

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OKSİT TABANLI TERMOELEKTRİK MALZEMELERİN YOĞUNLUK  
FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

**AYHAN AYKARA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
DOÇ. DR. KEMAL ÖZDOĞAN**

**İSTANBUL, 2016**

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKSİT TABANLI TERMOELEKTRİK MALZEMELERİN YOĞUNLUK  
FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

Ayhan AYKARA tarafından hazırlanan tez çalışması \_\_/\_\_/\_\_ tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Doç. Dr. Kemal ÖZDOĞAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Kemal ÖZDOĞAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zeynel YALÇIN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Savaş BERBER  
Gebze Teknik Üniversitesi

## ÖNSÖZ

---

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında yüksek lisans eğitimimde tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve bana yol gösteren danışman hocam saygıdeğer **Doç. Dr. Kemal Özdoğan' a**

Yüksek lisans eğitimim boyunca beni sürekli olarak motive eden, hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen, fikirlerime önem verip destek çıkan ve gece gündüz demeden çalışmalarımızda birlikte vakit harcadığımız çok kıymetli **Arş. Gör. Hüsnü Kara' ya**

Çalışmalarımızı gerçekleştirdiğimiz bilgisayarlarda hesaplama programlarının kurulumu esnasında teknik desteklerinden dolayı **Gavin Abo' ya**

Hayatım boyunca bana gerek maddi ve gerekse manevi yönden her türlü desteği veren **çok değerli anneme, babama, ablama ve abime,**

En içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

**Bu tezi, 22 Ocak 2016 tarihinde vefat eden, hayatımda her zaman örnek aldığım canım babam Müslim AYKARA' ya ithaf ediyorum. Rahmet ve saygı ile ...**

Nisan, 2016

Ayhan AYKARA

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	vi
KISALTMA LİSTESİ .....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT .....	xii
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ.....	1
1.1    Literatür Özeti .....	1
1.2    Tezin Amacı .....	2
1.3    Hipotez.....	3
<b>BÖLÜM 2</b>	
PEROVSKİTE YAPI .....	4
<b>BÖLÜM 3</b>	
TERMOELEKTRİK.....	6
3.1    Termoelektrik Malzemeler .....	8
3.2    Termoelektrik Etki.....	8
3.2.1    Seebeck Etkisi.....	9
3.2.2    Peltier Etkisi .....	10
3.2.3    Thomson Etkisi .....	12
3.3    Termoelektrik Özellikler.....	13
3.3.1    Elektriksel İletkenlik .....	13
3.3.2    Seebeck Katsayısı .....	13
3.3.3    Termal İletkenlik .....	13
3.3.4    Hall Direnci .....	14
3.3.5    Termoelektrik Değer Katsayısı.....	15

## BÖLÜM 4

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ .....	16
4.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	16
4.2 Elektronik Yapı Özellikleri .....	19
4.2.1 Enerji-Hacim İlişkisi .....	19
4.2.2 Elektron Yoğunluğu .....	19
4.2.3 Bant Yapısı .....	20
4.2.4 Durum Yoğunluğu.....	21
4.3 WIEN2k Paket Programı .....	22
4.4 Boltzmann Transport Teorisi.....	25
4.5 BoltzTraP Code .....	28

## BÖLÜM 5

ELDE EDİLEN BULGULAR.....	29
5.1 SrMO <sub>3</sub> [M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta] Bileşiklerinin Elektronik Yapı Hesaplamaları .....	29
5.1.1 Örgü Yapısı Parametreleri .....	29
5.1.2 Enerji-Hacim Grafikleri ve Örgü Sabitler.....	31
5.1.3 Elektron Yoğunlukları .....	35
5.1.4 Bant Yapıları .....	38
5.1.5 Durum Yoğunlukları .....	41
5.2 SrMO <sub>3</sub> [M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta] Bileşiklerinin Termoelektrik Özellikleri .....	45
5.2.1 Elektriksel İletkenlik Katsayıları .....	45
5.2.2 Seebeck Katsayıları .....	47
5.2.3 Termal İletkenlik Katsayıları .....	48
5.2.4 Hall Direnci Katsayıları .....	50
5.2.5 Termoelektrik Değer Katsayıları.....	51

## BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER .....	53
KAYNAKLAR .....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	59

## SİMGE LİSTESİ

---

S	Seebeck katsayısı
$\Delta V$	Potansiyel fark
$\Delta T$	Sıcaklık aralığı
T	Sıcaklık
$\sigma$	Elektriksel iletkenlik
$\kappa_e$	Elektronik termal iletkenlik
$\kappa_l$	Örgü termal iletkenlik
$\kappa$	Termal iletkenlik
ZT	Termoelektrik değer katsayısı
$E_f$	Fermi Enerjisi
$E_g$	Enerji Aralığı
$R_H$	Hall direnci
Sr	Stronsiyum
O	Oksijen
Ti	Titanyum
Zr	Zirkonyum
Hf	Hafniyum
V	Vanadyum
Nb	Niyobyum
Ta	Tantal

## KISALTMA LİSTESİ

---

DOS	Density of States (Toplam Durum Yoğunluğu)
SD	Schrödinger Denklemi
YFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
ZT	Thermoelectric Figure of Merit (Termoelektrik Değer Katsayısı)

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Perovskite Yapı .....	4
Şekil 3.1 Temel Bir Termokupl.....	9
Şekil 3.2 Termoelektrik Üretimi (Seebeck Etkisi).....	10
Şekil 3.3 Termoelektrik Soğutma (Peltier Etkisi).....	11
Şekil 3.4 Thomson Etkisi.....	12
Şekil 4.1 Metal, yarı iletken ve yalıtkanlardaki enerji bant aralıkları.....	21
Şekil 4.2 Wien2k programının akış şeması.....	24
Şekil 5.1 SrTiO <sub>3</sub> bileşiğinin enerji-hacim grafiği.....	32
Şekil 5.2 SrZrO <sub>3</sub> bileşiğinin enerji-hacim grafiği .....	32
Şekil 5.3 SrHfO <sub>3</sub> bileşiğinin enerji-hacim grafiği .....	33
Şekil 5.4 SrVO <sub>3</sub> bileşiğinin enerji-hacim grafiği .....	33
Şekil 5.5 SrNbO <sub>3</sub> bileşiğinin enerji-hacim grafiği .....	34
Şekil 5.6 SrTaO <sub>3</sub> bileşiğinin enerji-hacim grafiği .....	34
Şekil 5.7 SrTiO <sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzlemindeki elektron yoğunluğu .....	35
Şekil 5.8 SrZrO <sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzlemindeki elektron yoğunluğu .....	36
Şekil 5.9 SrHfO <sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzlemindeki elektron yoğunluğu .....	36
Şekil 5.10 SrVO <sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzlemindeki elektron yoğunluğu .....	37
Şekil 5.11 SrNbO <sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzlemindeki elektron yoğunluğu .....	37
Şekil 5.12 SrTaO <sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzlemindeki elektron yoğunluğu .....	38
Şekil 5.13 SrTiO <sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı .....	38
Şekil 5.14 SrZrO <sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı .....	39
Şekil 5.15 SrHfO <sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı .....	39
Şekil 5.16 SrVO <sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı .....	40
Şekil 5.17 SrNbO <sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı .....	40
Şekil 5.18 SrTaO <sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı .....	41
Şekil 5.19 SrTiO <sub>3</sub> bileşiğinin toplam durum yoğunluğu .....	42
Şekil 5.20 SrZrO <sub>3</sub> bileşiğinin toplam durum yoğunluğu .....	42
Şekil 5.21 SrHfO <sub>3</sub> bileşiğinin toplam durum yoğunluğu .....	43
Şekil 5.22 SrVO <sub>3</sub> bileşiğinin toplam durum yoğunluğu .....	43
Şekil 5.23 SrNbO <sub>3</sub> bileşiğinin toplam durum yoğunluğu .....	44
Şekil 5.24 SrTaO <sub>3</sub> bileşiğinin toplam durum yoğunluğu .....	44



Şekil 5.25	SrTiO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub> ve SrHfO <sub>3</sub> bileşiklerinin elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği.....	45
Şekil 5.26	Toplam durum için SrVO <sub>3</sub> , SrNbO <sub>3</sub> ve SrTaO <sub>3</sub> bileşiklerinin elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği.....	46
Şekil 5.27	SrTiO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub> ve SrHfO <sub>3</sub> bileşiklerinin Seebeck katsayıları-sıcaklık grafiği.....	47
Şekil 5.28	Toplam durum için SrVO <sub>3</sub> , SrNbO <sub>3</sub> ve SrTaO <sub>3</sub> bileşiklerinin Seebeck katsayıları-sıcaklık grafiği.....	48
Şekil 5.29	SrTiO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub> ve SrHfO <sub>3</sub> bileşiklerinin termal iletkenlik katsayıları-sıcaklık grafiği.....	49
Şekil 5.30	Toplam durum için SrVO <sub>3</sub> , SrNbO <sub>3</sub> ve SrTaO <sub>3</sub> bileşiklerinin termal iletkenlik katsayıları-sıcaklık grafiği.....	49
Şekil 5.31	SrTiO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub> ve SrHfO <sub>3</sub> bileşiklerinin Hall direnci katsayıları-sıcaklık grafiği.....	50
Şekil 5.32	Toplam durum için SrVO <sub>3</sub> , SrNbO <sub>3</sub> ve SrTaO <sub>3</sub> bileşiklerinin Hall direnci katsayıları-sıcaklık grafiği.....	51
Şekil 5.33	SrTiO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub> ve SrHfO <sub>3</sub> bileşiklerinin termoelektrik değer katsayısı-sıcaklık grafiği.....	52
Şekil 5.34	Toplam durum için SrVO <sub>3</sub> , SrNbO <sub>3</sub> ve SrTaO <sub>3</sub> bileşiklerinin termoelektrik değer katsayısı-sıcaklık grafiği.....	52

## ÇİZELGE LİSTESİ

---

	Sayfa
Çizelge 3.1 Metallerin, yarı iletkenlerin ve yalıtkanların 300 Kelvin sıcaklığındaki termoelektrik özelliklerinin karşılaştırılması.....	15
Çizelge 5.1 Bileşiklerin örgü sabitleri.....	30
Çizelge 5.2 Bileşiklerin atomik pozisyonları.....	30
Çizelge 5.3 Bileşiklerin RMT değerleri.....	31
Çizelge 5.4 Bileşiklerin teorik olarak elde ettiğimiz örgü sabitleri.....	35

## OKSİT TABANLI TERMoeLEKTRİK MALZEMELERİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

Ayhan AYKARA

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

Yoğunluk fonksiyonel teorisi; atomların, moleküllerin ve yoğunlaşmış fazların elektronik yapılarını taban durumdaki enerjilerini temel alarak inceleyen hesaplamalı kuantum mekaniksel bir modelleme metodudur. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, son zamanlarda fizik, kimya ve malzeme bilimlerinde oldukça popüler hale gelmiştir. Bu tez çalışmasında perovskite  $\text{SrMO}_3$  [ $M=\text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$ ] bileşiklerinin elektronik yapıları; örgü sabitleri, elektron yoğunlukları, bant yapıları ve durum yoğunlukları yoğunluk fonksiyonel teorisinin kullanıldığı WIEN2k paket programında hesaplanmıştır. Bileşiklerin termoelektrik özellikleri; elektriksel iletkenlikleri, Seebeck katsayıları, termal iletkenlik katsayıları, Hall direnci katsayıları ve termoelektrik değer katsayıları WIEN2k paket programının arayüzü ile uyumlu olarak çalışan BoltzTraP code programında belirlenmiştir. Elde etmiş olduğumuz sonuçlar literatürdeki deneysel ve teorik çalışmalar ile uyumluluk göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Yoğunluk fonksiyonel teorisi, perovskite bileşikler, termoelektrik, WIEN2k

**DENSITY FUNCTIONAL THEORY INVESTIGATION OF OXIDE BASED  
THERMOELECTRIC MATERIALS**

Ayhan AYKARA

Department of Physics

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Kemal ÖZDOĞAN

Density functional theory is a quantum mechanical modelling method that investigates electronic structure principally ground state energy levels of atoms, molecules and condensed phases. The theory has become rather popular in physics, chemistry and materials science in recently. In this thesis, electronic structures of perovskite  $\text{SrMO}_3$  [M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta] compounds; lattice constants, electron densities, band structures and density of states were calculated on WIEN2k packet programme which uses density functional theory. Thermoelectric properties of compounds; Seebeck coefficients, thermal conductivity coefficients, electrical conductivity coefficients, Hall coefficients and thermoelectric figure of merit were determined by using BoltzTraP code which works compatible with WIEN2k packet programme interface. Our obtained results show compatibility with experimental and theoretical studies in the literature.

