdır. Çekirdek elektronları hesaplamaya tamamen dahil edilirse, değerlik ve çekirdek elektronları arasındaki dikliği koruyan çekirdek bölgesindeki salınımlar nedeniyle çok sayıda taban dalga fonksiyonu gereklidir. Tüm elektron hesaplamaları (all electron calculations) pratik olmayan ve uzun zaman isteyen hesaplama gerektirmektedir.

Çekirdek elektronlarının elektronik yapısının, farklı kimyasal ortamlarda büyük ölçüde değişmeden kaldığı fark edilerek çekirdek elektronlarıyla ilgili problem ortogonalize düzlem dalga yöntemine dayanan sanal-potansiyel yaklaşımı kullanılması ile halledilir (Phillips ve Kleinman 1959, Herring 1940). Bu yaklaşımda değerlik



**Şekil 3.1** : Sanal-potansiyel ve sanal-dalga fonksiyonu grafiği

elektronları göz önüne alınır. Çekirdek bölgesindeki iyonik potansiyel  $V_{iyon}(r)$  daha zayıf bir sanal-potansiyel  $V_{iyon}^{SP}(r)$  ile değiştirilir. Bu potansiyel değerlik elektronlarının, çekirdek elektronlarının dalga fonksiyonlarına dik olmasını sağlayan zayıf etkin potansiyeldir. Değerlik elektronlarının zayıf bir potansiyelde hareket ettiği düşünülür. İyonik potansiyel ve sanal-potansiyel çekirdek elektronları bölgesi dışında aynı biçimde davranır.

Sanal-potansiyel ve sanal-dalga fonksiyonunun şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmiştir. Şekilde sanal-potansiyel  $V_{sp}$  ve ilgili sanal- dalga fonksiyonu  $\psi_{sp}$ ’nin doğru  $V$  potansiyeli ve  $\psi$  dalga fonksiyonu ile karşılaştırılması verilmiştir. Yarıçapın  $r_c$  değeri çekirdek elektronlarını da kapsayan bölgenin yarıçapıdır. Yarıçapın  $r_c$ ’den büyük olduğu bölgede sanal-potansiyel ve sanal-dalga fonksiyonu ile doğru potansiyel ve doğru dalga fonksiyonların birbirine yakın olduğu görülür.

Temel ilkelere dayanarak elde edilen sanal-potansiyeller, sistemde bulunan elektronların hepsini kapsayan atomik hesaplamalar yapılarak üretilirler. YFT de bu küresel perdeleme yaklaşımı yapılarak ve radyal Kohn-Sham denklemi öz uyumlu çözümlerle yapılar (Troullier ve Martins 1991).

## 4. LİTERATÜR ÖZETİ

### 4.1 Deneysel Çalışmalar

Keen ve ark. (1996) yapmış olduğu çalışmada AgI'nın kaya-tuzu fazının nötron kırınım ölçümlerini yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve yapısal bozukluğu, yüksek iletkenliği ile birlikte vermişlerdir. Ortam basıncında hızlı iyonik  $\alpha$ -AgI ile sonuçlanan birinci dereceden yapısal faz geçişinin tersine, sıcaklık artışıyla kaya tuzu yapılı AgI'de hızlı iyonik davranış, örgü parametresinde küçük bir anomali ve çatlak tetrahedral bölgelerin işgalinde sürekli bir artış ile dağınık bir geçiş üzerinde gerçekleştiğini söylemişlerdir. Kaya tuzu AgI'nin hızlı iyonik fazında, ortam basıncında eşyapılı AgBr'de erimenin 1 K altında olduğundan yaklaşık 10 kat daha fazla kusur olduğunu tespit etmişlerdir.

Hull ve Keen (1999) yapmış olduğu çalışmada 13–16 GPa basınçla karşı açılı dağıtıcı x-ışını kırınımı kullanarak AgCl, AgBr ve AgI olmak üzere üç gümüş halojenürün yapısal davranışını araştırmışlardır. AgI  $P=11,3$  GPa'da kaya-tuzu fazından KOH tip yapıya dönüştüğünü gözlemlenmiştir. Basınç aralığı, tam dönüşüm sırasını gözlemlemek için çok sınırlı olsa da, altı katlı koordineli kaya tuzu yapısından, sekiz katlı koordineli CsCl (sezyum klorür) fazına geçiş, üç bileşiğin hepsinde benzer görünmektedir. Bu, monoklinik KOH ve ortorombik TII yapılarıyla, iki kaya-tuzu fazı ile ilişkili ara fazdan meydana gelir. AgI durumunda, belirtilmemiş bir ara fazın öngörülmesi bu çalışmada açıklanmaktadır. KOH ve TII tipi yapıların bu yöntemle test edilmesinin sonuçlarını göstermişlerdir. Bu tür sistemlerin yüksek basınç davranışını, ilk basınç kaynaklı geçişin CsCl (sezyum klorür) tipi yapıya getirdiğini kabul eden çalışmaların artması gerektiğini söylemektedir. Sundukları yüksek kaliteli yapısal bilginin, hidrostatik basıncın bu tür bileşikler üzerindeki etkisine dair daha teorik çalışmaları motive edeceğini ummaktadırlar.

Nishikawa ve ark. (2013) yapmış olduğu çalışmada erimiş  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , CuI ve AgI'de büyük ZT değeri ve üstün termal dayanıklılık elde etmek için 1173 K gibi

kadar yüksek sıcaklıklarda, kurdukları deney düzeneği ile termoelektrik özelliklerini araştırmışlardır. Erimiş  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de 1800 ve 2000  $\Omega\text{cm}^{-1}$  arasında yüksek elektriksel iletkenlik, erimiş  $\text{CuI}$  ve  $\text{AgI}$  de ise 1  $\Omega\text{cm}^{-1}$  den daha az elektriksel iletkenlik bulmuşlardır. Ancak yine de erimiş  $\text{CuI}$  ve  $\text{AgI}$  800  $\mu\text{V/K}$  üzerinde büyük Seebeck katsayıları gösterirler. Erimiş  $\text{CuI}$  için 900-1150 K gibi yüksek sıcaklıkta Seebeck katsayısı 620-890  $\mu\text{V/K}$  gibi yüksek değerlerde ve 0,57 W/mK gibi küçük termal iletkenlikle elde edilen ZT 0,1'in üzerinde,  $\text{AgI}$  için ZT 0,01 civarı,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  için ise ZT değerini 0,01 den daha küçük elde etmişlerdir. Burada sunulan sonuç, yüksek sıcaklıkta ümit verici termoelektrik malzemeler için kapıyı yeni bir yöne açabilir.

Cha ve Jung (2017) yapmış olduğu çalışmada  $\text{AgI}$ 'nin elektronikte kullanılmasına yol açabilecek bulgular elde etmişlerdir. Şeffaf ince  $\text{AgI-CuI}$  heterokavşak diyotları, metal ince filmlerini buhar faz iyodizasyon yöntemi ile hazırlamışlar ve yüksek doğrultucu davranış sergilediğini görmüşlerdir. Oda sıcaklığında,  $\text{Ag}$  ve  $\text{Cu}$  metal ince filmler hızlı bir şekilde sırasıyla  $\text{AgI}$ 'nin şeffaf ve iyi kristalleşmiş  $\beta$  fazına ve  $\text{CuI}$ 'nin  $\gamma$  fazına dönüştürülmüşlerdir. n-tipi  $\text{AgI}$  ince filmlerin imalatı, pasivasyon ve p-tipi bir tabaka olarak bırakılmış  $\text{CuI}$  ile buldukları gibi, elektronik cihaz uygulamaları için mümkün olduğunu söylemektedirler.  $\text{CuI}$  kaplamanın seçici birikimi,  $\text{AgI}$  katmanlarının ortam koşullarında görünür ışık altında foto-ayrışmasını önlemek için bir sentez stratejisi sağlar. Cha ve arkadaşları  $\text{AgI}$ 'nin foto-ayrışmasını kullanan bu yeni modelleme işlemi, daha karmaşık cihaz yapılarının tasarımına izin vereceğini düşünmektedirler.

## 4.2 Kuramsal Çalışmalar

Nunes ve ark. (1998) çalışmalarında  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  ve  $\text{AgI}$ 'ye ait birkaç farklı yapının göreceli kararlılığını temel ilkeler ile çalışmışlardır. Modern sanal-potansiyeller, yerel yoğunluk yaklaşımı ve düzlem-dalga temeli kullanmışlardır. Kübik çinkoblend, kaya-tuzu ve sezyum klorür yapılarının yanı sıra würtzite,  $\beta - \text{Sn}$ ,  $\text{NiAs}$ 'lar ve cinnabar yapılarını araştırılmışlardır. Temel durum yapısal parametreleri hesaplamışlar ve deneyle karşılaştırmışlardır. Cinnabar yapının optimizasyonu,  $\text{AgCl}$  ve  $\text{AgBr}$  için ara basınç aralığında kabul edilenler arasında en kararlı olduğu görülen rombohedral faza yol açar. Gümüş halojenürlerde 8-10 GPa civarında gözlenen geçişlerin, Slykhouse ve Drickamer, da önerildiği gibi, kaya-tuzundan sezyum

klorür yapısına değil, Schock ve Jamieson'un önerdiği gibi kübik olmayan yapılara olması gerektiğini bulmuşlardır. AgCl ve AgBr'nin kaya-tuzu fazının rombohedral faza göre dengesiz olduğunu, deneysel geçişlerin gözlemlendiği basınçların hemen altında bulunan kaya-tuzu fazının elastik sabitlerinden birinin yumuşamasıyla ilişkili olduğunu bulmuşlardır. Gözlenen geçiş bu dengesizlik ile ilişkilendirilebilir. AgI için, kaya-tuzu fazının dönüşümü için bir aday yapı önermemişlerdir, ancak hesaplamalardan bunun CsCl (sezyum klorür) olmadığını söylemektedirler.

Li ve ark. (2006) yapmış olduğu çalışmada basınç altında bulunan kaya tuzu AgCl ve AgBr'nin fononları ve elastik sabitleri sanal-potansiyel düzlem-dalga yönteminin yoğunluk fonksiyonel teorisi içerisinde kullanılarak kapsamlı olarak incelemişlerdir. Her iki bileşik için basınca bağlı yumuşak enine akustik (TA) fonon modu tanımlanmıştır. İlginç bir şekilde, her bir bileşiğin farklı bir fonon yumuşatma davranışı gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bir TA fonon, AgCl'de  $[\xi 00]$  yönünde 6,5 GPa'da sıfır basınca yumuşadığını, bunun da kaya-tuzu yapısından monoklinik yapıya faz geçişine neden olduğunu söylemişlerdir. AgBr'deki bölgede X sınırındaki yumuşatıcı bir TA fonon modu tahmin etmişler ve yaklaşık 9,8 GPa değerindeki düşme geçiş basıncının deneysel 97,9 GPa ölçümünden %24 daha büyük olduğu bulmuşlardır. Tahmin edilen daha büyük geçiş basıncı, AgBr'deki bölge sınır X noktasında TA yumuşatma fonon modunun, bağımsız olarak faz geçişini indüklemeyebileceğini göstermiştir.

Amrani ve ark. (2008) yapmış olduğu çalışmada FP-LAPW + lo (Tüm elektron tam potansiyel - doğrusallaştırılmış artırılmış düzlem dalgası + yerel orbitaller) yöntemi kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisine (YFT) dayanan ve değişim korelasyonu enerjisi için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) kullanılarak hesaplamalar yapmışlardır. Deneysel veriler ve daha önceki ab initio hesaplamaları ile uyumlu olarak, çinkoblend fazının enerjisinin würtzite fazından biraz daha düşük olduğunu bulmuş ve 4,19 GPa'da kaya-tuzu fazına dönüştüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca, AgI'nin çinkoblend fazında 1,378 eV değerinde doğrudan bant aralığı ve kaya-tuzu fazında 0,710 eV civarında dolaylı bant aralığı olduğunu tespit etmiştir. İletim bandındaki elektronların ve değerlik bandındaki boşlukların etkin kütlelerini hesaplayarak sonuçlarını da paylaşmışlardır. Çinkoblend, würtzit, kaya-tuzu ve sezyum klorür yapıları için örgü parametreleri, kütle modülü ve



basınç türevi literatürde daha önce bildirilmiş olan çalışmalara iyi bir şekilde uyan sonuçlar elde etmişlerdir. Bu bileşiğin temel özelliklerini tamamlamak için, 0-25 eV aralığında, dinamik dielektrik fonksiyon ve enerji kaybı fonksiyonu gibi doğrusal optik özelliklerini analiz etmişler ve statik dielektrik sabiti türetmişlerdir.

Li ve ark. (2008) bu çalışmasında AgI'nin dinamik dengesizlikleri, ortorombik → sezyum klorür (CsCl) 'nin basınçla oluşan faz geçişlerinin mekanizmasını araştırmak için yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi kullanılarak kapsamlı bir şekilde incelemişlerdir. Fonon hesaplamalarının analizi,  $M/X$  noktalarındaki enine akustik (TA) modlarının würtzit /çinkoblend → tetragonal → kaya tuzu → monoklinik geçişi basınca bağlı kararsızlıklarını gösterirken tetragonal → kaya tuzu geçişi, fonon kararsızlığından oluşmadığını, ancak AgI için würtzite/ çinkoblend → tetragonal faz geçişlerinden enerjik kararsızlığın sorumlu olduğunu söylemişlerdir. Kaya tuzunun monoklinik faza dönüşümünün, X modundaki TA modunun yumuşatılmasıyla gerçekleştirildiğini tespit etmişlerdir. Elastik sabit hesaplamaları sonucuna göre, würtzite ve çinko blend elastik kararsızlıkların faz geçişini oluşturmamasına rağmen geçiş basıncını düşürmek için yumuşatıcı fononla birleştiğini sezyum klorür fazında ki AgI için basınca bağlı metalliğin önemli bir bant boşluğu örtüşmesi kanıtı gösterdiği tahmin edilmişlerdir. Bununla birlikte, AgI'nin sezyum klorür (CsCl) fazının, incelenen basınçlarda dinamik olarak dengesiz olduğu tahmin etmektedirler.