**Keywords:** Density functional theory, perovskite compounds, thermoelectric, WIEN2k

#### 1.1 Literatür Özeti

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi; çoklu cisimlerden oluşan sistemlerin özellikle atomların, moleküllerin ve yoğunlaştırılmış fazların elektronik yapılarını taban durumdaki enerjilerini temel alarak inceleyen, son yıllarda fizik, kimya ve malzeme bilimlerinde oldukça popüler olan hesaplamalı kuantum mekaniksel bir modelleme metodudur. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) olarak ifade edilmesinin sebebi elektron yoğunluğunun fonksiyonellerinin kullanılmasından dolayıdır. YFT; yoğun madde fiziği, hesaplamalı fizik ve hesaplamalı kimya alanlarında mevcut olarak kullanılan en popüler ve çok yönlü yöntemler arasında gösterilmektedir. YFT, katıhal fiziğinde 1970'lerden beri hesaplamalar için kullanılmaya başlanmıştır [1]. Ancak, YFT 1990' lı yıllara kadar kuantum kimyasında hesaplamalar için yeterince doğru kabul edilmemiştir. Teoride; değiş tokuş ve korelasyon etkileşimlerinin yeniden düzeltilmesiyle birlikte, birçok durumda YFT'nin hesaplama sonuçları katı hal sistemler için deneysel verilerle oldukça uyum göstermeye başlamıştır. Geleneksel yöntemlere kıyasla örneğin; Hartree-Fock Teorisi ve onun türevi olan karmaşık çok elektronlu dalga fonksiyonuna dayalı hesaplamalara göre maliyetinin daha düşük olması da YFT' nin bir başka tercih sebebi haline gelmiştir [2].

Özdoğan vd tarafından %12.5 ve %25' lik spin up, spin down ile total durumları için Nb ve Co eş-katkılamalı  $\text{SrTiO}_3$  bileşiğinin termoelektrik değer katsayısının ilk prensip hesaplamaları yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak çalışılmıştır. Farklı yüzdeliklerde Nb ve Co eş-katkılamalı durumlar için hesaplanan termoelektrik değer katsayılarının anormal davranışı Fermi enerjisi çevresindeki iki büyük spin kanalına ayrılmış olan mobil elektronlardan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. En yüksek

termoelektrik değer katsayısı 400 Kelvin sıcaklıkta  $\text{SrTi}_{0.5}\text{Nb}_{0.25}\text{V}_{0.25}\text{O}_3$  için 0,44 olarak hesaplanmıştır [3].

Muta vd tarafından yapılan çalışmada,  $\text{Sr}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{TiO}_3$  (R=Y, La, Sm, Gd, Dy) bileşiklerinin termoelektrik özellikleri oda sıcaklığından 1073 Kelvin sıcaklığına kadar deneysel olarak hesaplanmıştır. Verilen sıcaklık aralığında bileşiklerin elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayıları nadir toprak elementlerinin türünden bağımsız bir tutum sergilemiş ve termoelektrik değer katsayısını etkileyen etken bileşiklerin termal iletkenlik katsayıları olmuştur. Bileşiklerin termal iletkenlik katsayıları katkılanan nadir toprak elementlerinin atomik kütlelerine ve iyonik haldeki yarıçaplarına göre azalış göstermiştir. İncelenen örnekler arasında en yüksek termoelektrik değer katsayısı ise 574 Kelvin sıcaklıkta  $\text{Sr}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{TiO}_3$  bileşiği için 0,22 olarak belirlenmiştir [4].

Ohta vd. tarafından  $\text{SrTiO}_3$  içindeki 2 boyutlu bir elektron gazının sahip olduğu yüksek Seebeck katsayısı değeri malzemenin elektriksel iletkenliği azaltılmadan elde edilmiştir. Bir birimlik hücre tabakası kalınlığına hapsedilmiş yüksek yoğunluğa sahip 2 boyutlu elektron gazında Seebeck katsayısının yaklaşık olarak normalden 5 kat daha büyük bir değere ulaştığında aynı zamanda yüksek elektriksel iletkenlik katsayısını da koruduğu gözlenmiştir. İki boyutlu ve yüksek miktarda elektron yoğunluklu bu ortamda ve oda sıcaklığında ZT değeri 2.4 olarak elde edilmiştir [5].

Liu vd. tarafından Dy katkılı  $\text{SrTiO}_3$  seramiklerin termoelektrik özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada termoelektrik değer katsayısı maksimum 0.25 değerine 973 Kelvin sıcaklıkta  $\text{Sr}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{TiO}_3$  bileşiği için deneysel olarak belirlenmiştir [6].

## 1.2 Tezin Amacı

Literatüre bakıldığında genellikle  $\text{SrTiO}_3$  ve  $\text{SrNbO}_3$  bileşiklerinin termoelektrik özellikleri ile ilgili deneysel ve teorik birçok çalışma yer almaktadır. Bu tez çalışmasında Titanyum ve Niobyum elementlerine periyodik cetvelde yakın ve benzer yapı özellikleri gösterebilen elementler seçilerek termoelektrik modellemeleri yapılmıştır. Bu tezin amacı literatürde termoelektrik özellikleri hesaplanmış bileşikler ( $\text{SrTiO}_3$  ve  $\text{SrNbO}_3$  gibi) ile daha önceden termoelektrik özellikleri hesaplanmamış bileşiklerin hem karşılaştırmasını yapmak hem de literatüre bu yeni bileşiklerin termoelektrik modellemelerini kazandırabilmektir. Dolayısıyla bu tezde,  $\text{SrMO}_3$  [M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta]

bileşiklerinin öncelikle YFT ile elektronik yapıları incelenmiş olup ve sonra da bu bileşiklerin termoelektrik özellikleri hesaplanmaya çalışılmıştır.

### **1.3 Hipotez**

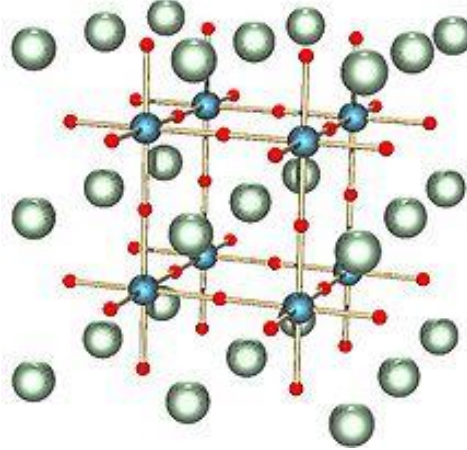
Benzer yapıya sahip malzemelerin benzer malzeme özelliklerine sahip olabileceği düşünülerek perovskite  $SrMO_3$  [M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta] yapısı içerisindeki Sr ve O atomları sabit tutularak ve yalnızca M= Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta atomları periyodik cetveldeki konumlarına göre değiştirilerek bu bileşiklerin elektronik yapı özellikleri ile termoelektrik özellikleri arasındaki ilişki belirlenmeye çalışılmıştır.



## BÖLÜM 2

### PEROVSKİTE YAPI

$\text{CaTiO}_3$  ( Kalsiyum Titanat ) mineralinin kristal yapısı ile aynı olan malzemeler perovskite yapı olarak adlandırılırlar [7]. İlk defa 1839 yılında Rusya ' nın Ural Dağları 'nda Gustav Rose tarafından keşfedilmiş ve daha sonra Rus mineralojist L . A . Perovski (1792 – 1856) ' nin adı bu bileşiğe verilmiştir.



Şekil 2.1 Perovskite Yapısı

Şekil 2.1' de Kırmızı küreler oksijen atomlarını, mavi küreler B atomlarını ve yeşil küreler de A atomlarını temsil etmektedirler.  $\text{ABO}_3$  ( $\text{A}^{+2}$   $\text{B}^{+4}$   $\text{O}_3^{-2}$ ) kimyasal formülü ile gösterilirler. A ve B farklı büyüklüklerdeki iki katyon ve O ise bu katyonlara bağlanan bir anyondur. A atomları genellikle B atomlarından daha geniştir [8, 9].



Bu tezde, çalışılan  $\text{SrMO}_3$  [M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta] bileşikleri perovskite yapıya sahiptir. Uzay grubu  $\text{Pm}_3\text{m}$  olan bu bileşiklerin  $\text{ABO}_3$  formülünde kullanılan Wyckoff atomik pozisyonları;

$$\text{A}=\text{Sr} (x=0,5 \quad y=0,5 \quad z=0,5)$$

$$\text{B}=\text{Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Lu} (x=0 \quad y=0 \quad z=0)$$

$$\text{O}(x=0,0 \quad y=0,0 \quad z=0,5)$$

şeklindedir [10].

Perovskite malzemeler, süperiletkenlik, iyonik iletkenlik, magnetorezistans, yüksek termo güç, spin bağımlı taşınma, yük düzenleme ve çok sayıda dielektrik özellikler içermesinden dolayı mikroelektronik ve telekomünikasyon alanlarında çok önemli bir yere sahiptirler [11].

Perovskite oksitlerin tercih edilmesinde; çevre dostu olmaları, düşük üretim maliyetleri, doğadan kolay elde edilebilmeleri ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmeleri gibi özelliklere sahip olmaları etkilidir [6].

## BÖLÜM 3

### TERMOELEKTRİK

Termoelektrik; ısı enerjisi ve elektrik enerjisi arasındaki ilgileri ve bu konuyla ilgili olayları inceleyen bir fizik koludur [12].

Termoelektrikle ilgili ilk çalışmalar dünya savaşlarından yaklaşık yüz yıl kadar önce 1820' li yıllarda başlamıştır. Termoelektrik ilk kez Batı Avrupa'daki bilim insanları tarafından keşfedilmiş ve geliştirilmiştir. Yapılan çalışmaların çoğu ise Berlin merkezli olmuştur [13].

1821 yılında Seebeck birbirinden farklı iki malzemeyi birleştirerek basit bir termokupl devresi elde etti. Malzemelerin birleştiği eklem (junction) noktaları arasında farklı büyüklükteki sıcaklıklardan dolayı bir elektriksel potansiyel farkın oluştuğunu gözlemledi. İlerleyen yıllarda bu etkiye "Seebeck etkisi" adı verildi.

1834 yılında Fransız fizikçi Jean Charles Athanase Peltier, birbirinden farklı iki malzemedен oluşan bir termokupl devresine elektrik akımı uyguladığında malzemelerin eklem noktalarında ısıtma veya soğutma oluştuğunu gözlemledi. "Peltier etkisi" olarak bilinen bu olay daha sonraki yıllarda buzdolaplarının üretiminde kullanıldı.

1854 yılında William Thomson (Lord Kelvin), sıcaklık gradyeni bulunan bir malzemeye akım uygulandığında ısının malzeme içinde salındığını veya soğurulduğunu önce teorik olarak tahmin etti sonra da deneysel olarak gözlemledi.

1909 yılında Altenkirch, bir termoelektrik jeneratörün maksimum verimini doğru bir şekilde türetti ve 1911 yılında da bir soğutucunun performansını belirlemeye yarayan ve

daha sonraki yıllarda adına “thermoelectric figure of merit” yani termoelektrik değer katsayısı (ZT) denilecek olan denklemin temelini attı.

1928 yılında Ioffe, yarı iletken fiziğinin modern teorisini geliştirmek amacıyla termoelektrik enerji dönüşümünü tanımladı. Bu dönüşüm termoelektrik malzemelerin nasıl üretilebileceklerini anlamaya olanak sağladığı gibi aynı zamanda transistör ve mikroelektronik fiziğini anlamının gerekli olduğunu ortaya koydu.

1930 yılında termoelektrik jeneratörü olan ilk radyo, ticari anlamda ilk kez insanlığa sunuldu.

1947 yılında Maria Telkes, %5 verime sahip ilk termoelektrik güç jeneratörünü inşa etti.

1954 yılında H. Julian Goldsmid, Bizmut Tellürid ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) tabanlı bir termoelektrik Peltier soğutucusunu kullanarak bir yüzeyi 0°C dereceye kadar soğutmayı başardı.

1959 yılında, Bizmut Tellürid ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) tabanlı termoelektrik Peltier soğutuculu tam boy ev tipi bir buzdolabı ilk kez üretildi.

1959 yılında ABD Başkanı Dwight D. Eisenhower tarafından ilk Radyoaktif Termoelektrik Jeneratör (RTG) tanıtıldı.

1968 yılında NASA uzay aracı SNAP-19 üzerinde, ilk radyoizotop termoelektrik jeneratör kullanıldı.

1970 yılında Fransa’ da, minyatür bir radyoizotop termoelektrik jeneratörlü bir kalp pili ilk defa bir insan üzerinde denendi.

1977 yılında NASA, Silikon Germanyum ( $\text{SiGe}$ ) tabanlı termoelektrik jeneratörle güçlendirilmiş Voyager 1 ve Voyager 2 uzay araçlarını tanıttı.

1993 yılında Hicks and Dresselhaus, nanoteknolojinin termoelektrik malzemelerin verimliliğinde etkisinin olabileceğini belirten bir makale yayımladılar.

1995 yılında ABD enerji bakanı John Fairbanks, otomobil motorlarında kullanılmak üzere termoelektrik jeneratörler geliştirmek için bir program hazırladı.