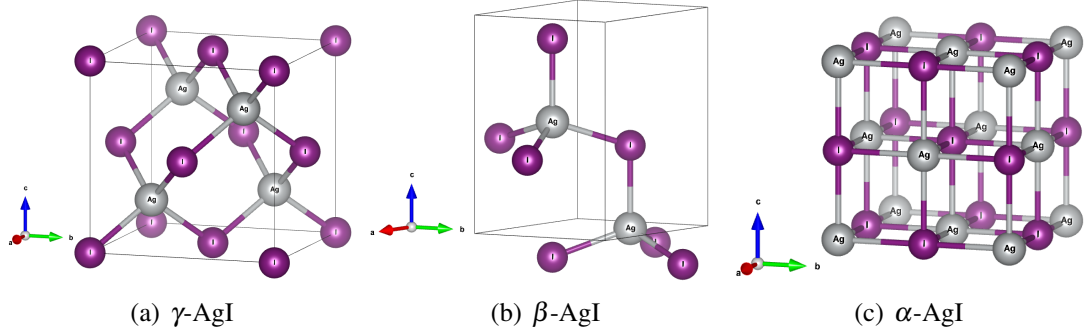
## 5. HESAPLAMALAR VE AYRINTILARI

Bu çalışmada Yoğunluk Fonksiyonel Kuramına (YFK) dayalı Vienna ab-initio simülasyon paketi (VASP) kullanılarak AgI bileşiğinin üç fazının taban durumuna ait bazı yapısal ve elektronik özellikleri içeren ilk prensip hesaplamaları gerçekleştirilmiştir (Hohenberg ve Kohn 1964, Kohn ve Sham 1965, Perdew ve Levy 1983, Kresse ve Furthmüller 1996).

Hesaplamalar sırasında taban seti olarak düzlem dalgalar temel alınmış, çekirdek ile valans elektroları arasındaki etkileşimler için PAW (Joubert 1999) türü sanal potansiyeller kullanılarak değiş tokuş bağıntı potansiyeli için GGY-PBE seçilmiştir (Perdew ve ark. 1996). PAW setlerinde Ag atomu için valans elektronları olarak 4d, 5s elektronları ve I atomu için 4d, 5s ve 5p elektronları alınmıştır. Geometrik optimizasyon için atom üzerindeki kuvvetlerin yakınsama değeri  $10^{-4}$  (eV/Å) olarak kullanılmıştır. Toplam enerji ve optimizasyon hesaplarında ise enerji kesim değeri 600 eV olarak belirlenmiş, Brillouin bölgesi çinko blend fazı için  $8 \times 8 \times 8$ , würtzite fazı için  $8 \times 8 \times 4$  ve kaya tuzu fazı için  $11 \times 11 \times 11$  'lik  $\Gamma$  merkezli Monkhorst-Pack  $k$ -noktaları ile simüle edilmiştir. Taşınım katsayılarının belirlenmesinde ise çinko blend ve kaya tuzu fazı için  $21 \times 21 \times 21$ , würtzite fazı için  $21 \times 21 \times 13$  'lik daha sıkı  $k$ -ızgaraları kullanılmıştır. Spin-yörünge etkileşiminin ağır elementlerde kayda değer bir etkisinin olabileceği görüşü ile spin yörünge etkisi katılarak da hesaplamalar yapılmış ve spin yörünge etkisi katılmayan hesaplamalarla karşılaştırılmıştır. Fonon hesaplamalarında PHONOPY (Togo ve ark. 2008) kodu kullanılarak, çinko-blend fazı için  $2 \times 2 \times 2$ , würtzite fazı için  $4 \times 4 \times 2$  ve kaya-tuzu fazı için  $3 \times 3 \times 3$ 'lük süper hücreler kullanılarak fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunlukları elde edilmiştir. Seebeck katsayısı ( $S$ , elektronik zamanına bağlı elektriksel iletkenlik ( $\sigma/\tau$ )) ve elektronik termal iletkenlik ( $\kappa_e/\tau$ ) gibi nicelikler sabit gevşeme zamanı yaklaşımı altında BoltzTrap2 (Madsen ve ark. 2018) kodu kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalardan yola çıkılarak belirlenen gevşeme zamanı  $\tau$  ve termal iletkenliği  $\kappa$  hesaba katılarak AgI'nin her üç fazı için yaklaşık bir ZT değeri belirlenmiştir.

## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 6.1 Kristal Yapıları



Şekil 6.1 : AgI'nin  $\gamma$ ,  $\beta$  ve  $\alpha$  fazları için kristal yapıları

AgI'nin çinkoblend, würtzite ve kaya-tuzu fazlarına ait kristal yapıların görselleri Şekil 6.1'de, uzay grup numaraları ile örgü tipleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Farklı fazlardaki AgI kristal yapıları

AgI fazları	Uzay grubu-numarası	Örgü tipi
$\gamma$ : Çinkoblend	$F\bar{4}3m$ - 216	yüzey merkezli kübik
$\beta$ : würtzite	$P6_3mc$ -186	hegzagonal
$\alpha$ : kaya-tuzu	$Fm\bar{3}m$ -225	yüzey merkezli kübik

AgI'nin çinkoblend fazı 216 numaralı  $F\bar{4}3m$  uzay grubunda yüzey merkezli kübik yapıdadır. İlkel hücrelerinde 2 atom bulunmaktadır. Çinkoblend fazının kristal yapısına ait ilkel hücre vektörleri Çizelge 6.2'de Wyckoff konumları Çizelge 6.3'de, indirgenmiş koordinatlarda ve kartezyen koordinatlarda taban vektörleri ise Çizelge 6.4'de verilmiştir.

AgI'nin würtzite fazı 186 numaralı  $P6_3mc$  uzay grubunda hegzagonal yapıdadır. İlkel hücrelerinde 4 atom bulunmaktadır. Würtzite fazının kristal yapısına ait birim hücre vektörleri Çizelge 6.5'de Wyckoff konumları Çizelge 6.6'de, indirgenmiş koordinatlarda ve kartezyen koordinatlarda taban vektörleri ise Çizelge 6.7'de verilmiştir.

**Çizelge 6.2 :**  $\gamma$ - AgI (çinkoblend) ilkel hücre vektörleri

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

**Çizelge 6.3 :**  $\gamma$ -AgI (çinkoblend) Wyckoff Konumları

Atom	Vektör Konumu	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$\hat{z}$
Ag	4a	0	0	0
I	4d	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$

**Çizelge 6.4 :**  $\gamma$ -AgI (çinkoblend) indirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ) ve kartezyen koordinatlarda taban vektörleri ( $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ )

Atom	Vektör	İndirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri			Kartezyen koordinatlarda taban vektörleri		
		$\vec{a}_1$	$\vec{a}_2$	$\vec{a}_3$	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$\hat{z}$
Ag	$\vec{r}_1$	0	0	0	0	0	0
I	$\vec{r}_2$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3a}{4}$	$\frac{3a}{4}$	$\frac{3a}{4}$

**Çizelge 6.5 :**  $\beta$ - AgI (würtzite) ilkel hücre vektörleri

Vektör	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$\hat{z}$
$\vec{a}_1$	$\frac{a}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}a}{2}$	0
$\vec{a}_2$	$\frac{a}{2}$	$\frac{\sqrt{3}a}{2}$	0
$\vec{a}_3$	0	0	$c$

**Çizelge 6.6 :**  $\beta$ -AgI (würtzite) Wyckoff Konumları(u iç parametredir)

Atom	Vektör Konumu	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$\hat{z}$
Ag	2b	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0
Ag	2b	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$
I	2b	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$u$
I	2b	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$(\frac{1}{2} + u)$

AgI'nın kaya-tuzu fazı 225 numaralı  $Fm\bar{3}m$  uzay grubunda yüzey merkezli kübik yapıdadır. ilkel hücresinde 2 atom bulunmaktadır. Kaya-tuzu fazının kristal yapısına ait ilkel hücre vektörleri Çizelge 6.8'de Wyckoff konumları Çizelge 6.9'de,

**Çizelge 6.7 :**  $\beta$ -AgI (würtzite) indirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ) ve kartezyen koordinatlarda taban vektörleri ( $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ )

Atom	Vektör	İndirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri			Kartezyen koordinatlarda taban vektörleri		
		$\vec{a}_1$	$\vec{a}_2$	$\vec{a}_3$	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$\hat{z}$
Ag	$\vec{r}_1$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2\sqrt{3}}$	0
Ag	$\vec{r}_2$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{a}{2}$	$-\frac{a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{c}{2}$
I	$\vec{r}_3$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$u$	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2\sqrt{3}}$	$uc$
I	$\vec{r}_4$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$(\frac{1}{2} + u)$	$\frac{a}{2}$	$-\frac{a}{2\sqrt{3}}$	$(\frac{1}{2} + u)c$

indirgenmiş koordinatlarda ve kartezyen koordinatlarda taban vektörleri ise Çizelge 6.10'de verilmiştir.

**Çizelge 6.8 :**  $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) ilkel hücre vektörleri

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

**Çizelge 6.9 :**  $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) Wyckoff Konumları

Atom	Vektör Konumu	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$\hat{z}$
Ag	4a	0	0	0
I	4b	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

**Çizelge 6.10 :**  $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) indirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ) ve kartezyen koordinatlarda taban vektörleri ( $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ )

Atom	Vektör	İndirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri			Kartezyen koordinatlarda taban vektörleri		
		$\vec{a}_1$	$\vec{a}_2$	$\vec{a}_3$	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$\hat{z}$
Ag	$\vec{r}_1$	0	0	0	0	0	0
I	$\vec{r}_2$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$

AgI'nın çinkoblend, würtzite ve kaya-tuzu fazlarının denge örgü parametreleri spin orbit etkileşimi(SOE) var ve spin orbit etkileşimi(SOE) yok iken ki durumlar için

**Çizelge 6.11** : AgI için hesaplanan örgü parametrelerinin diğer teorik hesaplamalar ve deneysel veriler ile karşılaştırılması

		örgü sabiti (Å)	
$\gamma$ -AgI		Bu çalışma(SOE yok)	a= 6.641
		Bu çalışma (SOE var)	a=6.623
		Diğer hesaplama	a=6.61(Palomino-Rojas ve ark. 2008)
		Deney	a=6.50(Hull ve Keen 1999)
$\beta$ -AgI		Bu çalışma(SOE yok)	a=4.689 , c= 7.646
		Bu çalışma (SOE var)	a=4.682 ,c=7.655
		Diğer hesaplama	a=4.69 ,c=7.644(Palomino-Rojas ve ark. 2008)
		Deney	a=4.60 ,c=7.52(Hull ve Keen 1999)
$\alpha$ -AgI	P=0	Bu çalışma(SOE yok)	a=6.154
		Bu çalışma (SOE var)	a=6.154
		Diğer hesaplama	a=6.16(Palomino-Rojas ve ark. 2008)
	P=2 GPa	Bu çalışma(SOE yok)	a=6.051
		Bu çalışma (SOE var)	
	P=10 GPa	Deney (P=1,5GPa)	a=6.0339(Hull ve Keen 1999)
		Bu çalışma(SOE yok)	a=5.80
		Bu çalışma (SOE var)	
		Deney (P=11,1GPa)	a=5.732(Hull ve Keen 1999)

hesaplanmış sonuçlar, deneysel değerler ve literatür karşılaştırması ile birlikte Çizelge 6.11’de verilmiştir. SOE var ve SOE yok iken elde edilmiş denge örgü parametreleri tüm fazlar için birbirine oldukça yakın çıkmıştır. Yapılan hesaplamalar deneysel veriler ile karşılaştırıldığında, çinkoblend fazı için  $a$  örgü sabiti % 2,16 lık fark ile, würtzite fazı için  $a$  örgü sabiti % 1,93 fark ile ve  $c$  örgü sabiti % 1,67 fark ile kaya-tuzu fazı için  $a$  örgü sabiti % 0,97 fark ile daha yüksek bulunmuştur. Hesaplama sonuçlarının deneysel verilerle (Hull ve Keen 1999) ve teorik hesaplamalarla (Palomino-Rojas ve ark. 2008) büyük oranda örtüştüğü görülmektedir. Spin orbit etkileşiminin örgü parametresine etkisi çok az olduğu için kaya-tuzu fazının basınç altında olduğu durumları için spin orbit etkileşimi var olduğu durumlarda örgü sabiti hesabı tekrar yapılmamıştır.

Hacim modülü malzemenin dış basınca karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür ve  $B_0$  ile sembolize edilir. AgI’nin çinkoblend, würtzite ve kaya-tuzu fazları için hesaplanan Birch-Murnaghan durum denklemi(Hebbache ve Zemzemi 2004) kullanılarak hesaplanan hacim modülü için ve  $B'$  ile sembolize edilen hacim modülünün basınca göre türevi için yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler ile literatürdeki teorik hesaplama verileri (Li ve ark. 2008) ve deneysel veriler (Hanson ve ark. 1975) Çizelge 6.12’da sunulmuştur.

**Çizelge 6.12** : AgI için hesaplanan hacim modülleri ( $B_0$ ) ve hacim modülünün basınç türevlerinin ( $B'$ ) diğer teorik hesaplamalar ve deneysel veriler ile karşılaştırılması

		$B_0$ (GPa)	$B'$
$\gamma$ -AgI	Bu çalışma (GGA)	25.88	5.24
	Diğer hesaplama (GGA)	25(Li ve ark. 2008)	5.09(Li ve ark. 2008)
	Diğer hesaplama (LDA)	40.4(Nunes ve ark. 1998)	5.2(Nunes ve ark. 1998)
	Deney	24(Hanson ve ark. 1975)	8.5(Vaidya ve Kennedy 1971)
$\beta$ -AgI	Bu çalışma (GGA)	24.89	5.05
	Diğer hesaplama (GGA)	23(Li ve ark. 2008)	4.76(Li ve ark. 2008)
	Diğer hesaplama (LDA)	40.5(Nunes ve ark. 1998)	4.9(Nunes ve ark. 1998)
	Deney	24(Hanson ve ark. 1975)	8.5(Vaidya ve Kennedy 1971)
$\alpha$ -AgI	Bu çalışma (GGA)	34.51	5.41
	Diğer hesaplama (GGA)	32(Li ve ark. 2008)	5.50(Li ve ark. 2008)
	Diğer hesaplama (LDA)	56.34(Palomino-Rojas ve ark. 2008)	
	Deney	43(Hull ve Keen 1999)	4 (sabit alınmış)

Yaptığımız hesaplamalar diğer deneysel veriler ile karşılaştırıldığında hacim modülünde çinkoblend fazı için % 7,83 fark, würtzite fazı için %3,7 fark bulunmuştur. Kaya- tuzu fazı için diğer teorik veri ile karşılaştırıldığında % 0,55 fark olduğu görülmüştür. Hacim modülünün basınca karşı türevinde elde edilen sonuçlar deneysel veriler ile karşılaştırıldığında ise çinkoblend fazı için % 38,3 fark, würtzite fazı için % 40,6 fark bulunmuştur. Kaya-tuzu fazı için diğer teorik hesaplama ile karşılaştırıldığında % 1,6 fark olduğu görülmüştür. Söz konusu farklar literatürdeki benzer hesaplamalar ile uyumludur.

## 6.2 Elektronik Bant Yapıları

Bant aralığı, katı içinde hiçbir elektron durumunun bulunamayacağı, iletim bandının alt kısmı ile valans bandın üst kısmı arasındaki enerji farkını belirtir. Bant aralığı doğrudan ya da dolaylı olabilir. Hesaplamalarda AgI'nın çinkoblend ve kaya-tuzu fazı için Brillouin bölgesinde  $\Gamma$  X W K  $\Gamma$  L U W L K | U X, würtzite fazı için  $\Gamma$  M K  $\Gamma$  A L H A | L M | K H güzergahı seçilmiştir. Şekil 6.2(a), 6.2(b), 6.2(c), 6.2(d) ve 6.2(e)'de AgI'nın üç fazı için bant yapıları gösterilmiştir. Çizimler SOE var iken ve SOE yok iken ki durumları içermektedir. Çinkoblend fazı için hesaplanan doğrudan bant aralığı SOE yok iken 1,3459 eV, SOE var iken 1,1183 eV literatürdeki 1,4 eV (Victoria 1997) sonucuya uyumlu, 2,82 eV (Ves ve ark. 1981) deneysel sonucundan düşüktür. Würtzite fazı için hesaplanan doğrudan bant aralığı SOE yok iken 1,37 eV, SOE var iken 1,1438 eV literatürdeki 1,5 eV (Victoria 1997) sonucuya uyumlu,

2,8 eV (Ves ve ark. 1981) deneysel sonucundan düşüktür. Kaya-tuzu fazı  $P=0$  GPa için ve ayrıca  $P=2$  GPa ve  $P=10$  GPa basınçta da olmak üzere toplam üç durum için bant yapısı Şekil 6.2(c), 6.2(d) ve 6.2(e)'de verilmiştir. Basınç uygulanarak örgü sabiti küçültülmüş yani hacimde küçülme oluşturulmuştur. Kaya-tuzu dolaylı bant yapısına sahiptir ve basınç uygulandığında bant aralığının basınç olmayan duruma göre basınçla ters orantılı olarak azaldığı görülmüştür. Sıfır basınçta SOE yok iken 0,721 eV, SOE var iken 0,48 eV literatürdeki 1,2 eV (Victoria 1997) sonucuyla uyumlu, 2,26 eV (Ves ve ark. 1981) deneysel sonucundan düşüktür. Yüksek basınçlar için bant aralığı SOE yok iken ki duruma göre SOE var durumunda daha düşük ( $P=2$  GPa'da 0,584 eV ( $SOE_{yok}$ ), 0,345 eV ( $SOE_{var}$ ),  $P=10$  GPa'da 0,210 eV ( $SOE_{yok}$ ), 0,007 eV ( $SOE_{var}$ )) bulunmuştur. Bant aralığı kabaca örgü parametresi ile doğru orantılı olarak değişir. Basınç altında bant aralığının düşmesi, evrensel bir davranış olmamakla birlikte küçülen örgü parametresine bağlı olarak küçülen iyonlar arası mesafe ve bunun elektron-deşik potansiyelinde meydana getirdiği değişime bağlı olarak düşer.

**Çizelge 6.13** : AgI için hesaplanan bant aralıklarının diğer teorik hesaplamalar ve deneysel veriler ile karşılaştırılması

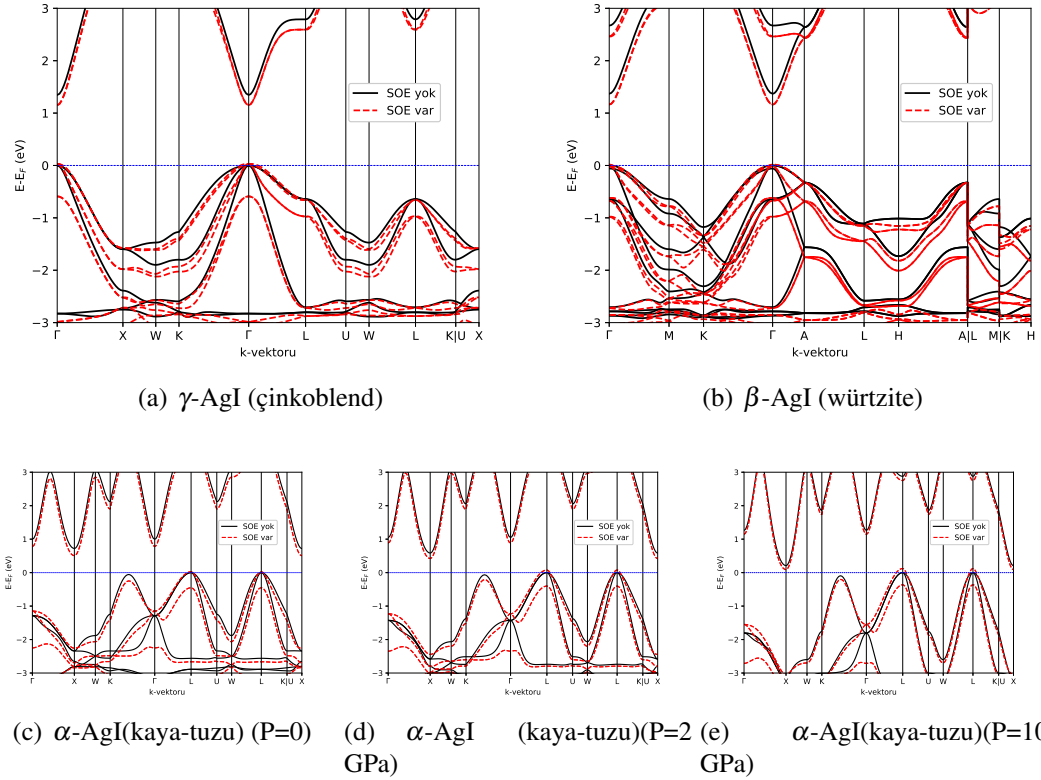
			band aralığı (eV)
$\gamma$ -AgI		Bu çalışma(SOE yok) (GGA)	1,3459
		Bu çalışma (SOE var)(GGA)	1,1183
		Diğer hesaplama (LDA)	1,4(Victoria 1997)
		Deney	2,82(Ves ve ark. 1981)
$\beta$ -AgI		Bu çalışma(SOE yok)(GGA)	1,37
		Bu çalışma (SOE var)(GGA)	1,1438
		Diğer hesaplama (LDA)	1,5(Victoria 1997)
		Deney	2,8(Ves ve ark. 1981)
$\alpha$ -AgI	$P=0$	Bu çalışma(SOE yok)	0,721
		Bu çalışma (SOE var)(GGA)	0,480
		Diğer hesaplama (LDA)	1,2(Victoria 1997)
		Deney	2,26(Ves ve ark. 1981)
	$P=2$ GPa	Bu çalışma(SOE yok)(GGA)	0,584
		Bu çalışma (SOE var)(GGA)	0,345
	$P=10$ GPa	Bu çalışma(SOE yok)(GGA)	0,210
		Bu çalışma (SOE var)(GGA)	0,007

YFT'nin bant aralığını deneysel değerlerden daha düşük hesapladığı literatürde sıkça vurgulanmıştır. Bant aralığı probleminin temel nedeni YFT hesaplarında kullanılan yaklaşık Kohn–Sham potansiyeli olduğu ve bu durumun değiş-tokuş potansiyeline hibrid fonksiyonellerin (Hummer ve ark. 2007) kullanılmasıyla ya da



tam doğru değiş-tokuş formülasyonla (Görling ve ark. 1999) giderileceği belirtilmiştir. Ancak bu durumun Kohn-Sham potansiyelinin tam doğrulukla hesaplandığı durumda bile değişmeyebileceği ve bunun nedeninin ise tam değiş-tokuş korelasyon enerjisinin türevsel süreksizliğinden kaynaklandığı ifade edilmiştir.

Bir malzemenin termoelektrik performansının maksimum valans bant (MVB) yakınındaki elektronik yapıya büyük ölçüde bağımlılığı bilinmektedir. Malzemenin Seebeck katsayısı, enerji bantının  $k$  dalga vektörü ile değişimi yani elektronun grup hızına ve elektronun etkin kütlesi ile ters orantılı olarak bağlı olduğu bilinmektedir.  $\Gamma$  noktası civarında çinkoblend ve würtzite fazları görece yüksek grup hızına sahiptir. Dolayısı ile elektronun etkin kütleleri düşük beklenmektedir. Bu durum yüksek elektron hareketliliğine dolayısıyla yüksek elektrik iletkenliğine işaret etmektedir.

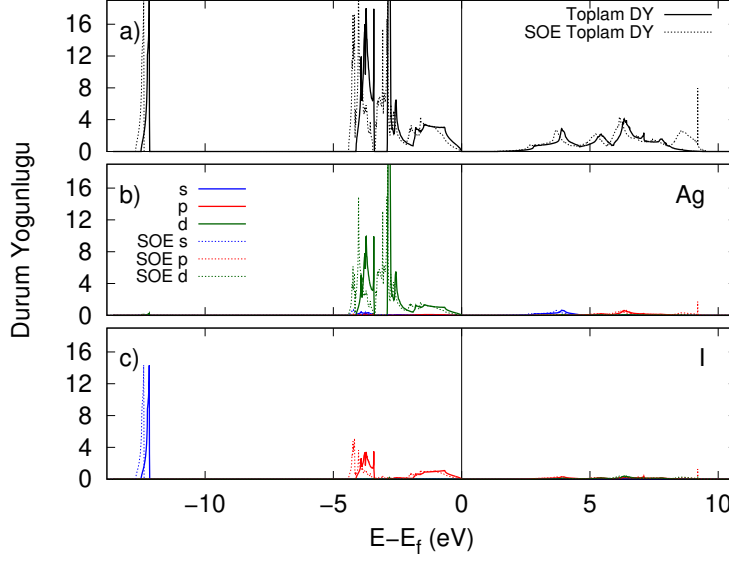


**Şekil 6.2 :** Elektronik bant yapısı grafikleri

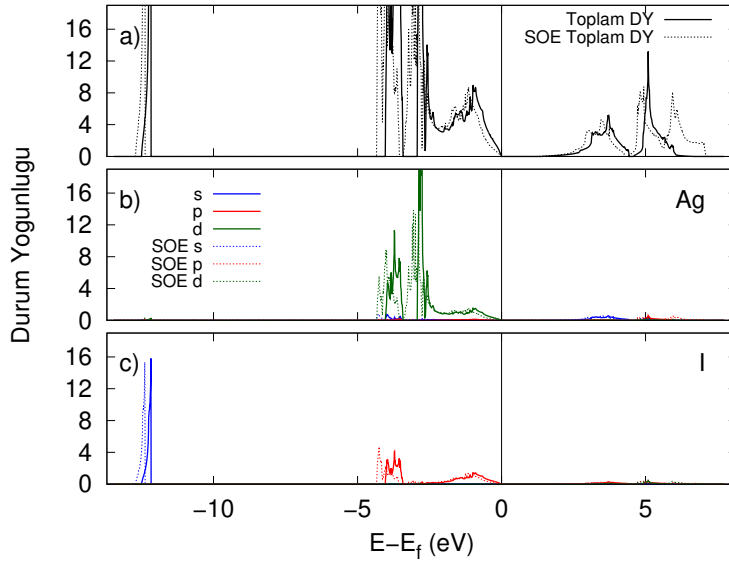
Spin orbit etkileşmesi çinkoblend, würtzite ve sıfır basınç altındaki kaya-tuzu fazlarında L-noktasındaki valans bantlarını değiştirmezken iletkenlik bantlarını düşürerek bant aralığını düşürür. Ancak basınç altındaki kaya-tuzu fazlarında SOE hem L-noktasındaki valans bantlarını yükseltmekte hemde iletkenlik bantlarını düşürerek bant aralığının daha hızlıca düşmesine neden olmaktadır. Buradan basınçın

(örgü parametresindeki küçülmenin) elektron-deşik potansiyeline yaptığı değişimin yanı sıra spin orbit etkileşim potansiyeline de katkı yaptığı sonucu çıkarılabilir.

### 6.3 Toplam ve Kısmi Durum Yoğunlukları



(a)  $\gamma$ -AgI (çinkoblend)



(b)  $\beta$ -AgI (würtzite)

**Şekil 6.3** :  $\gamma$ -AgI ve  $\beta$ -AgI için toplam ve kısmi durum yoğunlukları

Durum yoğunluğu enerji grafiği valans bant ve iletkenlik bandı olmak üzere iki ayrı bölgeye bölünür. Mutlak sıcaklıkta (0 K) valans bant işgal edilen tüm elektronik durumlar toplamı iken iletkenlik bandındaki durumlar işgal edilmez. Valans bant ve

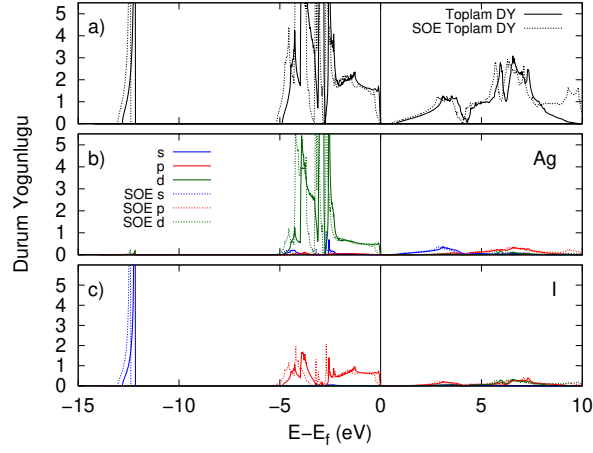
iletkenlik bandını ayıran enerji bölgesinde hiçbir elektronik durum bulunmaz ve buna yasak bant aralığı denir. Yalıtkanlar için bu bölge yaklaşık 3 eV'dan daha geniştir ve geniş bant aralığı olarak adlandırılır. Yarı iletkenler için yasak bant aralığı yaklaşık 3 eV'dan daha küçüktür ve dar bant aralığı olarak adlandırılır. Yarı iletkenlerde bant aralıklarının özellikleri, uygulamalardaki kullanılabilirliğini kontrol etmek için önemlidir.

Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'de tüm fazlar için toplam durum yoğunlukları verilmiştir. Şekillerde yatay eksen eV cinsinden enerji, dikey eksen ise birim hücre başına durumların sayısına karşılık gelmektedir.

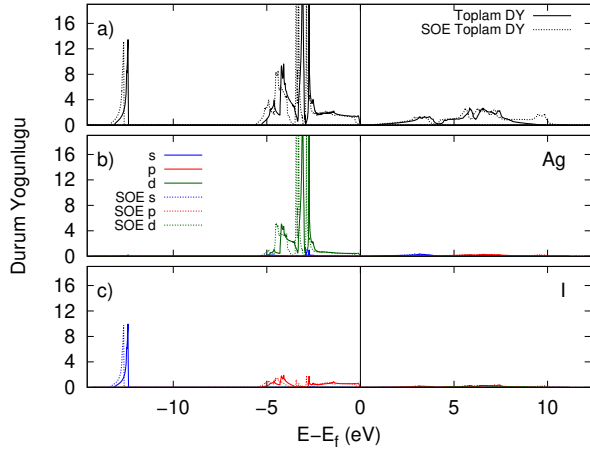
AgI'nın çinkoblend fazı için Şekil 6.3(a)'deki toplam durum yoğunluğu enerji grafiği incelendiğinde I'nın *s*-orbitlerinin -10 eV'den daha düşük bölgede olduğu I'nın *p*-orbitleri ile Ag'nin *d*-orbitlerinin -5 eV ile Fermi seviyesi arasında bulunduğu Ag'nin *s* ve *p*-orbitleri ile I'nın *p* ile *d*-orbitlerinin 2 eV - 7 eV aralığında olduğu görülür. SOE var olan durumlarda valans bant bölgesinde Ag-*d* ile I-*p* orbit durum yoğunluklarını az miktarda düşürdüğü (negatif tarafa kaydırması) iletkenlik bandında ise Ag-*s,d* ve I-*p,d* durum yoğunluklarını enerji aralığını değiştirmeden az miktarda yükselttiği görülür.

AgI'nın würtzite fazı için Şekil 6.3(b)'deki toplam durum yoğunluğu enerji grafiği incelendiğinde çinkoblend fazına çok benzer yapıda olduğu I'nın *s*-orbitlerinin -10 eV'den daha düşük bölgede olduğu, I'nın *p*-orbitleri ile Ag'nin *d*-orbitlerinin -5 eV ile Fermi seviyesi arasında bulunduğu Ag'nin *s* ve *p*-orbitleri ile I'nın *p* ile *d*-orbitlerinin iletkenlik bandında 2 eV - 7 eV aralığında olduğu görülür. SOE var olan durumlarda valans bant bölgesinde Ag-*d* ile I-*p* orbit durum yoğunluklarını az miktarda düşürdüğü (negatif tarafa kaydırması) iletkenlik bandında ise Ag-*s,d* ve I-*p,d* durum yoğunluklarını enerji aralığını değiştirmeden az miktarda yükselttiği görülür.

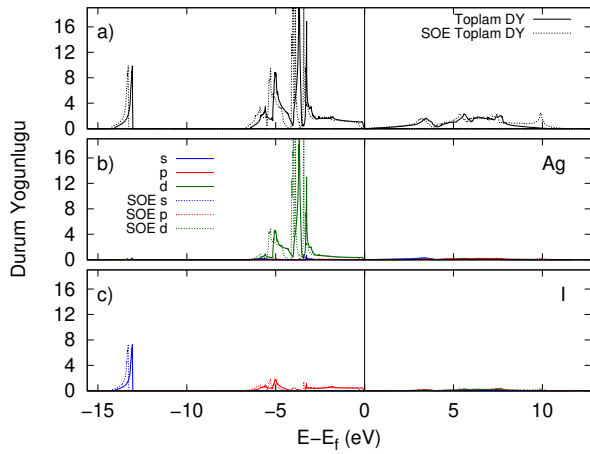
AgI'nın kaya-tuzu fazı incelendiğinde; sıfır basınç durumu  $P=0$  GPa için Şekil 6.4(a) incelendiğinde Ag-*s,d* ve I-*p* orbitleri valans bantta -5 eV ile Fermi seviyesi arasında iken I-*s* orbitleri -10 eV'den küçük bölgede lokalize olduğu görülür. İletkenlik bandında Ag-*s,p* orbitleri ve I-*p-d* orbitleri 2 eV - 9 eV aralığında yayılmıştır. SOE etkisi valans ve iletkenlik bölgesinde çok az etki yaptığı görülmektedir. Basıncın  $P=2$  GPa olduğu durumda Şekil 6.4(b) incelendiğinde Ag-*s* ve I-*p* orbitleri iletkenlik



(a)  $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) (P=0)



(b)  $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu)(P=2 GPa)



(c)  $\alpha$ -AgI(kaya-tuzu) (P=10 GPa)

**Şekil 6.4** :  $\alpha$ -AgI için toplam ve kısmi durum yoğunlukları

bandında Fermi seviyesine çok yaklaşarak 0-10 eV aralığına genişleyerek band aralığını küçülmüştür. Diğer özellikleri  $P=0$  GPa durumuyla benzerdir. Basıncın

$P=10$  GPa olduğu durumda ise Şekil 6.4(c)'de özellikle  $I-p,d$  orbitleri iletkenlik bandında yükselmiş, Ag- $s$  orbiti  $P=2$  GPa'da olduğu dağılıma benzer kalmıştır. Yani yüksek basınç  $I-p,d$  orbitlerini iletkenlik bandında yoğunluklarını artırarak ve Fermi seviyesine çok yaklaşarak 0-10 eV aralığına genişlemiş ve band aralığını daha da küçültmüştür. Diğer özellikleri  $P=0, P=2$  GPa durumuyla benzerdir.

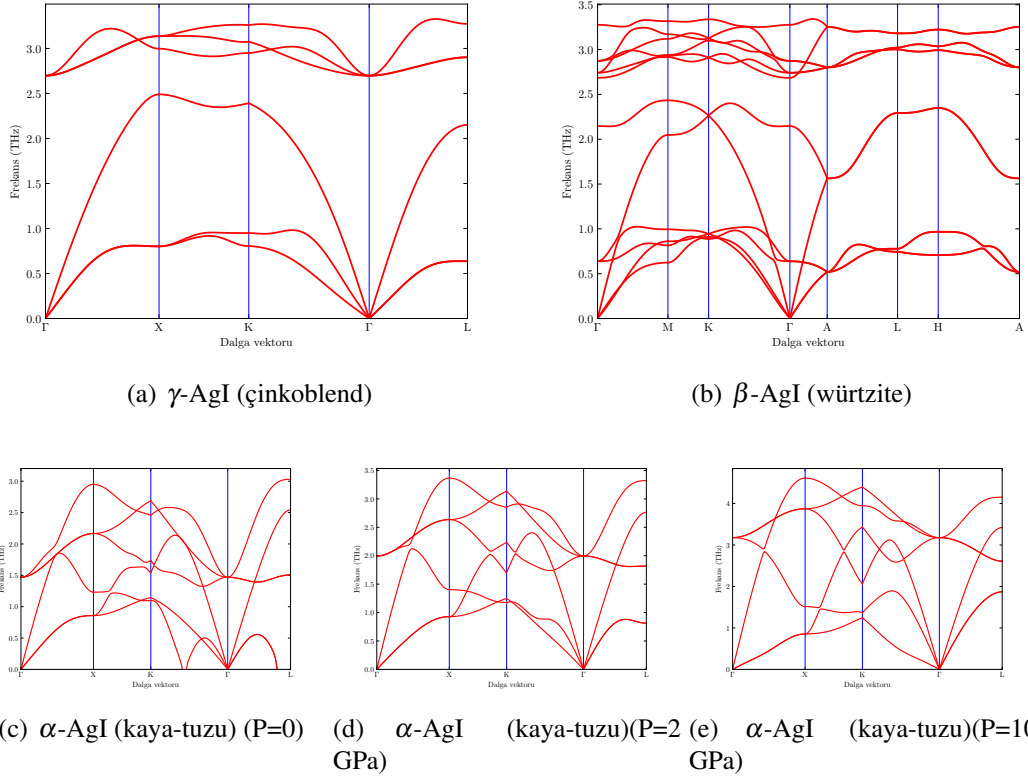
#### 6.4 Fonon Dağılım Eğrileri

AgI'nın fonon frekanslarının dalga vektörü ile değişimi çinkoblend ve würtzite fazları için sırasıyla Şekil 6.5(a) ve Şekil6.5(b)'de verilmiştir. Kaya-tuzu fazının ise basınç yok iken ve basınç uygulandığında elde edilen fonon dağılımının dalga vektörü ile değişim grafiği Şekil 6.5(c) ve 6.5(d) ile 6.5(e)'de verilmiştir. Çinkoblend fazının ilkel hücresinde 2 atom vardır ve 3 akustik, 3 optik olmak üzere 6 dala sahiptir. Hesaplamalarımıza göre negatif fonon frekansı olmadığı için dinamik olarak kararlı fazdadır. Optik fononlar 2.5 THz'nin üstünde akustik fononlar ise 2.5 THz'nin altındadır.  $\Gamma$  noktasından uzaklaştıkça akustik dallar optik dallara yaklaşmakta ancak kesişme olmamaktadır.

Würtzite fazının ilkel hücresinde 4 atom bulunduğu için 12 fonon dalı bulunur. Bunların 3'ü akustik dal 9'u optik daldır. Bu fazda da negatif fonon frekansı olmadığı için dinamik olarak kararlı bir faz söz konusudur. Bir kısım yüksek optik fononlar 2,5 THz'nin üstünde iken alçak frekanslı optik fononlar 0,5 THz - 1,0 THz arasında, akustik fononlar ise 2,5 THz'nin altındadır.  $\Gamma$  noktasından uzaklaştıkça akustik dallar düşük frekanslı optik modlarla birleşmektedir. Düşük optik modlar ile yüksek optik modlar arasında 2,5 THz civarında bir fonon bant aralığı bulunmaktadır.

Kaya-tuzu fazının ilkel hücresinde 2 atom vardır ve 3 akustik, 3 optik olmak üzere 6 dala sahiptir. Basınç  $P=0$  GPa durumunda fonon modları negatif frekansa sahiptir. basınç olmayan durumda dinamik olarak kararsız yapıdadır ve basınç uygulanan diğer iki durumda ( $P=2$  GPa,  $P=10$  GPa) ise negatif fonon frekansları ortadan kalkmıştır ve dinamik olarak kararlı yapıya geçmiştir. Kararlı durumlarda akustik ve optik fonon dalları arasında boşluk yoktur. Çünkü optik ve akustik fonon dalları arasında üst üste binme vardır. Simetriden dolayı fonon modlarının sayısı  $\Gamma-X$  ve  $\Gamma-L$  temel simetri yönleri boyunca dejenerelik söz konusudur. Şekil6.5(e)'de de görüldüğü üzere  $\Gamma-K$  yolundaki en düşük akustik modda yumuşama söz konusudur.

Bu yumuşama faz geçişini işaret etmekte olup Hull ve Keen (1999) çalışmasında da 11.3 GPa basınçta kaya-tuzu fazından KOH fazına geçiş olduğu öngörülmüştür.



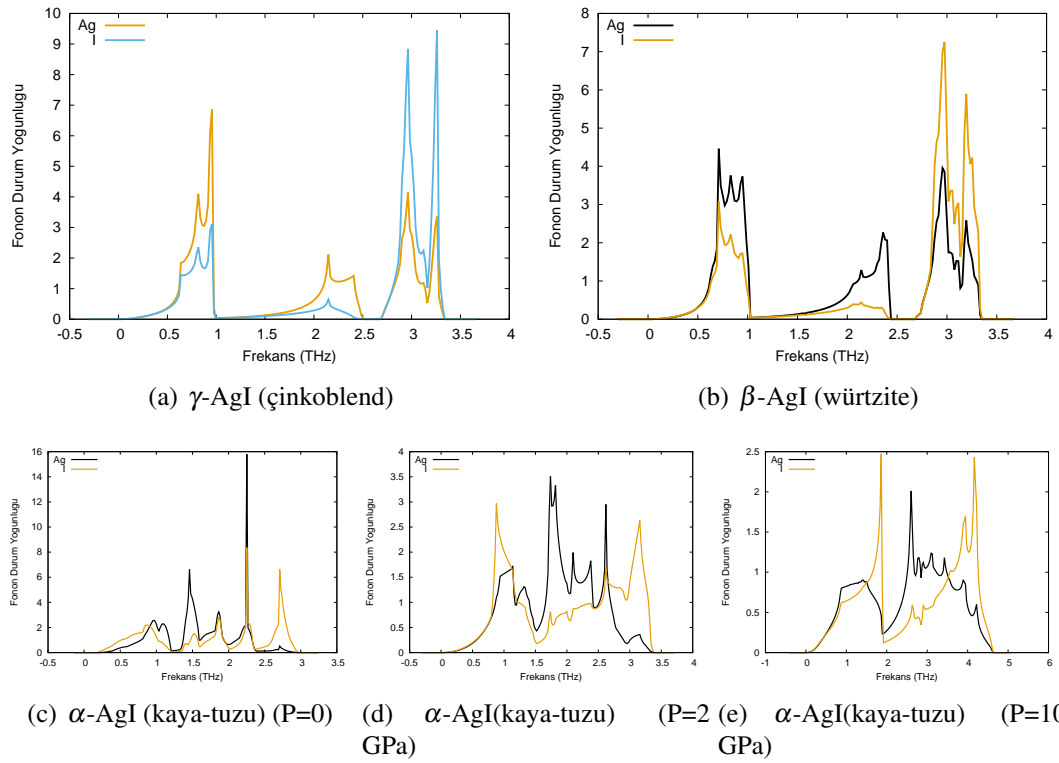
**Şekil 6.5** : Fonon dağılım eğrileri

## 6.5 Fonon Durum Yoğunlukları

AgI'nın çinkoblend ve würzite fazına ait fonon durum yoğunluklarının frekansa bağlı değişimi Şekil 6.6(a) ve Şekil 6.6(b)'de verilmiştir. Çinkoblend fazının toplam durum yoğunluğuna, 0,5 THz - 2,5 THz arasında Ag atomunun yaptığı katkı I atomundan daha fazla iken 2,5 THz - 3,5 THz arasında I atomunun yaptığı katkı Ag atomundan fazladır. Ag ve I atomunun kütleleri birbirine yakın olduğu için yaptıkları katkılar arasında çok büyük fark bulunmamaktadır.