1998 yılında, ilk defa vücut ısısıyla çalışan Bizmut Tellürid tabanlı bir termoelektrik saat geliştirildi.

1999 yılında, termoelektrik soğutuculu otomobil koltukları üretildi.

2001 yılında, nano ölçekli malzemeler kullanılarak termoelektrik malzemelerin verimliliği hesaplandı.

2004 yılında, termoelektrik jeneratörlü otomobiller üretilmeye başlandı.

2009 yılında, nano yapıli malzemeleri ticari olarak sunmak için modern nano malzeme imalat planları geliştirildi.

2013 yılında, 36 yıl önce uzaya gönderilen Voyager 1 uzay aracı, 36 yıl boyunca termoelektrik jeneratörle yolculuğunu sürdürmüş oldu.

2014 yılında, bugüne kadar üretilen termoelektrik jeneratörlerin en büyüğü olan ve ilk kez sanayideki atık ısıyı geri dönüştürebilen termoelektrik jeneratör üretildi [14].

### **3.1 Termoelektrik Malzemeler**

Uygun veya güçlü bir şekilde termoelektrik etki gösterebilen malzemelere termoelektrik malzeme denir. En çok bilinen termoelektrik malzemeler; inorganik klatratlar, SnSe, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, silisidler, skutteruditeler, oksit tabanlı bileşikler, yarı Heusler alaşımları, SiGe, Sodyum Kobaltatlar, Mg<sub>2</sub>B<sup>IV</sup> (B<sup>IV</sup>=Si, Ge, Sn) (Magnezyum IV grubu bileşikleri) ve PbTe' dir.

### **3.2 Termoelektrik Etki**

Termoelektrik etki, sıcaklık farklarının doğrudan elektrik voltajına karşılıklı olarak dönüşümüdür. Termoelektrik aygıtı her iki tarafında sıcaklık farkı olduğu zaman bir voltaj yaratır. Ters bir durumda yani termoelektrik aygıtına voltaj uygulandığında ise bir sıcaklık farkı oluşturur. Atomik ölçekte uygulanan bir sıcaklık gradyeni malzeme içindeki yük taşıyıcılarının sıcak taraftan soğuk tarafa yayılmasına neden olur.

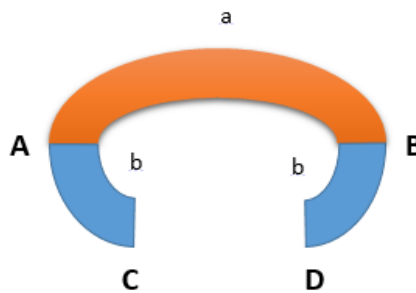
Termoelektrik etki elektrik üretmek, sıcaklık ölçmek veya maddelerin sıcaklıklarını değiştirmek için kullanılır. Çünkü ısıtmanın ve soğutmanın yönü uygulanan voltajın polaritesi (eksi veya artı) tarafından belirlenir. Bundan dolayı termoelektrik aygıtlar sıcaklık kontrolörleri olarak da kullanılabilirler.

“Termoelektrik Etki“ terimi ayrı ayrı tanımlanan üç etkiyi kapsar. Bunlar; Seebeck Etkisi, Peltier Etkisi ve Thomson Etkisi' dir. Çoğu kez kitaplarda Peltier – Seebeck Etkisi ortak

bir başlıkla belirtilir. Bunun nedeni Fransız fizikçi Jean Charles Athanase Peltier ve Baltık fizikçi Thomas Johann Seebeck' in birbirinden bağımsız olarak bu etkileri keşfetmeleridir. Joule Isısı (Joule Yasası)' na göre akım, dirençli bir malzemedan geçirildiği zaman ısı üretilir. Ancak oluşan bu ısı termoelektrik etki ile ilgili bir terim değildir, Joule Isısı' nı tanımlar. Peltier – Seebeck Etkisi ve Thomson Etkisi termodinamik olarak birbirlerine tersinir etkilerdir. Fakat Joule Isısı bu etkilerle tersinebilir değildir.

### 3.2.1 Seebeck Etkisi

1821 yılında Baltık Alman fizikçi Thomas Johann Seebeck tarafından, şekil 3.1'de gösterildiği gibi, yapılan basit bir termokupl ile başlamıştır [15]. Seebeck, farklı iki metalden yapılmış (örneğin; bakır ve demir gibi) ve birer uçları birleştirilmiş olan bu metallerin sıcaklık farklılıklarından dolayı pusula iğnesini saptırdığını keşfetmiştir. Bunun nedenini ise metallerin farklı sıcaklıklara farklı tepkiler vermesi şeklinde yorumlamıştır. Metallerin farklı tepkiler vermesinin halka içinde bir akım döngüsü meydana getirdiğini ve akım nedeniyle de oluşan manyetik alanın ise pusula iğnesini saptırdığını düşünmüştür. Seebeck, bu olaydaki elektrik akımını fark edemediği için bu fenomene termomanyetik etki adını vermiştir. Daha sonra ise Danimarkalı fizikçi Hans Christian Oersted 1823 yılında bu hatayı fark edip termomanyetik etki yerine termoelektrik adını vermiştir. Böylece tarihte ilk kez termoelektrik kavramı ortaya atılmıştır. Daha sonraki yıllarda bu etkiye Seebeck etkisi adı verilmiştir.



Şekil 3.1 Temel Bir Termokupl. A ve B noktaları iki metalin (a ve b metallerinin) bağlanma (eklem) noktalarıdır.

Sıcaklık farkı olduğu zaman birbirinden farklı olan iki metal ve yarı iletken arasında termoelektrik EMK yani bir potansiyel fark oluşur.

$$V = \int_{T_1}^{T_2} (S_B(T) - S_A(T)) dT \quad (3.1)$$

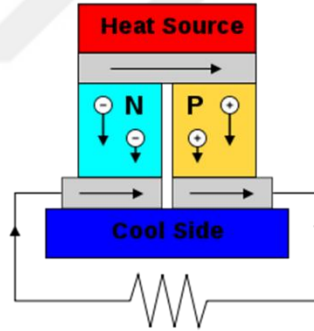
Burada  $S_A$  ve  $S_B$ ; A ve B metallerinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayılarıdır.  $T_1$  ve  $T_2$  ise metallerin birleşme noktalarının sıcaklıklarıdır.

Seebeck katsayıları; sıcaklık fonksiyonu olarak doğrusal olmadıkları gibi iletkenlerin mutlak sıcaklıklarına, iletken malzemelerin cinsine ve iletken malzemelerin moleküler yapılarına bağlıdır.

Eğer Seebeck katsayıları, ölçülen sıcaklık değeri için sabit olurlarsa yani sıcaklığa bağlı olmazlarsa;

$$V = (S_B - S_A)(T_2 - T_1) \quad (3.2)$$

şeklindeki bir ifadeyle potansiyel fark hesaplanabilir.



Şekil 3.2 Termoelektrik Üretimi ( Seebeck Etkisi )

Şekil -3.2' te görüldüğü gibi, Seebeck etkisi sıcaklık farkını ölçmek için genellikle termokupllarda kullanılır. Birden fazla termokupl seri bağlanarak termopiller yapılabilir ve seri bağlanmış olan bu termokuplların sayısı arttıkça da çıkış voltajı artar [16].

### 3.2.2 Peltier Etkisi

İki farklı iletkenin elektriklenmiş bir eklemesindeki ısıtma veya soğutma varlığıdır ve 1834 yılında Fransız fizikçi Jean Charles Athanase Peltier bu etkiyi keşfettiği için onun adı verilmiştir.

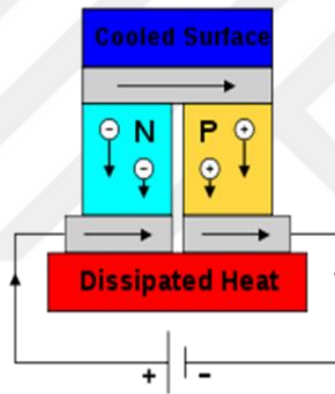
A ve B gibi farklı iki iletken ile oluşturulmuş (birleştirilmiş) bir halkaya akım uygulandığı zaman iletkenlerin bağlı olduğu noktalar (eklemler) ısınır ya da soğurlar. Peltier katsayısı uygulanan bu akım sonucunda ne kadar ısıtma ya da ne kadar soğutma elde edildiğini ifade eder.

Bir eklem üzerinde birim zaman başına üretilen ısı miktarı  $q$ ,  $\pi_A$  ve  $\pi_B$ ; A ve B iletkenlerinin Peltier katsayıları olmak üzere ve  $I$  ise A' dan B' ye doğru elektrik akımı olmak üzere;

$$q = (\pi_A - \pi_B)I \quad (3.3)$$

eşitliğiyle verilir.

Buradaki Peltier katsayısı  $\pi = I/q$  amper başına watt olarak veya volt olarak ölçülür.



Şekil 3.3 Termoelektrik Soğutma ( Peltier Etkisi )

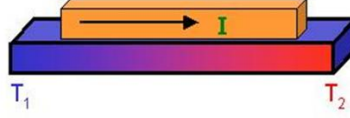
Şekil – 3.3' te akım uygulandığı zaman bir eklemden diğer eklem elektronlar transfer edilecek ve bu elektronlar beraberinde sahip oldukları enerjiyi de bir eklemden diğerine taşımış olacaklardır. Elektronların ayrıldığı eklem soğuyacak ve elektronların gittiği eklem ise ısınacaktır.

Eklemde üretilen ısının yalnızca Peltier etkisiyle üretildiğini söyleyemeyiz. Çünkü Joule ısısı ve termal gradyenin etkilerinin de katkıları olabilir.

Peltier katsayıları sıcaklığa bağlıdır. Isı transferinin yönü akım yönü ile değiştirilir. Yük akımı bir eklem karşısında sürekli olmalıdır , eğer  $\pi_A$  ve  $\pi_B$  farklı olursa , ilişkili ısı akışı bir süreksizlik geliştirecektir. Bu nedenle Peltier etkisi , Seebeck etkisinin tersi olarak kabul edilebilir.

### 3.2.3 Thomson Etkisi

Thomson etkisi, 1851 yılında William Thomson yani Lord Kelvin tarafından önce tahmin edilmiş sonra da ispatlanmıştır.



Şekil 3.4 Thomson Etkisi

Sabit sıcaklıkta tutulan iki farklı malzemenin ekleminden (junction) bir akım geçtiğini düşünelim. Bu elektrik akımı termal bir akım boyunca sürüklenecektir. Sürüklenme süresince akımın büyüklüğü ve yönü Seebeck katsayılarına bağlıdır. Eğer sıcaklıklar birbirinden farklı olursa, termal enerji eklemeye girdiğinden farklı bir oranda eklemenden ayrılacaktır. Böylece ısı eklem noktasında ya üretilip yayılacaktır ya da absorbe olacaktır. Bu durum Thomson etkisi olarak bilinir.

Bu durumu şöyle de düşünebiliriz: Sol tarafta bir p tipi malzeme (pozitif yük taşıyıcıları sağa doğru hareket eden) olduğunu ve sağ tarafta bir n tipi malzeme (negatif yük taşıyıcıları sola doğru hareket eden) olduğunu varsayalım. Böyle bir durumda hem p tipi malzeme hem de n tipi malzeme ısıyı eklemeye doğru taşıyacaklardır ve eklem üzerinde güç oluşturmuş olacaklardır.

J akım yoğunluğu taşıyan, homojen bir iletkende, hacim başına ısı üretimi

$$q = \rho J^2 - \frac{\mu J dT}{dx} \quad (3.4)$$

şeklindedir. Bu eşitlikte ;

$\rho$  ; metalin direnci

$dT/dx$  ; metalin sıcaklığının konumla değişim oranı

$\mu$  ; Thomson katsayısı

$\rho J^2$  ; ifadesi Joule ısıdır.

$\frac{\mu J dT}{dx}$  ; ifadesi de Thomson ısıdır. Metalin cinsine göre işareti negatif veya pozitif olur.



Thomson etkisi termoelektrik aygıtlarda her ne kadar birincil öneme sahip olmasa da detaylı hesaplamalarda da bu etki ihmal edilmemelidir.

### 3.3 Termoelektrik Özellikler

Bu tez çalışmasında termoelektrik özellikler olarak bileşiklerin; elektriksel iletkenlik katsayıları, Seebeck katsayıları, termal iletkenlik katsayıları, Hall direnci katsayıları ve termoelektrik değer katsayıları incelenmiştir.

#### 3.3.1 Elektriksel İletkenlik

Elektriksel iletkenlik malzemenin elektriksel karakterini belirlemek için kullanılan bir parametredir. Elektriksel iletkenlik ve elektriksel direnç arasındaki ilişki;

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.5)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Bu eşitlik aynı zamanda bir malzemeye uygulanan elektrik akımının iletkenliğinin basit bir göstergesidir.  $\sigma$  'nın birimi  $(\Omega m)^{-1}$  'dir. Metaller, iyi bir iletkenler ve  $10^2 - 10^8 (\Omega m)^{-1}$  iletkenlik aralığına sahiptirler. Yalıtkanlar, düşük iletkenliğe sahiptirler ve iletkenlik aralıkları  $10^{-10}$  ve  $10^{-12} (\Omega m)^{-1}$  'dir. Yarı iletkenler ise orta seviyede iletkenliğe sahip olup iletkenlik aralıkları  $10^{-6}$  ve  $10^4 (\Omega m)^{-1}$  arasındadır [17].