AgI'nın würzite fazına ait fonon durum yoğunluklarının frekansa bağlı değişimi Şekil 6.6(b)'de verilmiştir. Würzite fazının toplam durum yoğunluğuna, 0,5 THz - 2,5 THz arasında Ag atomunun yaptığı katkı I atomundan daha fazla iken 2,5 THz - 3,5 THz arasında I atomunun yaptığı katkı Ag atomundan yaklaşık iki kat fazladır. Ag ve I atomunun kütleleri birbirine yakın olduğu için yaptıkları katkılar arasında çok büyük fark bulunmamaktadır.

Kaya-tuzu fazı için Şekil 6.6(c)'de basınç yok iken 0,2 THz - 0,8 THz arasında I atomunun yaptığı katkı Ag atomundan daha fazla iken 1 THz - 2,5 THz arasında Ag atomunun yaptığı katkı I atomundan fazla olduğu görülmektedir. Düşük frekanslarda ağır atomun katkısının fazla olması beklenen bir durumdur. Basınç uygulandığı durumlarda ise Şekil 6.6(d)'de görüldüğü gibi 0,5 THz - 1,5 THz Ag ve I atomunun katkısının hemen hemen eşittir.  $P=2$  GPa için 1,5 THz - 2,7 THz arasında Ag, 2,7 THz - 3,5 THz arasında I atomunun katkısı fazla olduğu görülür.  $P=10$  GPa basınç için Şekil 6.6(e)'de 1,7 THz - 3,5 THz arasında Ag, 3,5 THz - 4,5 THz arasında I atomunun katkısı fazla olduğu görülür.

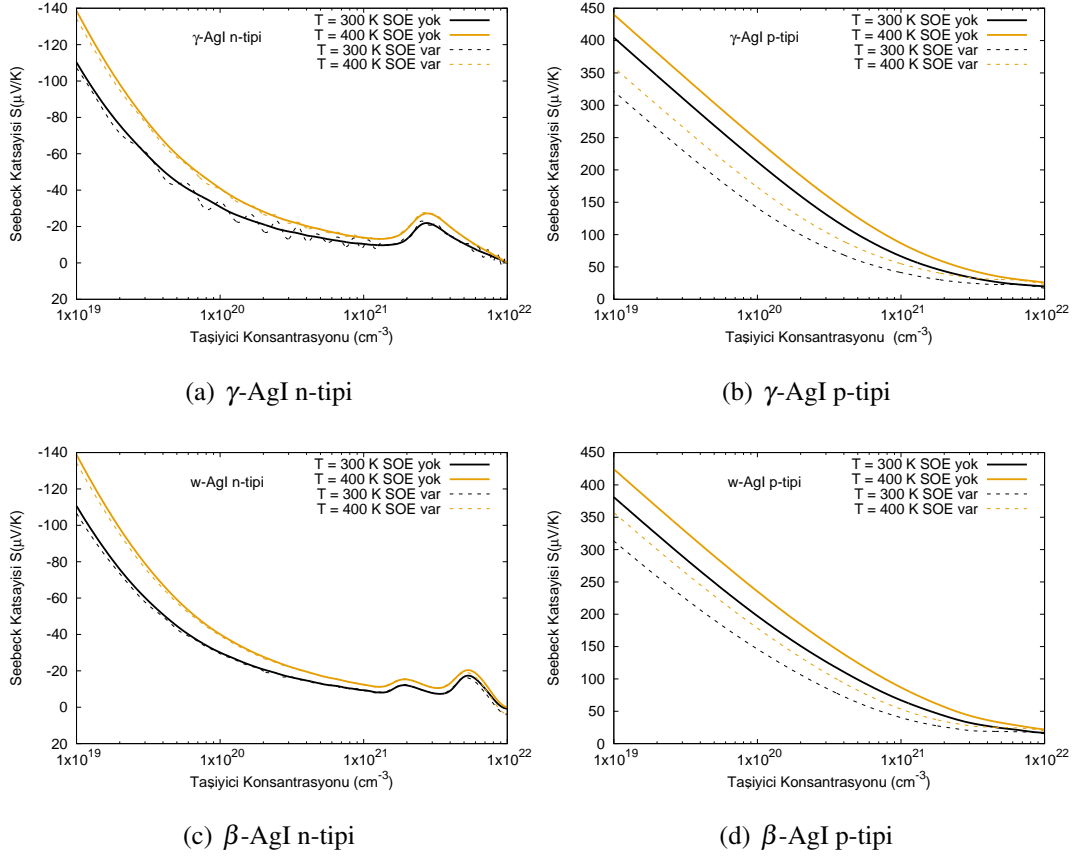


Şekil 6.6 : Fonon durum yoğunlukları

## 6.6 Termoelektrik Özellikler

AgI'nın çinkoblend ve würtzite fazlarının içinde kararlı olarak bulunduğu 300 K ile 400 K ve kaya-tuzu fazı için 500 K, 600 K, 700 K ve 800 K sıcaklıkta basınç yok iken, 2 GPa ve 10 GPa basınç altında Seebeck katsayısı, elektronik termal iletkenlik, güç faktörü ve ZT nicelikleri n-tipi ve p-tipi katkılama için incelendi.

### 6.6.1 Seebeck Katsayısı



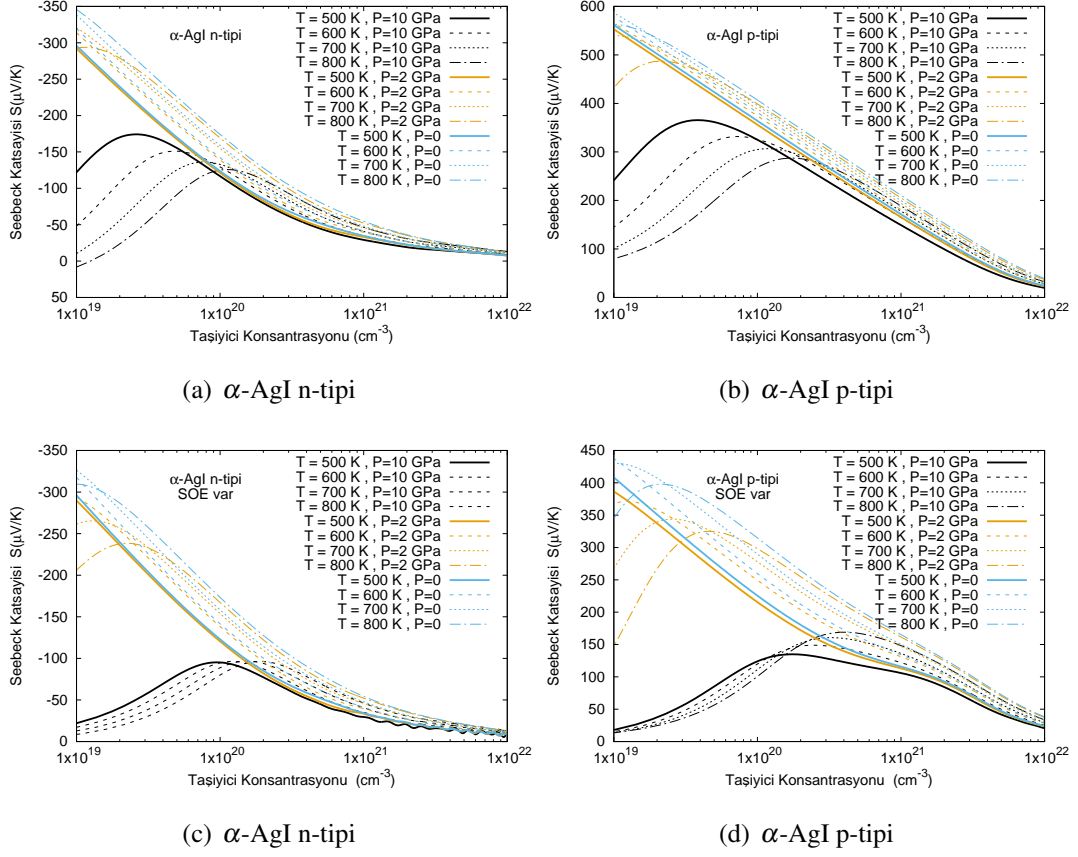
**Şekil 6.7 :**  $\gamma$ -AgI (çinkoblend) ve  $\beta$ -AgI (würtzite) fazlarında n-tipi ve p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşı Seebeck katsayısı grafiği

AgI'nin çinkoblend fazının 300 K ve 400 K sıcaklıkta n-tipi ve p-tipi katkılanması durumu için Seebeck katsayısının taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı grafiği Şekil 6.7(a) ve Şekil 6.7(b)'de verilmiştir. Her iki katkılama tipinde de Seebeck katsayısı, sıcaklık attıkça artmakta ve taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Seçilen taşıyıcı konsantrasyon aralığında Seebeck katsayısının en yüksek değerinin p-tipi katkılamada  $450 \mu\text{V/K}$ , n-tipi katkılamada  $-140 \mu\text{V/K}$  olduğu görülmektedir. Spin orbit etkisi n-tipi katkılamada Seebeck katsayısına pek bir etkide bulunmazken p-tipi katkılamada Seebeck katsayısını düşürmektedir.

AgI'nin würtzite fazının 300 K ve 400 K sıcaklıkta n-tipi ve p-tipi katkılanması halindeki durumu için Seebeck katsayısının taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı grafiği Şekil 6.7(c) ve Şekil 6.7(d)'de verilmiştir. Grafiklerde düz çizgiler SOE var iken, kesikli çizgiler ise SOE yok iken elde edilen değerleri göstermektedir. Çinkoblend fazındaki gibi her iki katkılama tipinde de Seebeck katsayısı sıcaklık attıkça artmakta ve taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Seçilen taşıyıcı konsantrasyon aralığında Seebeck katsayısının en yüksek değerinin p-tipi katkılamada  $430 \mu\text{V/K}$ ,



n-tipine göre ise  $-140 \mu V/K$  daha yüksek olduğu görülmektedir. Spin orbit etkisi n-tipi katkılamada Seebeck katsayısına pek bir etkide bulunmazken p-tipi katkılamada Seebeck katsayısını düşürmektedir. Bu fazdaki SOE katkısındaki düşüş würtzite fazına oranla daha düşüktür.



**Şekil 6.8 :**  $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) fazında n-tipi ve p-tipi katkılama için farklı basınç değerlerinde taşıyıcı konsantrasyonuna karşı Seebeck katsayısı grafiği

AgI'nın kaya-tuzu fazının 500 K, 600 K, 700 K ve 800 K sıcaklıkta ve farklı basınçlarda n-tipi ve p-tipi katkılaması halindeki durumu için Seebeck katsayısının taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı grafiği Şekil 6.8(a) ve 6.8(b)'de ve spin orbit etkileşmesi içerin durumlar Şekil 6.8(c) ve 6.8(d)'de verilmiştir. Spin orbit etkileşimi olmadığı durumlarda n-tipi en yüksek  $-350 \mu V/K$ 'den ve p-tipi  $600 \mu V/K$ 'den başlayarak taşıyıcı konsantrasyonu artışı ile düşmektedir. 10 GPa basınçta taşıyıcı konsantrasyonu  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  değerinin altına düştüğünde Seebeck katsayısı hızlı bir düşüş göstermektedir. Düşüş sıcaklık artışıyla daha da artmaktadır ve bu sırada seebeck katsayısını maksimum yapan konsantrasyon değeri sıcaklık arttıkça yüksek değere doğru kaymaktadır. 2 GPa basınç ve basınç olmayan durumda elde edilen değerlerde önemli bir fark bulunmamaktadır.

Spin orbit etkileşimi var olduğu durumlarda n-tipi en yüksek  $-350 \mu V/K$ 'den ve p-tipi  $450 \mu V/K$ 'den başlayarak (SOE olmayan duruma göre bir düşüş var) taşıyıcı konsantrasyonu artışı ile düşmektedir. Benzer şekilde 10 GPa basınçta taşıyıcı konsantrasyonu  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  değerinin altına düştüğünde Seebeck katsayısı hızlı bir düşüş göstermektedir. Bu düşüş SOE olmayan durumdan daha da düşük değerlere doğrudur. Düşüş sıcaklık artışıyla  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  değerinin altına daha da artmakta iken davranış  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  değerinin üstünde tersine dönmekte ve Seebeck katsayısı sıcaklıkla artış göstermektedir. 2 GPa basınç altındaki durumda da konsantrasyon  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  değerinin altına iken hem n-tipinde ancak özellikle p-tipinde Seebeck katsayısı düşmekte ve düşüş sıcaklıkla artmaktadır.

Özetlersek: Seebeck katsayıları karşılaştırıldığında her üç faz için p-tipi katkılama n-tipi katkılamaya göre daha yüksek değerlere sahiptir. Kaya-tuzunun p-tipi katkılaması 700 K sıcaklık için yaklaşık  $600 \mu V/K$  değerine, çinkoblend ve würtzite fazının p-tipi katkılaması için  $450 \mu V/K$  değerine yaklaştığı görülür. Taşıyıcı konsantrasyonunun artması ile hem n-tipi hem de p-tipi katkılama durumlarında Seebeck katsayısının azaldığı görülmektedir. Spin orbit etkileşmesinin var olduğu durumda p-tipi katkılamada Seebeck katsayısı düşerken n-tipi katkılamada fark oluşmadığı görülmüştür.

Yüksek sıcaklıklarda Seebeck katsayısının değeri artmaktadır. Genellikle termoelektrik malzemenin verimli olması için Seebeck katsayısı  $200 \mu V/K$ 'den büyük olmalıdır (Sun ve Singh 2016).

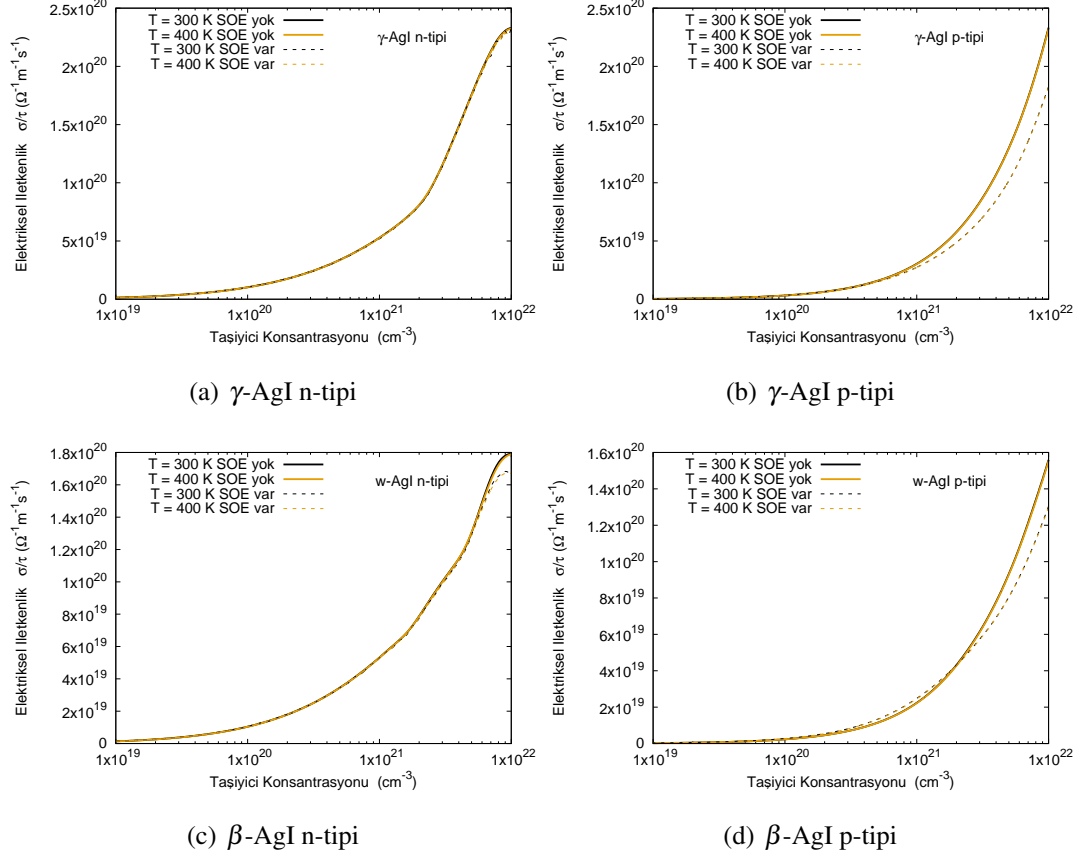
## 6.6.2 Elektriksel İletkenlik

AgI'nın çinkoblend ve würtzite fazları için 300 K ve 400 K sıcaklıklarda, kaya-tuzu fazı için 500 K, 600 K, 700 K ve 800 K sıcaklıklarda 0 GPa, 2 GPa, 10 GPa basınçlar için SOE var ve SOE yok durumlarında n-tipi ve p-tipi katkılama için elektriksel iletkenliklerin taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı değişimleri sabit gevşeme yaklaşımı altında incelenmiştir. Hem p-tipi hemde n-tipi katkılamada taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça elektriksel iletkenlik değeri artmaktadır.

Şekil 6.9(a)'de çinkoblend fazında n-tipi katkılamada 300 K ve 400 K sıcaklıklarda SOE var iken ve SOE yok iken sonuçlar aynı değerlerde çıkmıştır. Şekil

6.9(b)'de görüldüğü gibi p-tipi katkılamada ise SOE var iken elektriksel iletkenlik değeri düşmüştür.

Şekil 6.9(c) ve Şekil 6.9(d)'de AgI'nın würtzite fazları taşıyıcı konsantrasyon  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 'e yakın değerlerde n-tipi ve p-tipi katkılamada SOE elektriksel iletkenlik değerini düşürmüştür. 300 K ve 400 K sıcaklıklar için sonuçlar aynı elde edilmiştir.

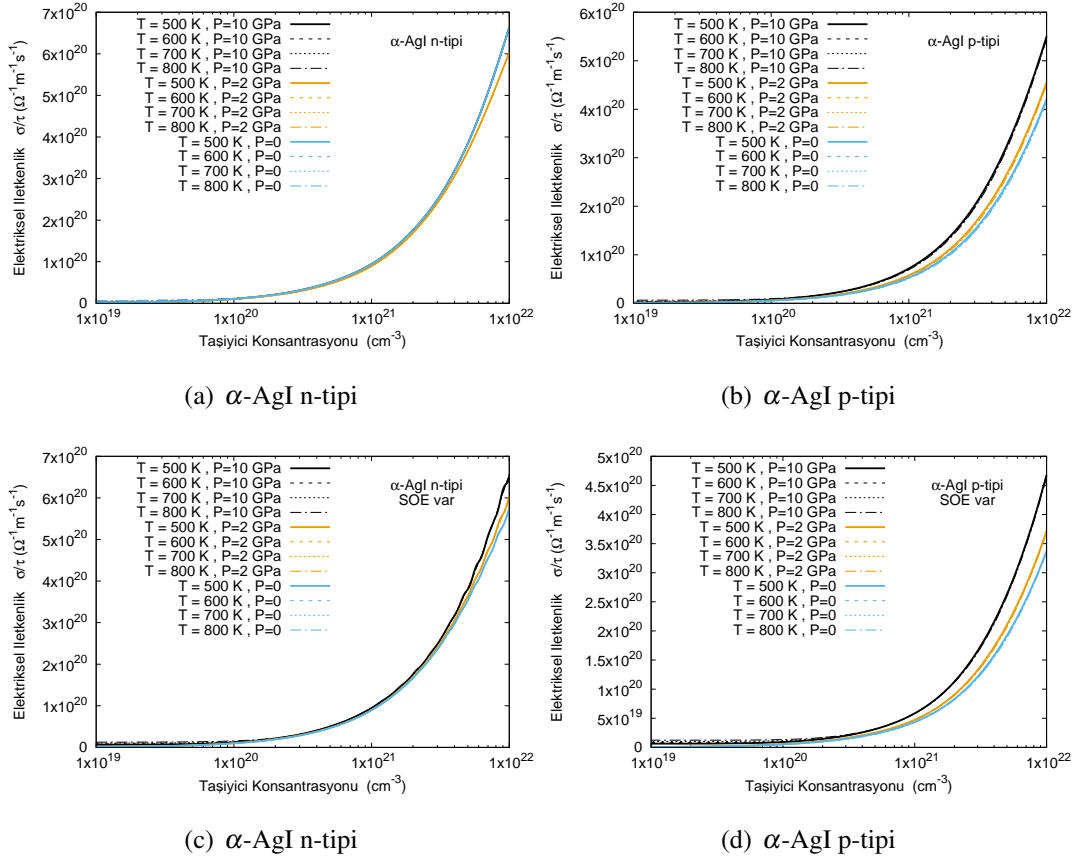


**Şekil 6.9** :  $\gamma$ -AgI(çinkoblend) ve  $\beta$ -AgI (würtzite) fazlarında n-tipi ve p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşı elektriksel iletkenlik grafiği

AgI'nın kaya-tuzu fazı Şekil 6.10(a) ve Şekil 6.10(b)'de SOE yok durumunda ve Şekil 6.10(c) ve Şekil 6.10(d)'de SOE var durumunda incelendiğinde elektriksel iletkenlik  $\frac{\sigma}{\tau}$  oranını SOE ile düşmüş, basınç artışı ile yükselmiştir. Kaya-tuzunun p-tipi 10 GPa basınçta elektriksel iletkenlik için en yüksek değerini almıştır.

Tüm durumlarda, elektriksel iletkenlik  $\frac{\sigma}{\tau}$  oranı taşıyıcı konsantrasyonunun  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  değerlerine kadar az miktarda artış göstermektedir. Bu güç faktörü  $S^2\sigma$  üzerinde önemli bir katkı sağlamaz.  $\frac{\sigma}{\tau}$  taşıyıcı konsantrasyonu  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 'ten yüksek değerler için artarken  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 'ten sonraki değerlerde hızla artış göstermektedir.

### 6.6.3 Güç Faktörü

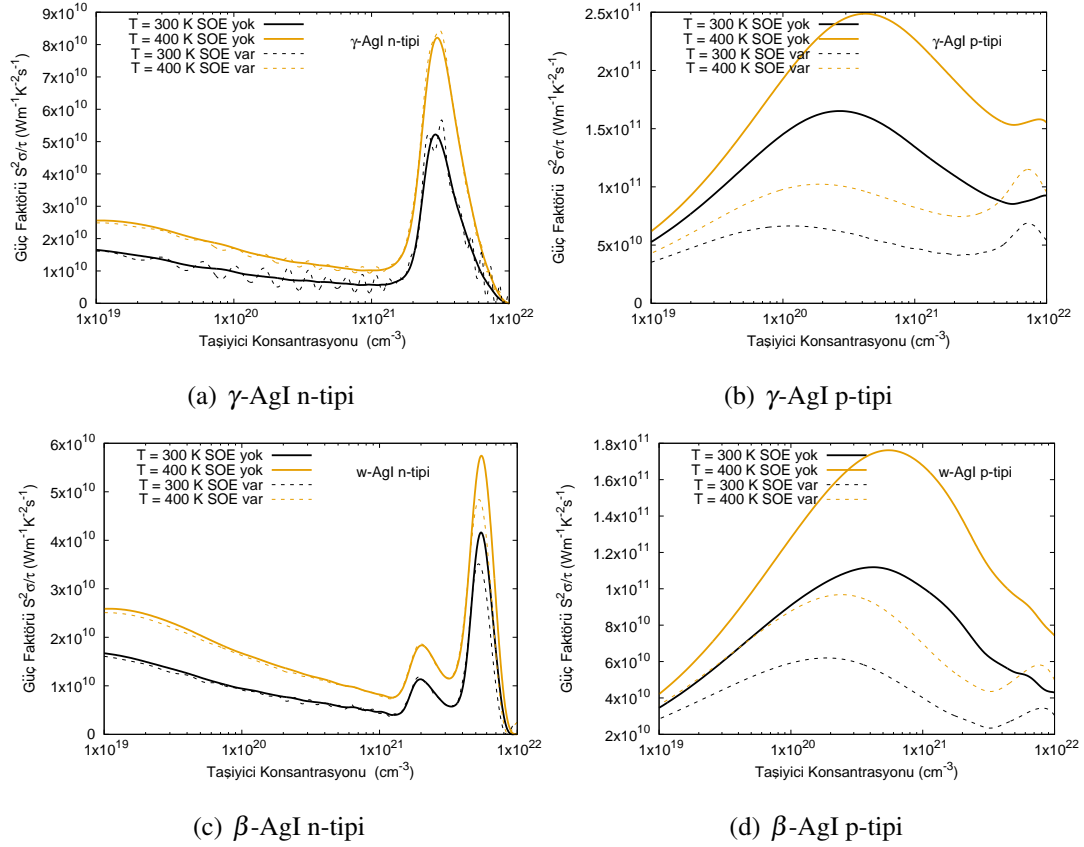


**Şekil 6.10 :**  $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) yapısında n-tipi ve p-tipi katkılama için farklı basınç değerlerinde taşıyıcı konsantrasyonuna karşı elektriksel iletkenlik grafiği

$S^2\sigma$  ile verilen termoelektrik güç faktörü, ZT değerinin belirlenmesinde önemlidir. AgI'nın çinkoblend ve würtzite fazları için 300 K ve 400 K sıcaklıklarda, kaya-tuzu fazı için 500 K, 600 K, 700 K ve 800 K sıcaklıklarda 0 GPa, 2 GPa, 10 GPa basınçlar için SOE var ve SOE yok durumlarında n-tipi ve p-tipi katkılama için güç faktörünün taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı değişimleri incelenmiştir.

AgI'nın çinkoblend fazı için güç faktörünün taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı değişim grafiği 300 K ve 400 K sıcaklıkta spin orbit etkileşimli ve spin orbit etkileşimsiz olarak p-tipi ve n-tipi katkılama durumlarına göre Şekil 6.11(a) ve Şekil 6.11(b)'de verilmiştir. n-tipi katkılamada taşıyıcı konsantrasyonu  $10^{21}\text{cm}^{-3}$  ile  $10^{22}\text{cm}^{-3}$  arasında iken, maksimum değerine ulaşırken p-tipi katkılamada ise taşıyıcı konsantrasyonu  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  ile  $10^{21}\text{cm}^{-3}$  arasında iken güç faktörünün yüksek sıcaklık ve SOE olmayan durumda en büyük değere ulaştığı görülmüştür.

AgI'nın würtzite fazı için güç faktörünün taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı değişim grafiği 300 K ve 400 K sıcaklıkta SOE yok ve SOE var durumları için p tipi ve n tipi katkılama durumlarına göre Şekil 6.11(c) ve Şekil 6.11(d)'de verilmiştir. n-tipi



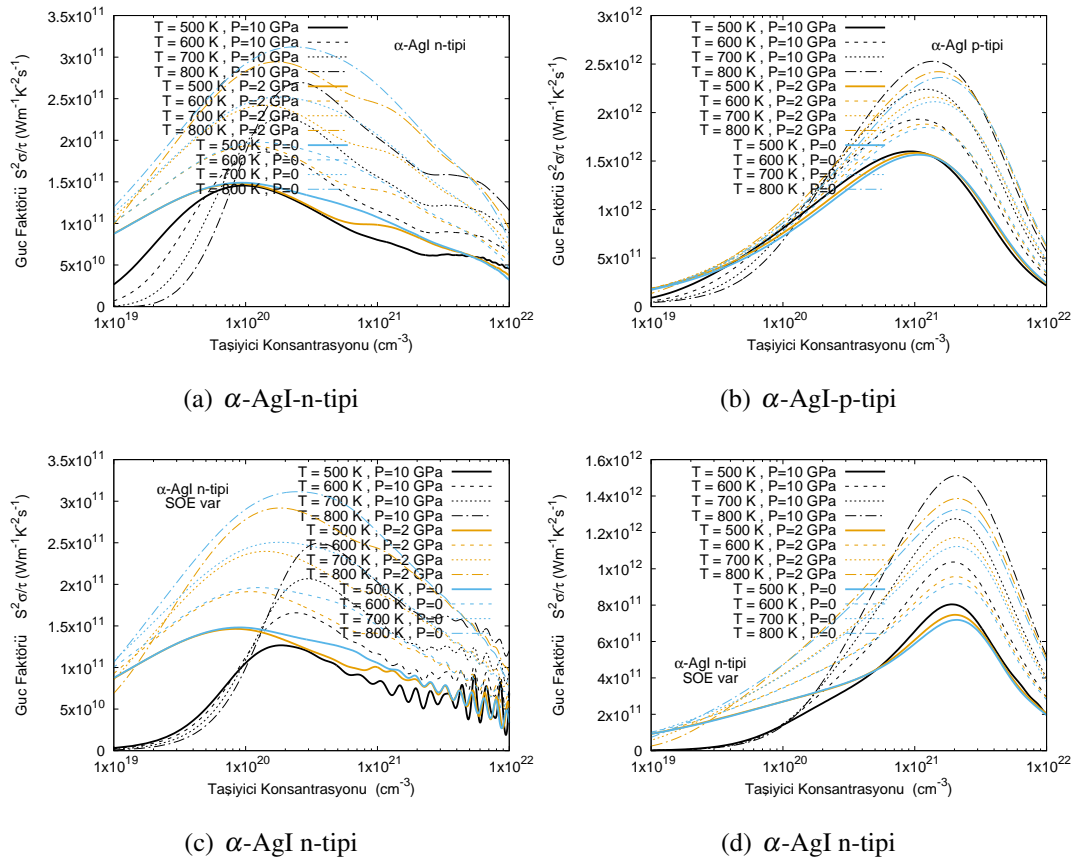
**Şekil 6.11** :  $\gamma$ -AgI (çinkoblend) ve  $\beta$ -AgI (würtzite) fazlarında n-tipi ve p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşı güç faktörü grafiği

katkılamada taşıyıcı konsantrasyonu  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ile  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  arasında iken, maksimum değerine ulaşırken p-tipi katkılamada ise taşıyıcı konsantrasyonu  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ile  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  arasında iken değerlerde güç faktörünün yüksek sıcaklık ve SOE olmayan durumda en büyük değere ulaştığı görülmüştür.