#### 3.3.2 Seebeck Katsayısı

Seebeck etkisinin büyüklüğü Seebeck katsayısı ile ifade edilir. Seebeck katsayısının birimi sıcaklık başına düşen voltajdır. Genellikle Kelvin başına mikrovolt olarak ifade edilir ve

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3.6)$$

denklemleri yardımıyla hesaplanır.  $\Delta V$ ; termoelektrik malzemenin sıcak ve soğuk bölgeleri arasındaki voltaj farkı,  $\Delta T$  ise sıcak ve soğuk bölgeler arasındaki sıcaklık değişimini ifade eder. Seebeck katsayısı pozitif veya negatif değerler alabilir. P tipi malzemelerde Seebeck katsayısı pozitif, N tipi malzemelerde ise Seebeck katsayısı negatif değerler alır.

#### 3.3.3 Termal İletkenlik

Bir malzeme için termal iletim, termal enerjinin yüksek olduğu bölgeden düşük olduğu bölgeye doğru taşınır. Bir malzemenin ısı transfer yeteneği;

$$q = k \frac{dT}{dx} \quad (3.7)$$

ifadesi ile belirlenir. Bu ifadede  $k$ ; termal iletkenlik katsayısı,  $q$ ; birim zamanda birim alanda gerçekleşen ısı akışıdır.  $dT/dx$  ise sıcaklık gradyenidir.

Katı malzemelerde ısı, örgü titreşim dalgaları (fononlar) ve serbest elektronlar aracılığıyla taşınır. Dolayısıyla termal iletkenlik bu iki durumdaki katkıların toplamına eşit olur.

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \quad (3.8)$$

Bu denklemde  $\kappa_e$ ; elektronik termal iletkenliği ve  $\kappa_l$ ; örgü termal iletkenliğini temsil etmektedir.

$\kappa_l$  katkısı fononların sıcaklık gradyeninin mevcut olduğu yüksek sıcaklık bölgelerinden düşük sıcaklık bölgelerine doğru net bir taşınması sonucu oluşur. Bu taşınma sırasında serbest elektronların sahip oldukları kinetik enerji atomlar üzerinde titreşim oluşturdukları için bu katkı elektronik termal iletkenlik olan  $\kappa_e$  ile ifade edilir.

Saf veya nispeten saf metaller, termal enerjiyi yüksek bir verimle taşıyan serbest elektronlara sahip oldukları için yüksek termal iletkenliğe sahiptirler [17].

### 3.3.4 Hall Direnci

Hall etkisi 1879 yılında Dr. Edwin Hall tarafından keşfedilmiştir. Bu etki; manyetik alanda yer alan ve üzerinden akım geçen bir iletken malzeme boyunca gerilim meydana gelmesi şeklinde tanımlanmaktadır. İletken malzeme boyunca oluşan gerilimin doğrultusu ise iletken üzerinden geçen akımın ve manyetik alanın yönlerine diktir.

Hall direnci;

$$R_H = \mu_H \cdot \rho \quad (3.9)$$

bağıntısıyla hesaplanır. Bu bağıntıda  $R_H$ ; Hall direnci katsayısı,  $\rho$ ; elektriksel iletkenlik ve  $\mu_H$ ; elektron Hall mobilitésinin sıcaklık bağımlılığını temsil etmektedir [17].

### 3.3.5 Termoelektrik Değer Katsayısı (Thermoelectric Figure of Merit)

Termoelektrik malzemelerin performanslarına etkide bulunan birçok faktör vardır. Bu faktörler arasında; malzemenin boyutu, termal gücü, direnci, malzemeye uygulanan ısı

ve malzemeye yapılan katkı miktarı ilk sıralarda yer almaktadır. Termoelektrik malzemelerin değer katsayıları boyutsuz bir büyüklük olan ZT ile ifade edilir.

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte S; Seebeck katsayısı,  $\sigma$ ; elektriksel iletkenlik katsayısı,  $\kappa$ ; termal iletkenlik katsayısı ve T mutlak sıcaklıktır. Eğer bir termoelektrik malzeme için  $ZT < 1$  ise malzeme düşük termoelektrik performansa sahiptir.  $ZT = 1$  durumunda malzeme ideal performans gösterirken ve  $ZT > 1$  ise yüksek performans sergiler.

İyi bir termoelektrik malzemedeki ZT değerinin yüksek olması beklenir. Bu yüzden elektriksel iletkenliklerinin ve Seebeck katsayılarının yüksek, termal iletkenlik katsayılarının ise düşük olması gerekir. Yüksek derecede katkılanmış yarı iletkenler iyi termoelektrik değer katsayılarına sahiptirler. Yarı iletkenlerin termoelektrik özelliklerinin metallere ve yalıtkanlardan daha iyi Çizelge 3.1’de gösterilmiştir [18].

Çizelge 3.1 Metallerin , yarı iletkenlerin ve yalıtkanların 300 Kelvin sıcaklığındaki termoelektrik özelliklerinin karşılaştırılması

Özellik	Metaller	Yarı İletkenler	Yalıtkanlar
S , Seebeck Katsayısı ( $\mu\text{VK}^{-1}$ )	~ 5	~ 200	~ 1000
$\sigma$ , Elektriksel İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	~ $10^6$	~ $10^3$	~ $10^{-12}$
Z , ( $\text{K}^{-1}$ )	~ $10^{-6}$	~ $2 \times 10^{-3}$	~ $5 \times 10^{-17}$

## YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

## 4.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Kuantum mekaniğinde bir  $\Psi$  dalga fonksiyonu; bir sistemin enerjisi, momentumu, konumu ve sistemdeki parçacık yoğunluğu ile ilgili tüm bilgileri içerir. Tek parçacıklı veya çok parçacıklı bir sistem için  $\Psi$  dalga fonksiyonunu hesaplarken bir  $v(r)$  potansiyelini belirleyip Schrödinger denkleminde yazmak yeterlidir.  $\Psi$  dalga fonksiyonunu tek parçacıklı veya çok parçacıklı sistemler için hesaplamada bu iki durum arasındaki tek fark belirlenen  $v(r)$  potansiyelinin karmaşıklığından ileri gelmektedir. Tek parçacıktan oluşan bir sistemin Schrödinger denklemi;

$$\left[ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) \right] \Psi(r) = \varepsilon \Psi(r) \quad (4.1)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Bu denklemde  $\hbar$  Planck sabitini,  $m$  parçacığın kütlesini,  $v(r)$  sistemin potansiyelini,  $\Psi$  dalga fonksiyonunu ve  $\varepsilon$  ise enerjiyi temsil etmektedir. Eğer birden fazla elektron varsa yani çok parçacıklı bir sistem için Schrödinger denklemi;

$$\left[ \sum_i^N \left( \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(r_i) \right) + \sum_{i < j} U(r_i, r_j) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (4.2)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Bu ifadede  $N$  elektron sayısını,  $U(r_i, r_j)$  elektron etkileşimini temsil etmektedir. Bu ifadedeki tüm ölçülebilir nicelikler Schrödinger denklemi (SD) ile belirlenen bir operatörün beklenen değerinin kullanılmasıyla elde edilebilir. Bu durum;

“  $v(r) \xrightarrow{SD} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \dots | \Psi \rangle} \text{ölçülebilir nicelikler}$  “ şeklinde özetlenebilir [19].

Çok parçacıklı sistemlerde ilave elektron-elektron etkileşimlerini Schrödinger denklemiyle çözmeye çalışmak oldukça karmaşık ve simülasyon programlarında

hesaplanmaya çalışılması ise maliyet ve zaman gerektiren bir iştir. Birkaç yüz elektrondan fazlasına sahip sistemler için çok parçacıklı bir tam dalga fonksiyonuna ait Schrödinger denklemini çözmeye çalışmak bugünkü modern hesaplama gücünün çok ötesindedir. Böyle bir durumda, bütün elektron-elektron etkileşimlerini ortadan kaldırarak çok parçacıklı bir sistemi tek parçacıklı bir sistem haline indirgeyen Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi alternatif bir yöntem olarak seçilebilir. Bu durumun temelinde Hohenberg-Kohn Teoremi ve Kohn-Sham eşitlikleri vardır [20, 21].

Hohenberg-Kohn Teoremi dejenere olmayan bir temel durum enerjisinin temel durum yük yoğunluğunun bir fonksiyoneli ( $n_0(r)$ ) olduğunu belirtir.  $\Psi$  dalga fonksiyonu sistem ile ilgili tüm bilgileri içerdiğinden dolayı herhangi bir temel durum operatörü temel durum yoğunluğunun fonksiyoneli.  $O_0$  genel ölçülebilir nicelikler ve  $\hat{O}_0$  ise  $O_0$ ' ı elde eden bir operatör olmak üzere;

$$O_0[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | \hat{O}_0 | \Psi_0[n_0] \rangle \quad (4.3)$$

şeklindedir. Bu eşitlik birinci Hohenberg-Kohn Teoremi olarak adlandırılır.  $V$  potansiyeline sahip bir sistem için daha özel bir ölçülebilir nicelik ise temel durumdaki enerjidir.

$$E_{v,0} = E_v[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | \hat{H} | \Psi_0[n_0] \rangle \quad (4.4)$$

Denklem 4.4, temel durumdaki  $E_0$  enerjisini bulmak içindir. Hamiltonyenin beklenen değeri  $\Psi_0$  temel durum dalga fonksiyonuna göre belirlenir.  $\Psi_0$  temel durum dalga fonksiyonunun sadece temel durum yoğunluğunu yeniden üretmesi gerekmez aynı zamanda enerjiyi de minimuma indirgemesi gerekir. Bu durum ilerleyen eşitliklerde belirtilmiştir;

$$E_{v,0} = \min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi_0[n_0] | \hat{H} | \Psi_0[n_0] \rangle \quad (4.5)$$

Enerji için  $\hat{H}$  Hamiltonyen operatörü,  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$  şeklindedir.

$$E_{v,0} = \min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi_0[n_0] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi_0[n_0] \rangle \quad (4.6)$$

Denklem 4.6' da  $T$ ; kinetik enerjisi,  $U$ ; elektron-elektron etkileşimi  $V$  potansiyelinden bağımsızdır. Sonuç olarak Sadece  $V$  potansiyelinin parçacık yoğunluğu ile uyumlu bir şekilde tanımlanması gerekir. Denklem 4.5 ve 4.6 bu duruma göre düzenlenirse;

$$E_{v,o} = \min_{\Psi \rightarrow n_o} \langle \Psi_o[n_o] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_o[n_o] \rangle + \int d^3r n(r)v(r) \quad (4.7)$$

eşitliği elde edilir. Varyasyon prensibi ile denklem 4.7' nin sağ tarafı iki parçadan oluşur. Birinci parça potansiyel enerjinin kinetik enerjiden bağımsızlığı ve ikinci parça elektron-elektron etkileşimleridir.

Hohenberg-Kohn Teoremi' nin başka bir yönü ise  $\Psi$  dalga fonksiyonu ile uyumlu Hamiltonyenin beklenen değerlerini hesaplarken  $\Psi_o$  temel durum dalga fonksiyonuna göre daha büyük temel durum enerji değerlerini verecek olmasıdır. Yani, eğer enerji  $n'$  ( $n' = n_o$ ) bir deneme yoğunluğuyla hesaplanırsa  $E_o$  temel durum enerjisinden daha düşük bir değere ulaşamaz anlamına gelir. Denklem 4.8' de verilen bu kavram ikinci Hohenberg-Kohn Teoremi olarak adlandırılır.

$$E_v[n_o] \leq E_v[n'] \quad (4.8)$$

Hohenberg-Kohn Teoremi çok parçacıklı bir Schrödinger denklemini baypas etmeye bir yol sağlar. Bunun nedeni  $\Psi$  dalga fonksiyonunun ve dolayısıyla bütün ölçülebilir nicelikler parçacık yoğunluğunun fonksiyonelleri olarak varsayılmasıdır. Hatta bu basitleştirme ile ilgili olarak hala elektron-elektron etkileşimleri (U) problemi vardır. Walter Kohn ve Lu Jeu Sham, birbirleriyle etkileşmeyen bir sistem üzerine, n elektron yoğunluğunu koruyarak, istenilen ölçülebilir niceliklerin orijinal etkileşim sistemini eşleyerek ve hesaplamayı daha da kolaylaştırmak amacıyla bir konsepti tanıttı. U elektron-elektron etkileşmesi olmadan tek parçacıklı bir problem üzerine U elektron-elektron etkileşmesi ile çok parçacıklı problemin sistematik bir haritasının ortaya çıkarılmasını sağlar. Etkileşme olmayan bir sistemin enerji fonksiyoneli;

$$E_S[n] = \langle \Psi | \hat{T}_S + \hat{V}_S | \Psi \rangle \quad (4.9)$$

$$\hat{T}_S + \hat{V}_S = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (4.10)$$

ile ifade edilir. Bu denklemlerde  $\hat{T}_S$  etkileşme olmayan bir sistemin kinetik enerjisi ve  $\hat{V}_S$  ise genellikle Kohn-Sham potansiyeli olarak adlandırılan dış etkili bir potansiyeldir. Hayali tek parçacıklı bir sistemin dış etkili potansiyeli; çok parçacıklı sistemin potansiyeli ile birlikte Hartree potansiyeli ve değiş-tokuş korelasyon potansiyellerinin toplamıdır.

$$V_S = V + V_H + V_{XC} \quad (4.11)$$

Bu denklemde  $V_H$  Hartree potansiyeli elektron-elektron Coulomb itmesini tanımlar ve  $V_{XC}$  değiş-tokuş korelasyon potansiyelleri yük yoğunluğuna bağlı  $E_{XC}$  değiş-tokuş korelasyon enerjisinin varyasyonunu tanımlar. Bu nedenle Schrödinger denklemini yardımcı tek parçacıklı bir sistem için;

$$\left[ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_S(r) \right] \Phi(\vec{r}) = \varepsilon \Phi(\vec{r}) \quad (4.12)$$

haline dönüşür. Bu eşitlikte  $\Phi(\vec{r})$  Kohn-Sham dalga fonksiyonu etkileşim olmayan hayali bir sistemin elektronik durumlarını temsil etmektedir.  $\Phi(\vec{r})$  ifadesinin herhangi bir fiziksel anlamı yoktur. Kohn-Sham etkileşim olmayan değiştirilmiş bir Schrödinger denklemini çözerken, Hohenberg-Kohn Teoremi  $E[n]$  fonksiyonelinin minimuma indirgenmesi ile Schrödinger denklemini baypas eder. Etkileşim olmayan bir sistemin yük yoğunluğu varsayımı yardımcı denklem ile hesaplanan etkileşim olan bir sistemin yük yoğunluğunu yeniden üretir ve bu durum Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini mümkün kılar;

$$n(\vec{r}) = n_S(\vec{r}) = \sum_i^N f_i |\Phi_i|^2 \quad (4.13)$$

bu eşitlikte  $f_i$ ,  $i$ . Orbitalin işgalini temsil etmektedir. Bu varsayımlar, kimyada bağlanma enerjilerinin hesaplanmasında ve fizikte elektronik yapı hesaplamalarında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi' ni güçlü bir araç haline dönüşmeyi sağlamaktadır.

## 4.2 Elektronik Yapı Özellikleri

Bileşiklerin elektronik yapı özellikleri; enerji-hacim grafikleri (örgü sabitlerinin elde edilmesi için), elektron yoğunlukları, bant yapıları ve durum yoğunlukları olarak bu başlıkta incelenmiştir.

### 4.2.1 Enerji-Hacim İlişkisi

Enerji değerlerinin minimum olduğu durumlarda bileşiklerin hacimleri ile örgü sabitleri arasındaki ilişki bileşikler kübik yapıda olduğu için  $\sqrt[3]{\text{hacim}} = \text{örgü sabiti}$  şeklinde Wien2k programında elde edilmiştir [22].

### 4.2.2 Elektron Yoğunluğu

Kuantum mekaniğinde ve kuantum kimyasında elektron yoğunluğu, verilen herhangi bir noktayı çevreleyen sonsuz bir elemanın elektron işgalinin olasılığının bir ölçüsünü

belirtir. N elektronlu normalize bir dalga fonksiyonunun elektron yoğunluğu (r ve s sırasıyla uzaysal ve spin değişkenleri);

$$\rho(r) = N \sum_{S_1} \dots \sum_{S_N} \int dr_2 \dots \int dr_N |\Psi(r_1, S_1, r_2, S_2, \dots, r_N, S_N)|^2$$

$$= \langle \Psi | \hat{\rho}(r) | \Psi \rangle \quad (4.14)$$

şekindedir. Bu eşitlikte gözlemlenebilir yoğunluğa karşı gelen operatör,

$$\hat{\rho}(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{S_i} \delta(r - r_i) \quad (4.15)$$

ifadesi ile verilir.

Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorilerinde dalga fonksiyonu N orbitalden oluşmuş tek bir Slater determinantı ile verilir. Bu durumda yoğunluk ( $\varphi_k'$  ya karşılık  $n_k$ );

$$\rho(r) = \sum_{k=1}^N n_k |\varphi_k(r)|^2 \quad (4.16)$$

ifadesine eşit olmuş olur [23].

#### 4.2.3 Bant Yapısı

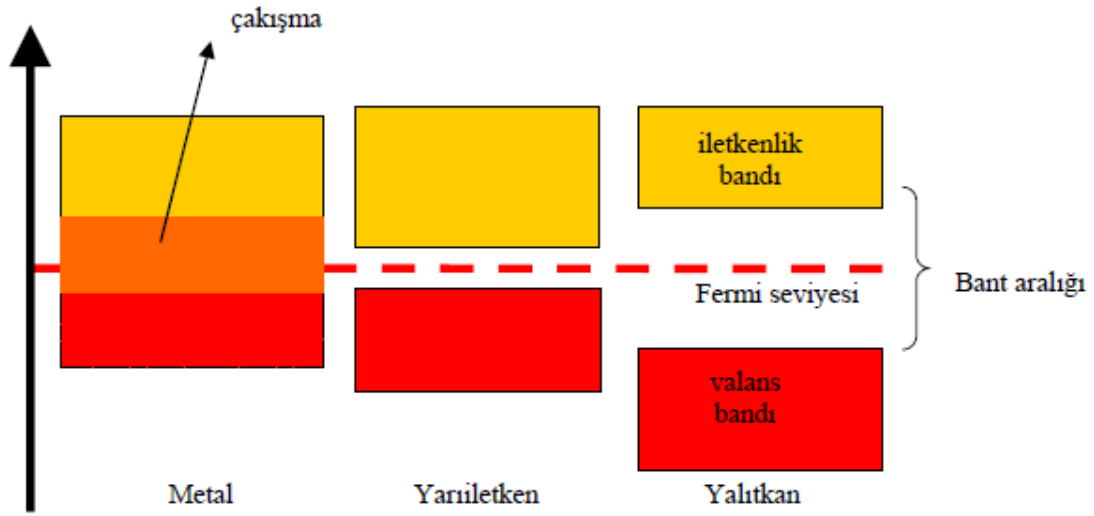
Kristal yapıyı oluşturan atomlar birbirlerinden uzaklaştıkça uyarılmış atomlarla benzer şekilde davranış sergilerler. Atomlar birbirlerine yaklaştıkları zaman ise en dış yörüngede bulunan elektronlarla etkileşim durumuna geçmeye başlarlar. Ortaya çıkan etkileşim ile birlikte elektronlar gruplaşarak enerji bandını oluştururlar. Ancak bu enerji bantları birbirlerinden ayırırlar. Enerji bantlarını birbirinden ayıran bu enerji bölgeleri yasak bölge ya da yasak enerji aralığı olarak tanımlanır. Yasak bölgelerin elektronlarla işgal edilmeleri mümkün değildir.

Enerji seviyelerinin işgal edilmesi durumu Pauli Prensipli' ne dayanır. Bu işgal durumu elektronların sahip oldukları enerjileri etkiler. Bir kristalde bulunan atomların sayısı yaklaşık olarak  $10^{23}$  mertebesinde ve enerji seviyelerindeki aralık ise birkaç eV kadardır. Bu sebeple komşu seviyeler arasında mesafe çok olduğu için sürekli olarak enerji bandı oluşumu gerçekleşir. İç yörüngelerdeki elektronlar çekirdeğe daha yakındırlar ve etkileşimleri de oldukça zayıftır. Bu etkileşimlerin neden olduğu enerji bant aralıkları ise daha küçüktür.

Atomların dış kabuklarında yer alan elektronların bulunduğu bant, valans bandı olarak tanımlanır. Valans bandı kısmen ya da tamamen doludur. Bir kristalin iletkenliği veya yalıtkanlığı valans bandı ile belirlenir. Valans bandının doldurulmuş olması veya valans



bandı ile iletim bandı arasındaki enerji aralığının büyüklüğü, malzemenin iletken, yalıtkan veya yarı iletken özelliğe sahip olmasını belirler.



Şekil 4.1 Metal, yarı iletken ve yalıtkanlardaki enerji bant aralıkları

Şekil 4.1' de metal olan ya da metalik özellik gösteren malzemelerde Fermi enerjisi izinli bir bant içerisinde yer alır ve iletim bandı ile valans bandı arasındaki mesafe (yasak aralık) yok denecek kadar azdır. Bu elektriksel iletkenliğin yüksekliği anlamına gelir. Yalıtkan malzemelerde valans bandı tamamen dolu durumdayken iletim bandı tamamen boştur. Yalıtkan malzemelerde valans ve iletim bantları arası 8-9 eV kadar ya da daha fazla büyüklükteki bir  $E_g$  yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır. Aynı zamanda Fermi enerjisi de bu yasak enerji aralığında bulunur. Yarı iletken malzemelerin bant yapıları ile yalıtkan malzemelerin bant yapılarının aynı olmalarına rağmen yasak enerji aralıkları yarı iletken malzemelerde yaklaşık 0,15 – 4,7 eV olduğu için valans bandından iletim bandına elektron geçişi mümkündür. Bu durumda yarı iletken malzemedeki elektronlar iletim bandındaki izinli enerji seviyelerinde kendilerine yer buldukları zaman elektriksel olarak iletkenliği de sağlamış olurlar [24].

#### 4.2.4 Durum Yoğunluğu

Durum yoğunluğu, her enerji seviyesindeki mümkün olan durumlar hakkında sayısal bilgi verir. Durum yoğunlukları için yüksek bir değerin olması mevcut enerji durumları için yüksek bir oranda işgal edilmeye hazır olduğu anlamına gelir. Bir enerji seviyesinde işgal için mümkün durumların olmaması durum yoğunluklarının değerin sıfır olması demektir.  $[E, E+dE]$  enerji aralığındaki bir E enerjisinin birim hacimdeki yoğunluğu;

$$D_n(E) = \frac{d\Omega_n(E)}{dE} \quad (4.17)$$

eşitliği ile ifade edilir [25].

### 4.3 WIEN2k Paket Programı

WIEN2k, Fortran dilinde yazılmış, katılar için kuantum mekaniksel olarak elektronik yapı hesaplamalarını yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak yapabilen bir paket programdır [26]. Temelinde tam potansiyel güçlendirilmiş düzlem-dalga ve yerel orbitaller metodu vardır. Bant yapısı hesaplamalarında en doğru şemalar üretebilen programlardan biridir. Tüm elektron düzenlemelerinde rölativistik etkiler ile birlikte birçok özelliklere sahiptir [27]. Wien2k programı c kodları ile birbirlerine bağlı bağımsız programlarla oluşturulmuştur. Şekil 4.1' deki Wien2k programının akışında da yer alan bu bağımsız programlar aşağıda açıklanmaya çalışılmıştır.

**1.NN:** Bu program bileşiğin birim hücresindeki atomik konumların yer aldığı “case.struct” yani yapı bilgilerinin bulunduğu dosyayı kullanarak atomların en yakın komşu atoma olan uzaklıklarını hesaplar. Eğer atomik kürelerde çakışma sorunu oluşursa program bunu kullanıcıya ekran üzerinden bildirir.

**2.SGROUP:** Yapı dosyasında (case.struct) yer alan kristal yapının örgü tipi, örgü sabiti ve atomik konumlarını (x,y,z) kullanarak kristal yapının uzay grubunu belirlemeye çalışır.

**3.SYMMETRY:** Yapı dosyasındaki (case.struct) kristalin örgü tipi ve atomik koordinatlarını kullanarak uzay grubu simetri operatörlerini üretir. Ayrıca her atomun konumu için nokta grubunu da belirler.

**4.LSTART:** Bu program rölativistik ve atomik LSDA kodudur. Hartree atomik birimlerini kullanır ancak enerji değerleri output dosyalarında Rydberg birimine çevrilmiş olarak üretilir. Dstart tarafından kullanılan atomik yoğunlukları kullanarak SCF hesaplamalarına katkı sağlar.

**5.KGEN:** Brillouin bölgesindeki k örgülerini oluşturmayı sağlar. Bu nedenle toplam k sayısı önemlidir. Uygun olan durumlarda k örgüsünün yüksek simetri noktalarının doğrultularından kaydırılıp kaydırılmayacağını kullanıcıya sorar.

**6.DSTART:** Lstart programı ile oluşturulan atomik yoğunluklardan kristalin başlangıç yük yoğunluğunu hesaplar. Eğer spin polarize bir hesap yapılacaksa spin up ve spin down durumlarının ayrı ayrı hesaplanmasını sağlar.