AgI'nın kaya-tuzu fazı için güç faktörünün taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı değişim grafiği 500K, 600K, 700K ve 800K sıcaklıklarda 0 GPa, 2 GPa, 10 GPa basınçlarda SOE yok ve SOE var durumları için p-tipi ve n-tipi katkılama durumlarına göre Şekil 6.12(a), Şekil 6.12(b), Şekil 6.12(c) ve Şekil 6.12(d)'de verilmiştir. Kaya tuzu fazı n-tipi katkılama için basınç yok iken ve yüksek sıcaklıklarda taşıyıcı konsantrasyonunun  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ile  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  değerlerinde güç faktörü en yüksek değerini alırken SOE sonuçları değiştirmemiştir. Güç faktörü kaya-tuzu fazı p-tipi katkılamada ise basıncın yüksek olduğu 10 GPa ve sıcaklığın yüksek olduğu 800 K'de taşıyıcı konsantrasyonunun  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  değerinde iken en büyük değere ulaşır. SOE yok iken elde edilen değer daha yüksektir.

AgI'nin her üç fazı için n-tipi katkılamada taşıyıcı konsantrasyonu  $10^{210}\text{cm}^{-3}$  ile  $10^{22}\text{cm}^{-3}$  arasında iken, maksimum değerine ulaşırken p-tipi katkılamada ise taşıyıcı konsantrasyonu  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  ile  $10^{21}\text{cm}^{-3}$  arasında iken değerlerde güç faktörünün en büyük değere ulaştığı görülmüştür.

Sıcaklık 400 K iken güç faktörü 300 K e göre daha yüksek değer almaktadır. Spin orbit etkileşmesi her üç faz için n-tipi katkılamada güç faktörünün değerini etkilememesine rağmen, p-tipi katkılamada spin orbit etkileşmesi olmayan durumlarda güç faktörünün değerinin yaklaşık iki kat arttığı görülmüştür.



**Şekil 6.12 :**  $\alpha\text{-AgI}$  (kaya-tuzu) fazında n-tipi ve p-tipi katkılama için farklı basınç değerlerinde taşıyıcı konsantrasyonuna karşı güç faktörü grafiği

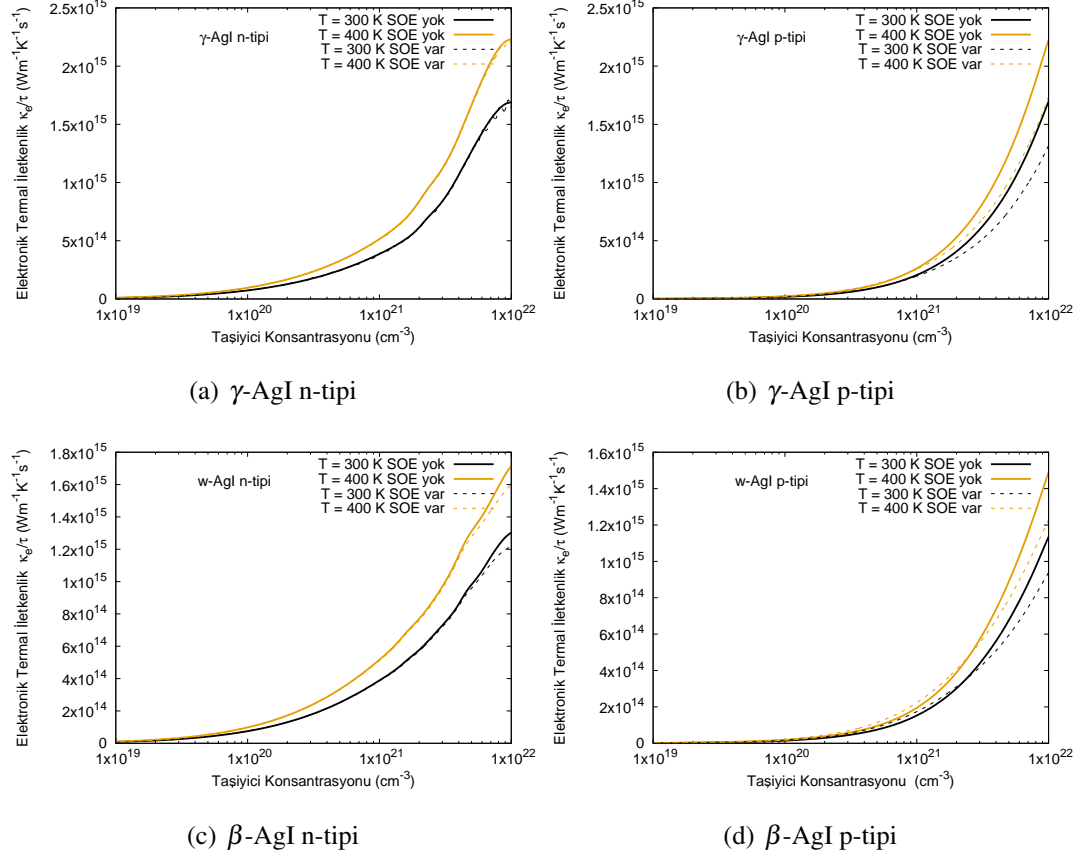
#### 6.6.4 Elektronik Termal İletkenlik

Elektronik termal iletkenliğin düşük olduğu durumlarda termal verimlilik ZT değeri artmaktadır. AgI'nin çinkoblend fazının ve würtzite fazının n-tipi katkılama ve p-tipi katkılama için elektronik termal iletkenliğinin 300 K ve 400 K sıcaklıkta taşıyıcı konsantrasyonu yoğunluğu ile değişimine ait spin-orbit etkileşimi hesaba katılarak ve

katılmayarak elde edilen grafikleri 6.13(a) Şekil6.13(b) ve Şekil 6.13(c) ve 6.13(b)'de verilmiştir.

İncelenen her durum için elektronik termal iletkenliğin taşıyıcı konsantrasyonun artması ile birlikte artmakta olduğu görülmüştür.

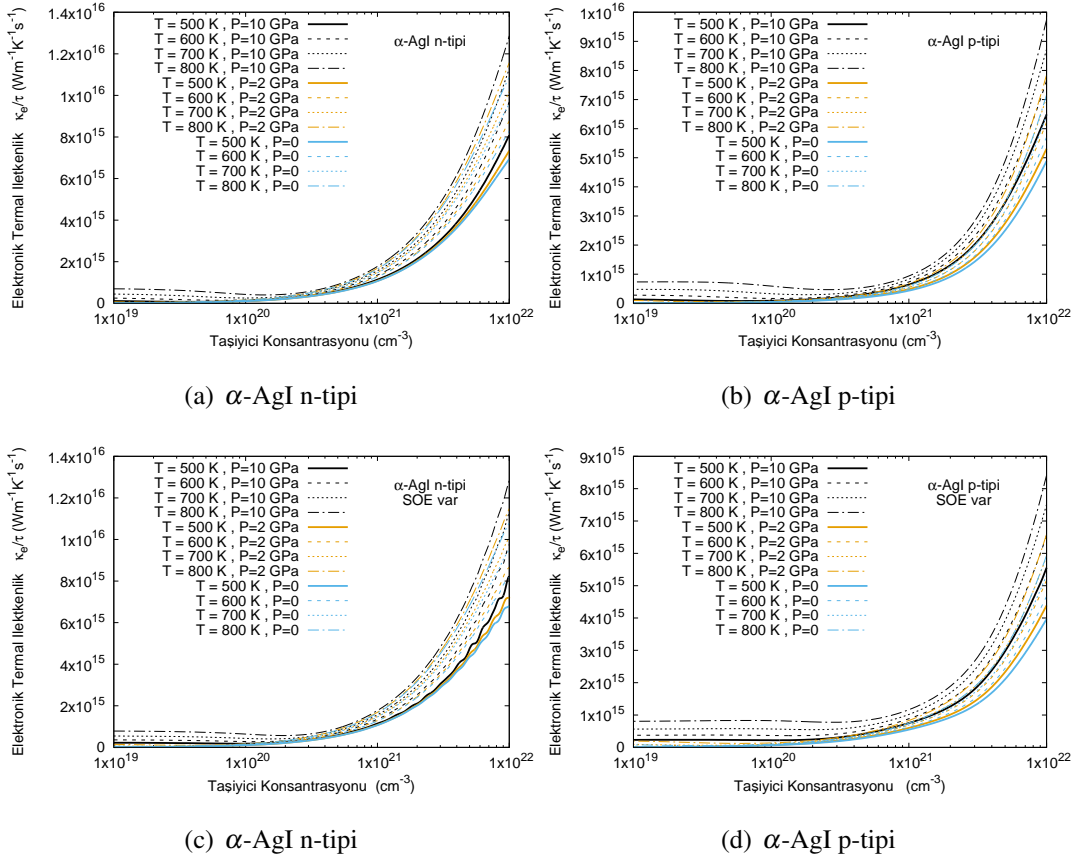
AgI'nın incelediğimiz iki fazında da elektronik termal iletkenlik düşük sıcaklıkta daha düşük değerler almaktadır.



**Şekil 6.13** :  $\gamma$ -AgI (çinkoblend) ve  $\beta$ -AgI (würtzite) fazında n-tipi ve p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşı elektronik termal iletkenlik grafiği

AgI'nın çinkoblend fazı ve würtzite fazı için n-tipi katkılama durumunda spin orbit etkileşmesinin hesaba katılıp katılmamasının termal iletkenliğin aldığı değerleri önemsenmeyecek kadar az etkilediği fakat p-tipi katkılamada spin orbit etkileşmesinin hesaba katılması ile termal iletkenliğin daha düşük değer aldığı görüldü.

AgI'nın incelenen iki fazı arasında würtzite fazının çinkoblend fazına göre taşıyıcı konsantrasyonu artışı ile daha düşük değerde termal iletkenliğe sahip olduğu görüldü.



**Şekil 6.14 :**  $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) fazında n-tipi ve p-tipi katkılama için farklı basınç değerlerinde taşıyıcı konsantrasyonuna karşı elektronik termal iletkenlik grafiği

### 6.6.5 ZT Hesabı

Şekil 6.15(a) ve Şekil6.15(h) üzerine çalışılan AgI'nın fazları için ZT hesaplamaları taşıyıcı konsantrasyonunun fonksiyonu olarak verilmiştir. Tüm fazlarda  $\tau = 10fs$  alınmıştır (Ding ve ark. 2015). Hesaplamalarda kullanılan termal iletkenlik parametresi deneysel verileri Çizelge 6.14'de verilmiştir(Goetz ve Cowen 1982).