**7.LAPW0:** Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ve Coulomb potansiyelinden oluşan toplam potansiyeli toplam elektron yoğunluğu aracılığıyla hesaplar.

**8.ORB:** l,m yörüngesel kuantum sayılarına bağlı olarak atomik kürelerin içerisinde bulunan sıfırdan farklı değerlere sahip yörüneye bağlı potansiyelleri hesaplar.

**9.LAPW1:** Hamiltonyen ve çakışma matrisini hazırlayıp özdeğerleri ve özvektörleri hesaplayarak "case.vector" dosyasına yazılmasını sağlar.

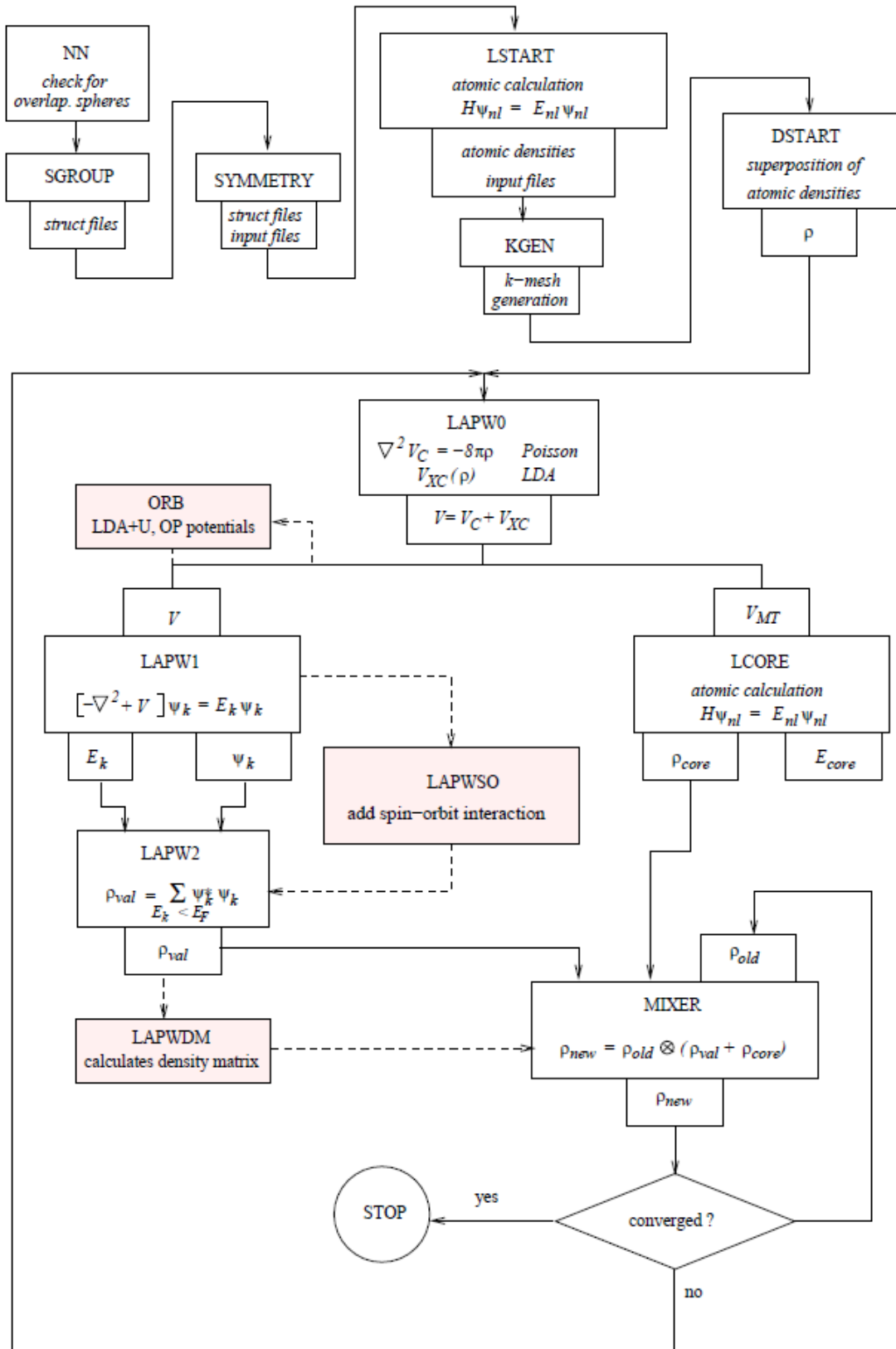
**10.LAPWSO:** Skaler rölativistik dalga fonksiyonlarını kullanarak, lapw1 programıyla elde edilen, "case.vectorso" dosyasında yer alan özdeğerleri ve özvektörleri hesaplar.

**11.LAPW2:** "case.energy" ve "case.vector" dosyalarını kullanarak Fermi Enerjisi' ni (yarı iletken bir malzeme için Fermi Enerjisi valans bandının maksimum olduğu noktaya göre belirlenir.) ve elektronik yük yoğunluklarını hesaplar.

**12.LAPWDM:** ORB koduyla üretilmiş olan bağımlı potansiyellere gerekli olan yoğunluk matrisinin hesaplanmasını sağlar. Dipol ve orbital katkısı ile birlikte orbital momentini de hesaplar.

**13.LCORE:** Bu program kodu, LSDA atomik kodunun değiştirilmesiyle elde edilmiş olup potansiyelin küresel kor durumlarının hesaplanmasını sağlar. Atomik kuvvetlere gelen katkılar yine bu program sayesinde oluşturulur.

**14.MIXER:** Çekirdeğin içindeki farklı durumlar için (kor, yarı kor ve valans) elektron yoğunluklarını hesaplayarak toplam yoğunluğu üretir.



Şekil 4.2 Wien2k programının akış şeması

**15.TETRA:** Toplam (DOS) ve parçalı (kısmi) durum yoğunluklarını hesaplar.

**16.QTL:** Kristal içerisindeki seçili atomlar için ayrı ayrı ve toplam durum yoğunluklarının hesaplanması için giriş bilgilerini oluşturmayı sağlar.

#### 4.4 Boltzmann Transport Teorisi

Termoelektrik malzemelerin performans verimlilikleri boyutsuz bir parametre olan ZT termoelektrik değer katsayısı ile belirlenir.

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_e + \kappa_l} \quad (4.18)$$

Bu ifadede S; Seebeck katsayısı,  $\sigma$ ; elektriksel iletkenlik, T; mutlak sıcaklık,  $\kappa_e$ ; elektronik termal iletkenlik ve  $\kappa_l$ ; örgünün termal iletkenliğe katkısını temsil etmektedir.

Bu özellikleri Boltzmann Transport eşitliğiyle ( $\kappa_l$  hariç) hesaplamak mümkündür.

$$\frac{df(r,k,t)}{dt} = \nabla_r f(r, k, t) \cdot V_k + \nabla_k f(r, k, t) \cdot \frac{F}{\hbar} + \frac{\partial f(r,k,t)}{\partial t} = \frac{\partial f(r,k,t)}{\partial t} \Big|_{scatt} \quad (4.19)$$

Denklem 4.19 termodinamik dengede olmayan bir akışkanın istatistiksel olarak davranışını tanımlamaktadır. Bu denklemde;

$f(r, k, t)$ ; hem uzaya hem de zamana bağlı olabilen elektronların dağılımı,

$\epsilon_k$ ; k momentumlu elektronların enerjisini,

F; grup hareketini oluşturan ve uygulanan alanlardan kaynaklanan bir kuvveti,

$\frac{\partial f(r,k,t)}{\partial t} \Big|_{scatt}$ ; saçılmadaki dağılıma bağlı olan varyasyonu,

$v_k$ ; k momentumlu elektronların grup hızını ifade etmektedir.

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \epsilon_k \quad (4.20)$$

Elektronlar bir sıcaklık gradyenine ve bir elektrik alanına dahil olduklarında buldukları duruma uymak zorunda kalırlar. Bu tarz kısıtlamalar altında elektron dağılımı değişir ve kararlı bir duruma geçer. Kararlı bir hal durumu için küçük sıcaklık veya konsantrasyon gradyeninin ve elektrik alanın dağılım fonksiyonundaki zaman varyasyonu uzay varyasyonununun dağılımından daha küçük olduğu için  $\frac{\partial f}{\partial t}$  terimi ihmal edilebilir. Bu durumda Boltzmann denklemi;

$$v_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial T} \nabla T + v_k \cdot (-e) \frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} E = \frac{\partial f_k}{\partial t} \Big|_{\text{scatt}} \quad (4.21)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemden ; (-e); elektron yükü, T sıcaklık ve E elektrik alanı temsil etmektedir. Relaksasyon-zaman yaklaşımı altında, bir sıcaklık gradyeninin ve uygulanan bir elektrik alanın etkisinde denge durumundan kararlı duruma geçişin doğrusal bir gelişim göstermesi;

$$v_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial T} \nabla T + v_k \cdot (-e) \frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} E = \frac{f_k^0 - f_k}{\tau_k} \quad (4.22)$$

$$f_k^0 = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} + 1} \quad (4.23)$$

şeklinde.  $f_k^0$  terimi dengedeki elektronik dağılımı,  $\mu$  kimyasal potansiyeli ve  $\tau_k$  ise relaksasyon zamanını ifade etmektedir.

Transport eşitliklerindeki elektrik akımı ve termal akım sıcaklık gradyenine ve uygulanan elektrik alana bağlıdır.

$$J = L_{EE} E + L_{ET} \nabla T \quad (4.24)$$

$$Q = L_{TE} E + L_{TT} \nabla T \quad (4.25)$$

$\nabla T = 0$  olduğunda elektriksel iletkenlik;

$$J = \sigma E \Rightarrow \sigma = L_{EE} \quad (4.26)$$

$J = 0$  olduğunda yani akım olmadığında termal iletkenlik;

$$Q = -\kappa \nabla T \Rightarrow \kappa = -\left(L_{TT} - \frac{L_{TE} \cdot L_{ET}}{L_{EE}}\right) \quad (4.27)$$

Seebeck katsayısı 4.26 ve 4.27 denklemleri kullanılarak;

$$E = S \nabla T \Rightarrow S = -\frac{L_{ET}}{L_{EE}} \quad (4.28)$$

şeklinde tanımlanmış olurlar.

Boltzmann denkleminin tekrar dönersek;

$$f_k = f_k^0 - \tau_k v_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial T} \nabla T - \tau_k v_k \cdot (-e) \frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} E \quad (4.29)$$

kararlı durumun yerel denge dağılım fonksiyonundan küçük bir sapma gösterdiğini kabul edersek,  $f_k \approx f_k^0$  olacağı için, türevleri aşağıdaki denklemlerdeki gibi ifade edebiliriz:

$$v_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial T} \nabla T \approx v_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T = v_k \cdot \left( -\frac{\epsilon_k - \mu}{T} \right) \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \nabla T \quad (4.30)$$

$$v_k \cdot (-e) \frac{f_k}{\partial \epsilon_k} E \approx v_k \cdot (-e) \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} E \quad (4.31)$$

Bu durumda doğrusallaştırılmış Boltzmann denklemi;

$$f_k = f_k^0 - \tau_k v_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T - \tau_k v_k \cdot (-e) \frac{f_k^0}{\partial \epsilon_k} E \quad (4.32)$$

$f_k$  kararlı durum elektronik dağılımını  $Q$  ; termal akımı ve  $J$  ; elektrik akımı için sadece elektron taşımayı dikkate alarak ifade edersek;

$$J = \frac{1}{\Omega} (-e) \sum_k v_k f_k = \frac{1}{\Omega} (-e) \sum_k v_k v_k \tau_k \left[ e \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} E - \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T \right] \quad (4.33)$$

$$Q = \frac{1}{\Omega} \sum_k \epsilon_k v_k f_k = \frac{1}{\Omega} \sum_k \epsilon_k v_k v_k \tau_k \left[ \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T - e \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} E \right] \quad (4.34)$$

$\Omega$  ; kristalin birim hücresinin hacmi.

Denklemler 4.24, 4.25 ve 4.33 ile 4.34 enerjilerin türevlerinden ve denge dağılımının türevinden hesaplanabilir.

Farklı transport özellikleri tensör olarak ifade edilirler. Durum yoğunlukları ile benzer şekilde, iletkenlik dağılım tensörünün enerjiler üzerinden bir dağılım olduğunu ve  $\epsilon$  enerjiye sahip elektronların iletimlerine olan katkısını gösteren denklem 4.35' teki gibidir.

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = e^2 \sum_k \tau_k v_\alpha(k) v_\beta(k) \delta(\epsilon - \epsilon_k) \quad (4.35)$$

Bu yaklaşımı herhangi bir  $k$  kuantum durumu için, relaksasyon zamanı sabit olmak üzere, uygularsak; iletkenlik dağılımı,

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = e^2 \tau \sum_k v_\alpha(k) v_\beta(k) \delta(\epsilon - \epsilon_k) \quad (4.36)$$

şeklinde olur. İletkenlik dağılımından bütün transport özellikleri enerjiler üzerinden integre edilerek hesaplanabilirler [28, 29]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon \quad (4.37)$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^e = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon \quad (4.38)$$

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{eT} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon}{\int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon} \quad (4.39)$$

#### 4.5 BoltzTraP Code

BoltzTraP Code, Boltzmann Transport Teorisi'ni kullanarak çalışan hesaplamalı bir yazılımdır. Kod kendi içinde tutarlı bant enerjilerinin örgülerini kullanır ve aynı zamanda WIEN2k programının arayüzü ile uyumlu olarak çalışır [29]. Bant enerjilerinin Fourier interpolasyonlarını temel alır. Bileşiklerin enerjilerinin türevleri şeklinde grup hızları hesaplandığı için bileşiklerin bant enerjilerinin iyi bir şekilde çözümlenmesi gerekir. BoltzTraP, transport özelliklerini hesaplarken interpolasyon bant yapısını kullanarak gerekli olan transport özelliklerin türetilmesini sağlar.

WIEN2k programındaki YFT hesaplamalarının ardından elde ettiğimiz sonuçları kullanarak BoltzTraP Code' da termoelektrik özellikleri hesaplarken;

- ✓ İyi bir bant yapısı çözümlenmesi için 150.000 k noktası kullanıldı.
- ✓ Sıcaklık aralığı 0-900 Kelvin olarak belirlendi.



#### 5.1 SrMO<sub>3</sub> [M= Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta] Bileşiğinin Elektronik Yapı Hesaplamaları

SrMO<sub>3</sub> [M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta] bileşiklerinin termoelektrik özelliklerini yani elektriksel iletkenliklerini, Seebeck katsayılarını, termal iletkenlik katsayılarını, Hall direnci katsayılarını ve termoelektrik değer katsayılarını belirlemeden önce bu bileşiklerin elektronik yapıları hakkında bilgi edinmemiz gerekir.

##### 5.1.1 Örgü Yapısı Parametreleri

SrMO<sub>3</sub> [M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta] bileşiklerinin hesaplamalarda kullanılan kübik perovskite yapı parametreleri;

uzay grubu = 221\_Pm-3m

açı değerleri :  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**Örgü sabitleri :**

Çizelge 5.1 Bileşiklerin örgü sabitleri

Bileşik Adı	a (Å)	b (Å)	c (Å)
SrTiO <sub>3</sub>	3.94	3.94	3.94
SrZrO <sub>3</sub>	4.17	4.17	4.17
SrHfO <sub>3</sub>	4.08	4.08	4.08
SrVO <sub>3</sub>	3.86	3.86	3.86
SrNbO <sub>3</sub>	4.11	4.11	4.11
SrTaO <sub>3</sub>	4.06	4.06	4.06

**Atomik pozisyonları :**

Çizelge 5.2 Bileşiklerin atomik pozisyonları

Atomlar	x	y	z
Sr	0.5	0.5	0.5
M= Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta	0	0	0
O	0	0	0.5

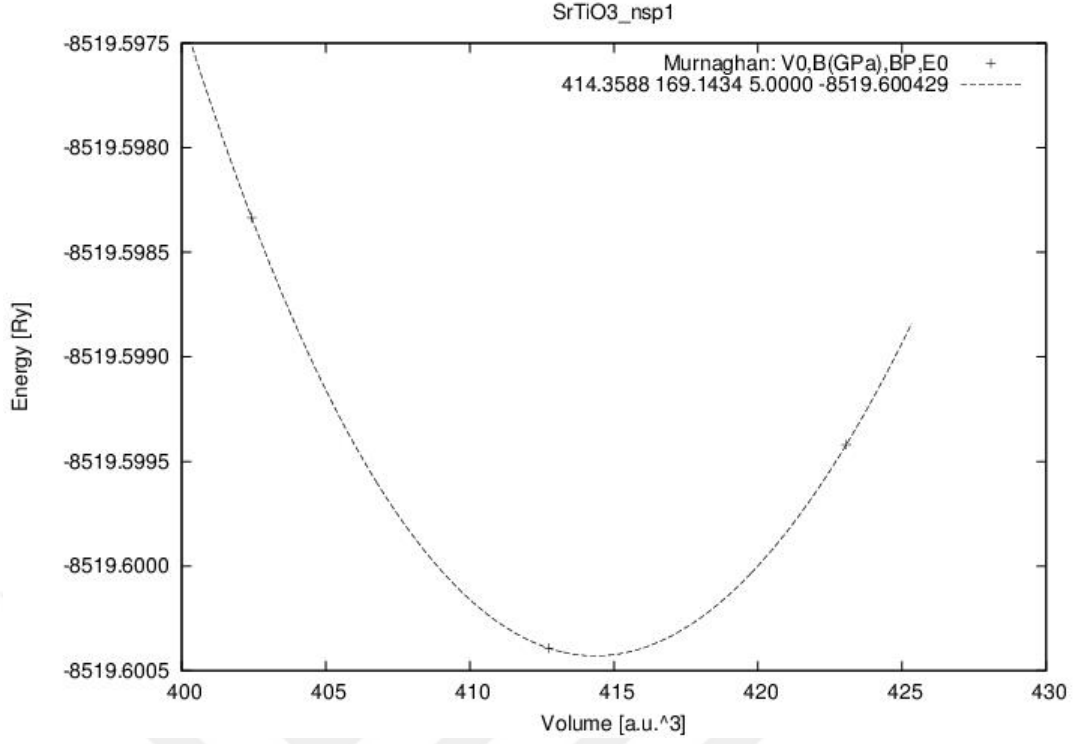
## RMT değerleri :

Çizelge 5.3 Bileşiklerin RMT değerleri

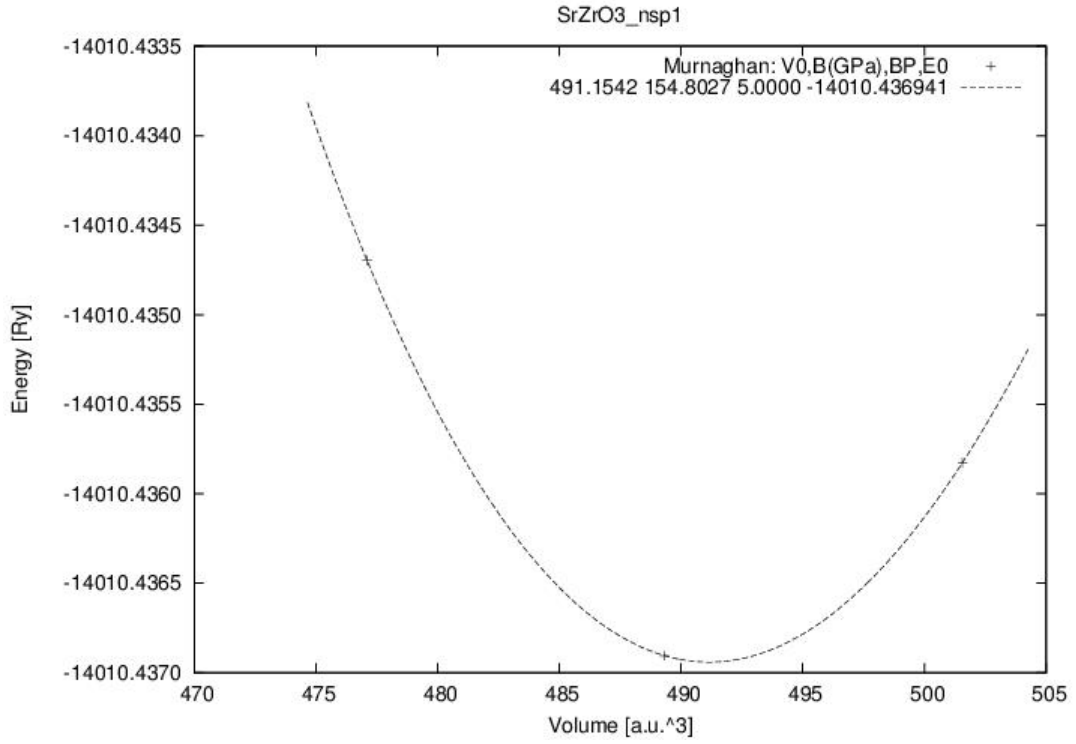
Bileşik Adı	Sr için RMT	M( Sc, Y, Lu, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) için RMT	O için RMT
SrTiO <sub>3</sub>	2.25	1.95	1.65
SrZrO <sub>3</sub>	2.00	1.70	1.60
SrHfO <sub>3</sub>	2.20	1.80	1.60
SrVO <sub>3</sub>	2.40	1.70	1.65
SrNbO <sub>3</sub>	2.20	1.70	1.60
SrTaO <sub>3</sub>	2.20	1.70	1.60

### 5.1.2 Enerji-Hacim Grafikleri ve Örgü Sabitleri

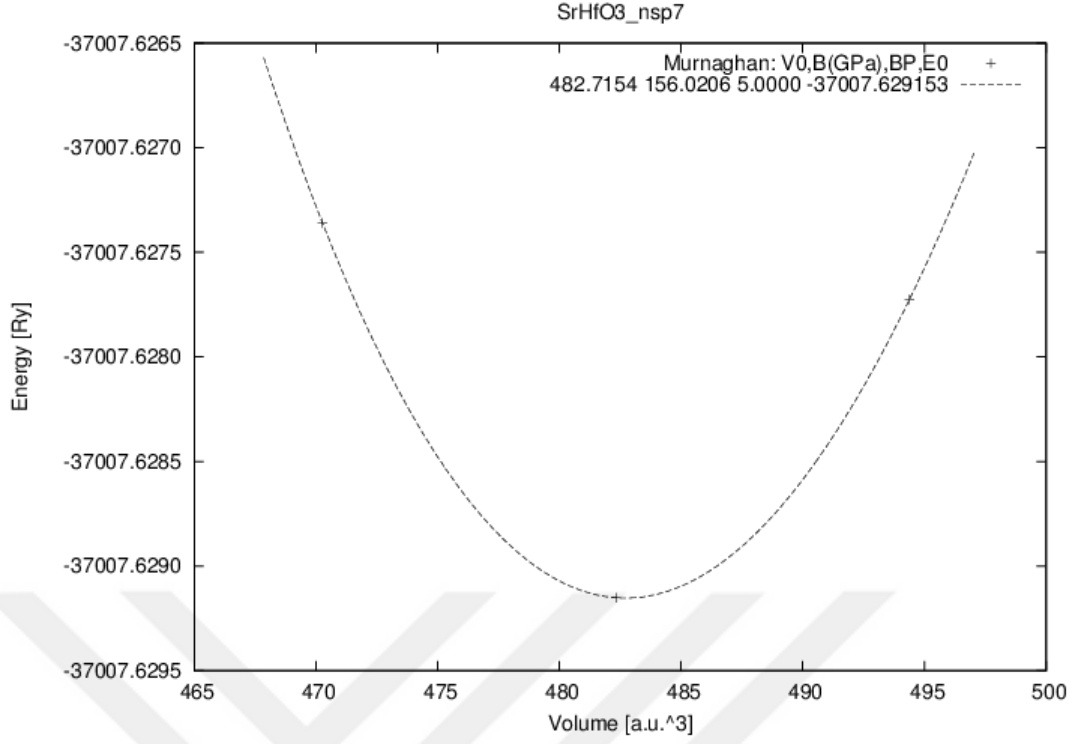
Bileşiklerin yapı optimizasyonları için çizelge 5.1' deki örgü sabitleri, çizelge 5.2' deki atomik pozisyonlar ve çizelge 5.3' deki RMT değerleri Wien2k programında input veriler olarak kullanılmıştır [30]. Bu veriler doğrultusunda SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinin sahip oldukları minimum enerji değerleri nonspin polarize (polarize olmayan) durumlarda elde edilmiştir. SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşiklerinin sahip oldukları minimum enerji değerleri ise spin polarize durumlarda elde edilmiştir. Enerji değerlerinin minimum olduğu durumlarda bileşiklerin hacimleri ile örgü sabitleri arasındaki ilişki  $\sqrt[3]{\text{hacim}} = \text{örgü sabiti}$  şeklindedir. Bileşiklere ait örgü sabiti değerleri Şekil 5.1, 2, 3, 4, 5, ve 6' da verilen enerji-hacim grafiklerinden hesaplanmış olup elde edilen sonuçlar çizelge 5.4' te verilmiştir.