**Çizelge 6.14 :** Termal iletkenlik parametresi deneysel verileri(Goetz ve Cowen 1982)

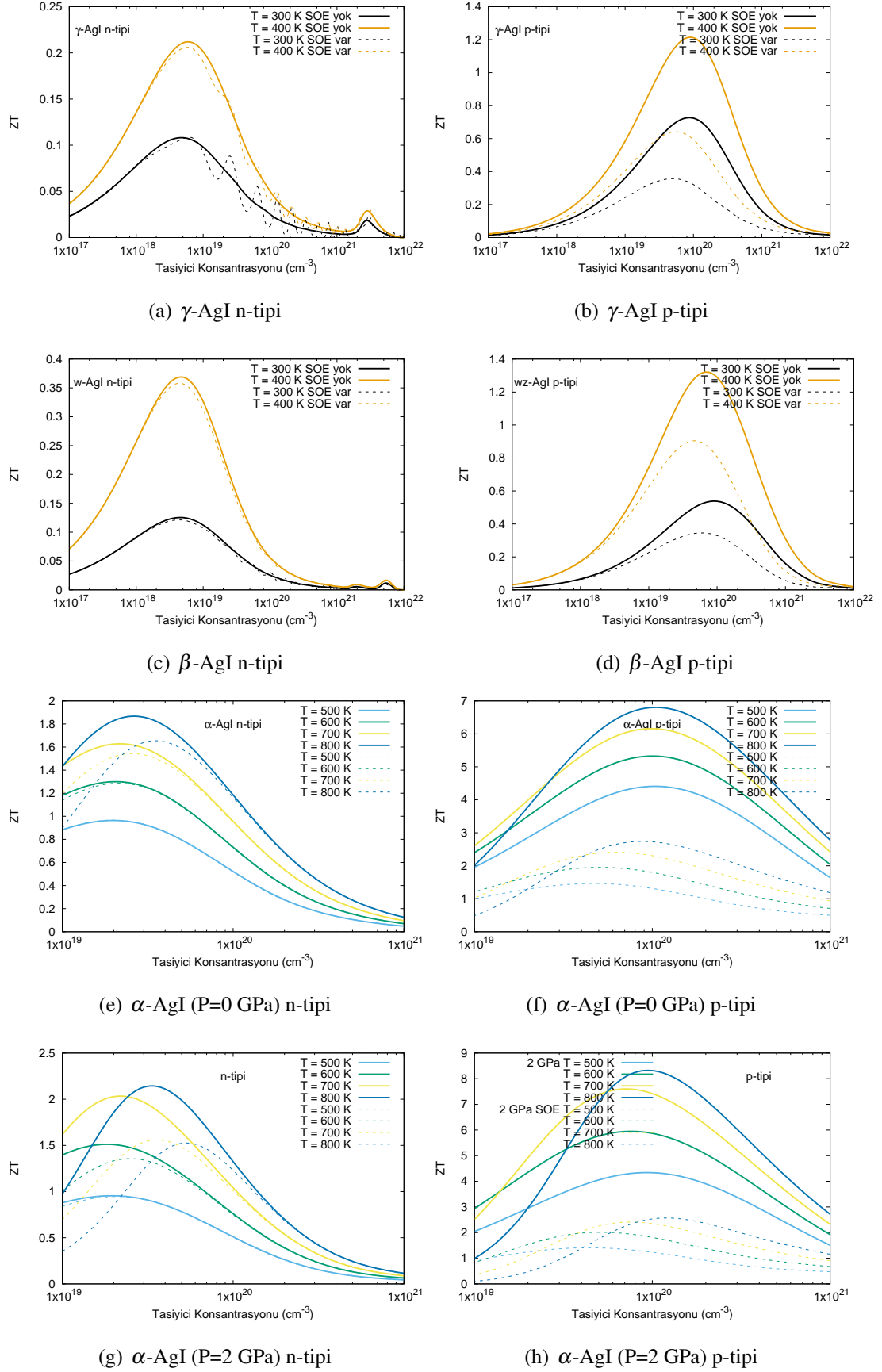
$\gamma$ -AgI		$\beta$ -AgI		$\alpha$ -AgI	
Sıcaklık(K)	$\kappa$ (W/mK)	Sıcaklık(K)	$\kappa$ (W/mK)	Sıcaklık(K)	$\kappa$ (W/mK)
300	0,420	300	0,360	500	0,4
400	0,400	400	0,208	600	0,3
				700	0,2
				800	0,1



Çinkoblend fazında n-tipi katkılama için ZT en yüksek 0,2 değerine ulaşırken ( $1,5 \times 10^{19}$  taşıyıcı konsantrasyonunda) p-tipi katkılamada 1,2 değerine ( $1,0 \times 10^{20}$  taşıyıcı konsantrasyonunda) çıkmaktadır. Her iki katkılama tipi içinde ZT değeri sıcaklıkla artmakta n-tipi katkılamada spin-orbit etkileşimi bir değişiklik yaratmazken p-tipi katkılamada spin orbit etkileşimi ZT değerini yaklaşık yarıya düşürmektedir.

Würtzite fazda n-tipi katkılama için ZT en yüksek 0,35 değerine ulaşırken ( $1,0 \times 10^{19}$  taşıyıcı konsantrasyonunda) p-tipi katkılamada 1,3 değerine ( $1,7 \times 10^{20}$  taşıyıcı konsantrasyonunda) çıkmaktadır. Her iki katkılama tipi içinde ZT değeri sıcaklıkla artmakta n-tipi katkılamada spin-orbit etkileşimi bir değişiklik yaratmazken p-tipi katkılamada spin orbit etkileşimi ZT değerini yaklaşık 0,7 değerine düşürmektedir.

Kaya-tuzu fazında n-tipi katkılama için ZT en yüksek 1,8 değerine ulaşırken ( $1,3 \times 10^{19}$  taşıyıcı konsantrasyonunda) p-tipi katkılamada 6,8 değerine ( $1,0 \times 10^{20}$  taşıyıcı konsantrasyonunda) çıkmaktadır. Her iki katkılama tipi için de ZT değeri sıcaklıkla artmakta n-tipi katkılamada spin-orbit etkileşimi bir değişiklik yaratmazken p-tipi katkılamada spin orbit etkileşimi ZT değerini yaklaşık 2,5 değerine düşürmektedir.  $P= 2$  GPa basınç altında n-tipi katkılama için ZT en yüksek 2 değerine ulaşırken spin-orbit etkileşimi ile 1,5 değerine düşmektedir. Benzer şekilde p-tipi katkılamada ZT en yüksek 8 değerinde iken spin-orbit etkisi ile 2,1 değerine düşmektedir.



**Şekil 6.15** :  $\gamma$ -AgI (çinkoblend) ,  $\beta$ -AgI (würtzite) ve  $\alpha$ -AgI (kaya-tuzu) fazları n-tipi ve p-tipi katkılama için ZT değerinin taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı değişim grafiği

## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında AgI'nın würtzite ve çinkoblend fazları için  $P=0$  GPa basınç altında ve kaya-tuzu fazı için üç farklı  $P=0$  GPa,  $P=2$  GPa,  $P=10$  GPa basınçta altında kristal yapıları, elektronik bant yapıları, fonon dağılımları ve fonon durum yoğunlukları ile taşıyıcı konsantrasyonu ile sıcaklığın fonksiyonu olarak; Seebeck katsayıları, elektriksel iletkenlikleri, güç faktörleri elektronik termal iletkenlikleri gibi termoelektrik özellikleri temel ilkelere göre hesaplanmıştır.

Hesaplamalar sonucunda AgI kaya-tuzu fazı  $1,0 \times 10^{20}$  taşıyıcı konsantrasyonunda ve 800 K sıcaklığında p-tipi katkılama için  $P=0$  GPa basınç altında  $ZT=2,5$  ve  $P=2$  GPa basınç altında  $ZT=1,5$  değerine ulaşmıştır. Bilindiği üzere verimlilik açısından termoelektrik malzemelede  $ZT>1$  değerinde olması hedeflenmektedir. Bu sonuçlara göre basınç altındaki AgI termoelektrik açıdan umut vaad edici olarak nitelendirilebilir.

Seçilen hesaplama yöntemi açısından elektriksel iletkenlikte  $\tau$ 'nun sabit alınması ve  $ZT$  hesabında termal iletkenliğin var olan deneysel değerlerinin alınmış olması not edilmelidir. Bu niceliklerin sıcaklığa ve diğer niceliklere bağlılığı ayrıntılı olarak araştırılmalı ve  $ZT$ 'nin bu etkilere göre değişimi incelenmelidir.

## KAYNAKLAR

- Amrani, B., Ahmed, R., El Haj Hassan, F., Reshak, A. H. (2008). Structural, electronic and optical properties of AgI under pressure. *Physics Letters A*, 372(14):2502–2508.
- Apostol, M. (2008). Generalized theory of thermoelectric figure of merit. *Journal of Applied Physics*, 104(5):3–5.
- Baker, E. B. (1930). The Application of the Fermi-Thomas Statistical Model to the Calculation of Potential Distribution in Positive Ions. *Physical Review*, 36(4):630–647.
- Bloch, F. (1929). Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit. *Zeitschrift für Physik*, 57(7-8):545–555.
- Bottger, G. L. (1972). Raman Scattering in Wurtzite-Type AgI Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 57(3):1215.
- Buhrer, W., Nicklow, R. M., Bruesch, P. (1978). Lattice dynamics of B-(silver iodide) by neutron scattering. *Physical Review B*, 17(8):3362–3370.
- Cha, J. H., Jung, D. Y. (2017). Air-Stable Transparent Silver Iodide-Copper Iodide Heterojunction Diode. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(50):43807–43813.
- Ding, G., Gao, G. Y., Yao, K. L. (2015). Examining the thermal conductivity of the half-Heusler alloy TiNiSn by first-principles calculations. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(23):235302.
- Fermi, E. (1975). *A Statistical Method for the Determination of Some Atomic Properties and the Application of this Method to the Theory of the Periodic System of Elements*. Elsevier.
- Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2):126–148.
- Goetz, M., Cowen, J. (1982). The thermal conductivity of silver iodide. *Solid State Communications*, 41(4):293–295.
- Goldsmid, H. J. (1986). A simple technique for determining the Seebeck coefficient of thermoelectric materials. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 19(11):921–922.
- Görling, A., Moukara, M., Majewski, J. A., Vogl, P. (1999). Exact exchange kohn-sham formalism applied to semiconductors. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 59(15):10031–10043.
- Hanson, R. C., Fjeldly, T. A., Hochheimer, H. D. (1975). Raman Scattering from Five Phases of Silver Iodide. *Physica Status Solidi (B)*, 70(2):567–576.

- Hartree, D. R. (1928). The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1):89–110.
- Hebbache, M., Zenzemi, 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.
- Heitler, W., London, F. (1927). Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 44(6-7):455–472.
- Heremans, J. P., Jovovic, V., Toberer, E. S., Saramat, A., Kurosaki, K., Charoenphakdee, A., Yamanaka, S., Snyder, G. J. (2008). Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science*, 321(5888):554–557.
- Herring, C. (1940). A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. *Physical Review*, 57(12):1169–1177.
- Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871.
- Hull, S., Keen, D. A. (1999). Pressure-induced phase transitions in AgCl, AgBr, and AgI. *Physical Review B*, 59(2):750–761.
- Hummer, K., Grüneis, A., Kresse, G. (2007). Structural and electronic properties of lead chalcogenides from first principles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 75(19):1–9.
- Joubert, D. (1999). From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 59(3):1758–1775.
- Keen, D. A., Hull, S., Hayes, W., Gardner, N. J. G. (1996). Structural Evidence for a Fast-Ion Transition in the High-Pressure Rocksalt Phase of Silver Iodide. *Physical Review Letters*, 77(24):4914–4917.
- Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A).
- 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.
- Li, Y., Zhang, L., Cui, T., Ma, Y., Zou, G., Klug, D. D. (2006). Phonon instabilities in rocksalt AgCl and AgBr under pressure studied within density functional theory. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 74(5).
- Li, Y., Zhang, L. J., Cui, T., Li, Y. W., Wang, Y., Ma, Y. M., Zou, G. T. (2008). First-principles studies of phonon instabilities in AgI under high pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(19):195218.
- 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.

- Mahan, G. D., Sofo, J. O. (1996). The best thermoelectric. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 93(15):7436–7439.
- Mellander, B. E. (1982). Electrical conductivity and activation volume of the solid electrolyte phase AgI and the high-pressure phase fcc AgI. *Physical Review B*, 26(10):5886–5896.
- Nishikawa, K., Takeda, Y., Motohiro, T. (2013). Thermoelectric properties of molten Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, CuI, and AgI. *Applied Physics Letters*, 102(3):2012–2015.
- Nunes, G. S., Allen, P. B., Martins, J. L. (1998). Pressure-induced phase transitions in silver halides. *Physical Review B*, 57(9):5098–5105.
- Palomino-Rojas, L. A., López-Fuentes, M., Coccoletzi, G. H., Murrieta, G., de Coss, R., Takeuchi, N. (2008). Density functional study of the structural properties of silver halides: LDA vs GGA calculations. *Solid State Sciences*, 10(9):1228–1235.
- Patnaik, J., Sunandana, C. (1998). Studies on gamma silver iodide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3697(97):1059–1069.
- 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.
- Phillips, J. C., Kleinman, L. (1959). New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2):287–294.
- Schrödinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, 28(6):1049–1070.
- Seebeck, T. J. (1821). *Ueber den Magnetismus der galvanischen Kette*. Astor Library, Berlin.
- Smith, G. E., Wolfe, R. (1962). Thermoelectric properties of bismuth-antimony alloys. *Journal of Applied Physics*, 33(3):841–846.
- Sun, J., Singh, D. J. (2016). Thermoelectric Properties of Mg<sub>2</sub>(Ge,Sn): Model and Optimization of ZT. *Physical Review Applied*, 5(2):024006.
- Telkes, M. (1947). The Efficiency of Thermoelectric Generators. I. *Journal of Applied Physics*, 18(12):1116–1127.
- Teller, E. (1962). On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory. *Reviews of Modern Physics*, 34(4):627–631.
- Thomas, L. H. (1926). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(05):542.
- Togo, A., Oba, F., Tanaka, I. (2008). First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub> at high pressures. *Physical Review B*, 78(13):134106.
- Troullier, N., Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization. *Physical Review B*, 43(11):8861–8869.

- Vaidya, S. N., Kennedy, G. C. (1971). Compressibility of 27 halides to 45 kbar. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(5):951–964.
- Ves, S., Glötzel, D., Cardona, M., Overhof, H. (1981). Pressure dependence of the optical properties and the band structure of the copper and silver halides. *Physical Review B*, 24(6):3073–3085.
- Victora, R. H. (1997). Calculated electronic structure of silver halide crystals. *Physical Review B*, 56(8):4417–4421.
- Vonnegut, B. (1947). The nucleation of ice formation by silver iodide. *Journal of Applied Physics*, 18(7):593–595.
- Wang, Y., Perdew, J. P. (1991). Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling. *Physical Review B*, 44(24):13298–13307.
- Xia, K., Liu, Y., Anand, S., Snyder, G. J., Xin, J., Yu, J., Zhao, X., Zhu, T. (2018). Enhanced Thermoelectric Performance in 18-Electron Nb<sub>0.8</sub>CoSb Half-Heusler Compound with Intrinsic Nb Vacancies. *Advanced Functional Materials*, 28(9):1705845.
- Zhang, Y., Yang, W. (1998). Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. *Physical Review Letters*, 80(4):890–890.
- Zhao, L.-D., Lo, S.-H., Zhang, Y., Sun, H., Tan, G., Uher, C., Wolverton, C., Dravid, V. P., Kanatzidis, M. G. (2014). Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 508(7496):373–7.
- Ziesche, P., Kurth, S., Perdew, J. P. (1998). Density functionals from LDA to GGA. *Computational Materials Science*, 11(2):122–127.

## ÖZGEÇMİŞ

17.01.1976 tarihinde Tekirdağ'da doğdu. İlkokul eğitimini Tekirdağ Namık Kemal İlkokulunda, ortaokul eğitimini Tekirdağ Namık Kemal Lisesinde, Lise eğitimini Tekirdağ Tuğlacılar Lisesinde tamamladı. Lisans eğitimini 1993-1999 yılları arasında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde tamamladı. 1999-2008 yılları arasında çeşitli özel kurumlarda Fizik Öğretmenliği yaptı. 2009 yılından bu yana Milli Eğitim Bakanlığında Fizik Öğretmeni olarak görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk annesidir.