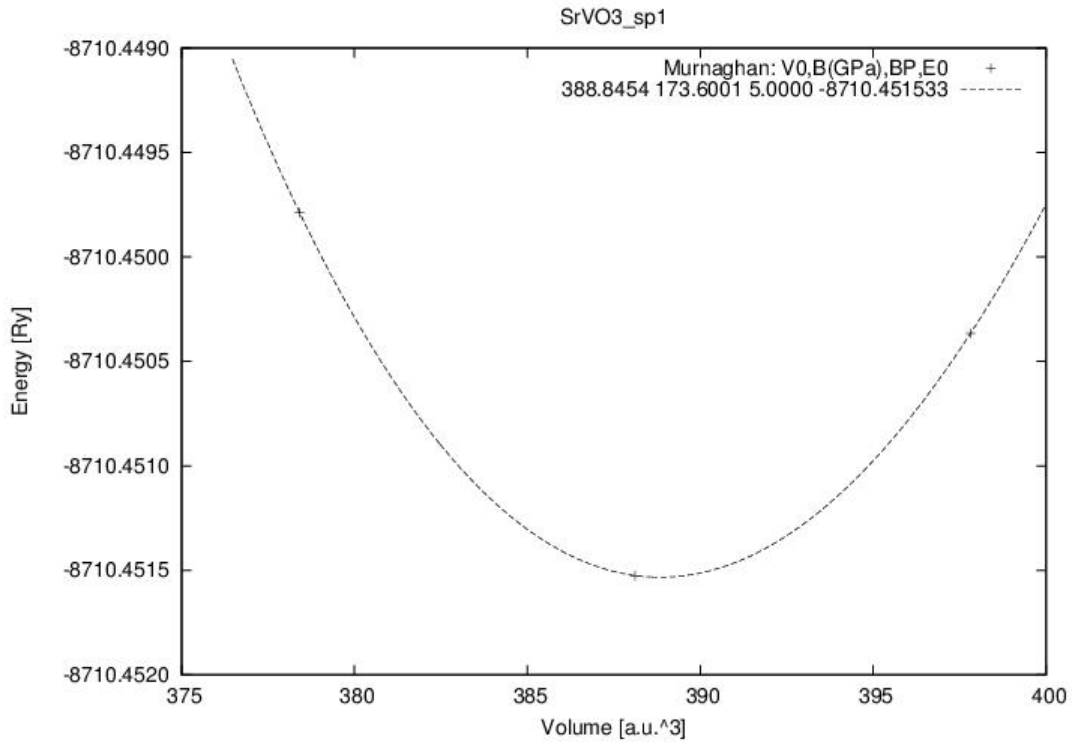
Şekil 5.1 SrTiO<sub>3</sub> bileşiğinin enerji-hacim grafiği



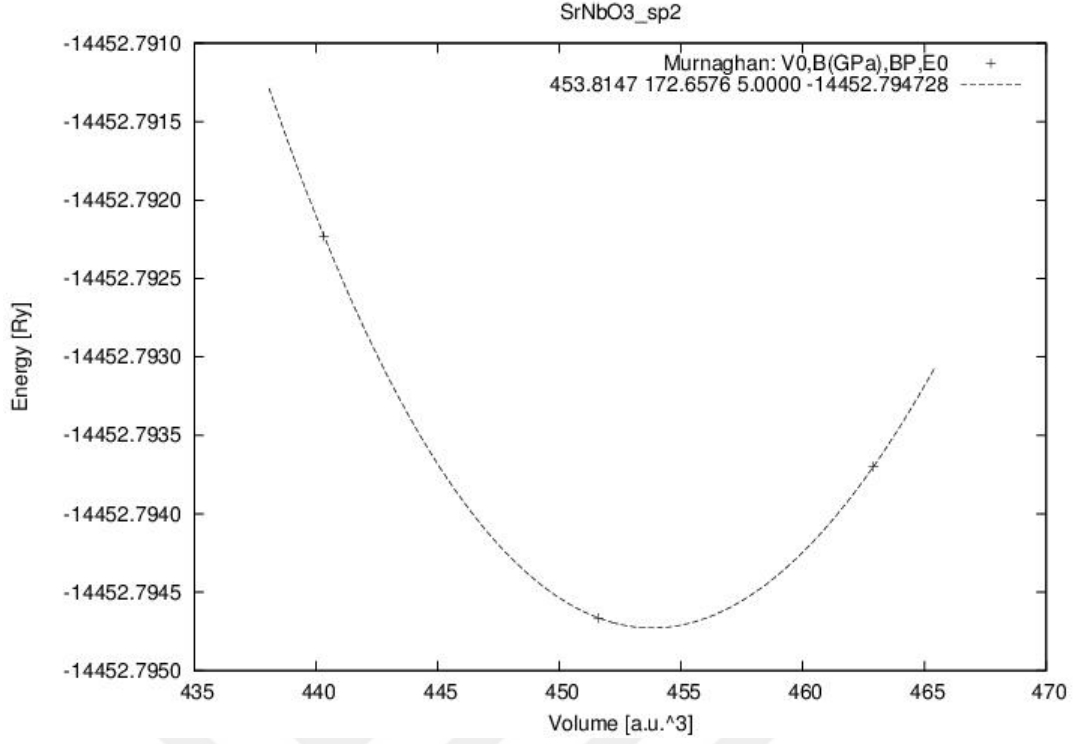
Şekil 5.2 SrZrO<sub>3</sub> bileşiğinin enerji-hacim grafiği



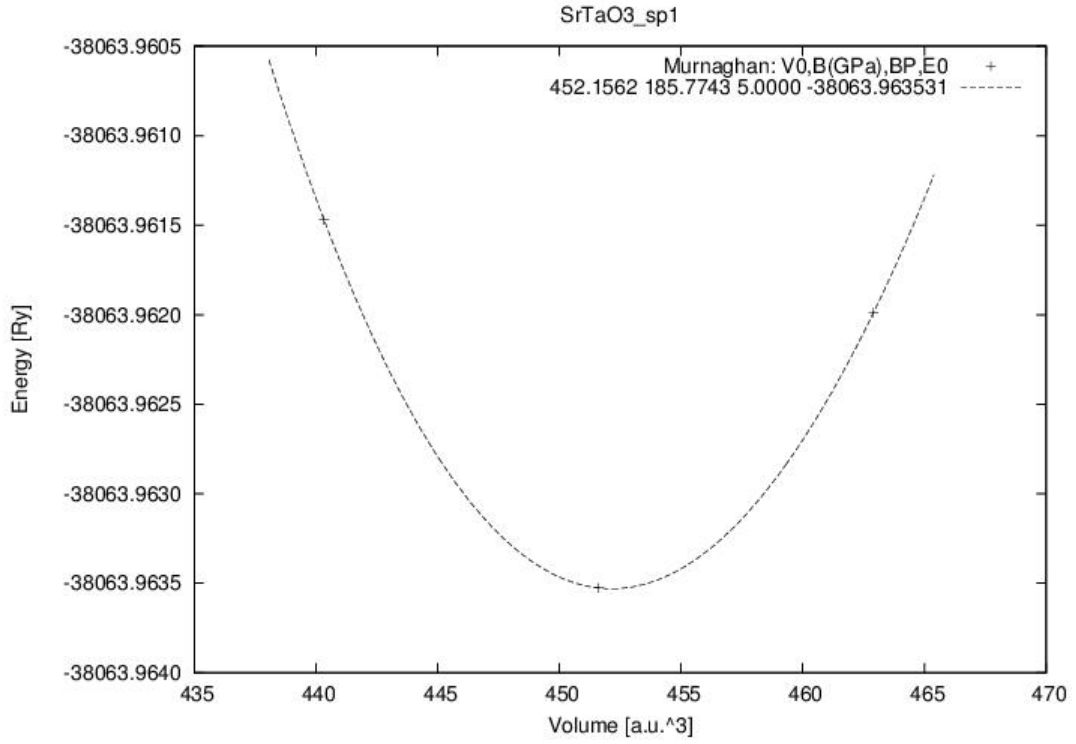
Şekil 5.3 SrHfO<sub>3</sub> bileşiğinin enerji-hacim grafiği



Şekil 5.4 SrVO<sub>3</sub> bileşiğinin enerji-hacim grafiği



Şekil 5.5 SrNbO<sub>3</sub> bileşiğinin enerji-hacim grafiği



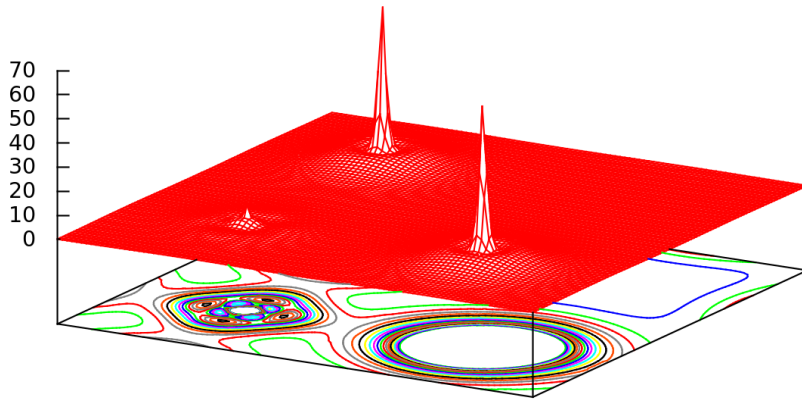
Şekil 5.6 SrTaO<sub>3</sub> bileşiğinin enerji-hacim grafiği

Çizelge 5.4 Bileşiklerin teorik olarak elde ettiğimiz örgü sabitleri

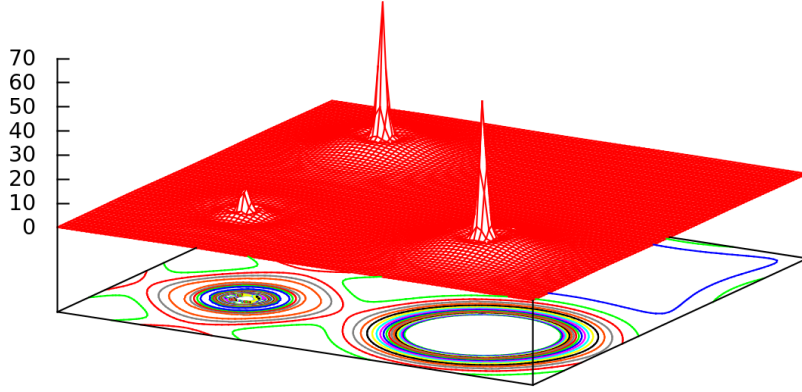
Bileşik Adı	a (Å)	b (Å)	c (Å)
SrTiO <sub>3</sub>	3.94	3.94	3.94
SrZrO <sub>3</sub>	4.17	4.17	4.17
SrHfO <sub>3</sub>	4.15	4.15	4.15
SrVO <sub>3</sub>	3.86	3.86	3.86
SrNbO <sub>3</sub>	4.06	4.06	4.06
SrTaO <sub>3</sub>	4.06	4.06	4.06

### 5.1.3 Elektron Yoğunlukları

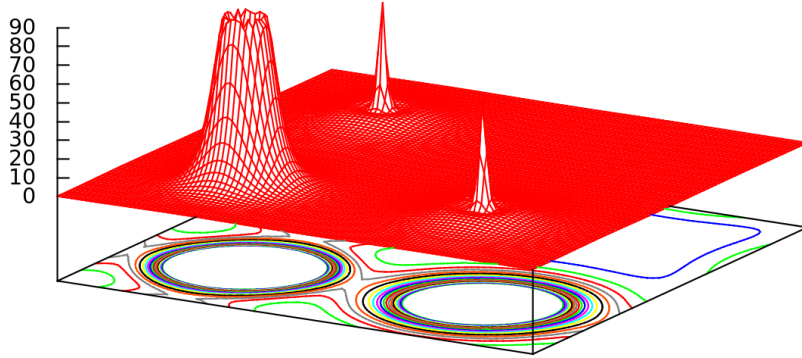
Bileşiklerin elektron yoğunlukları yarı kor (semicore) durumların yoğunluk farkına göre belirlendi. Şekil 5.7, 8 ve 9' da bileşiklerin (100) düzlemindeki elektron yoğunlukları SrTiO<sub>3</sub>' ten SrZrO<sub>3</sub>' e ve SrZrO<sub>3</sub>' ten SrHfO<sub>3</sub>' e doğru gidildikçe artış göstermiştir.



Şekil 5.7 SrTiO<sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzlemindeki elektron yoğunluğu



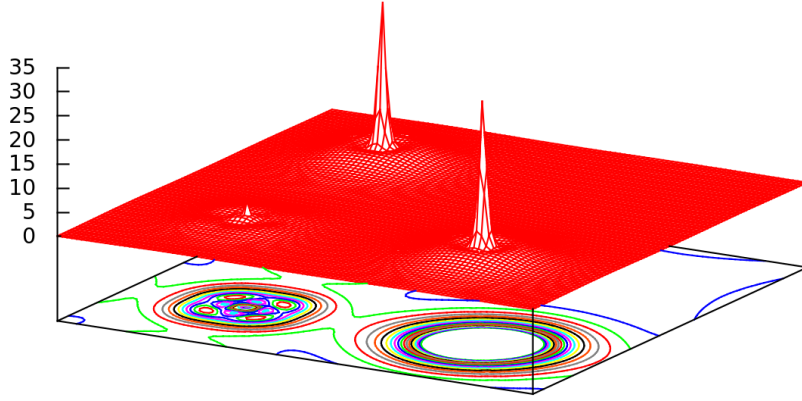
Şekil 5.8 SrZrO<sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzlemindeki elektron yoğunluğu



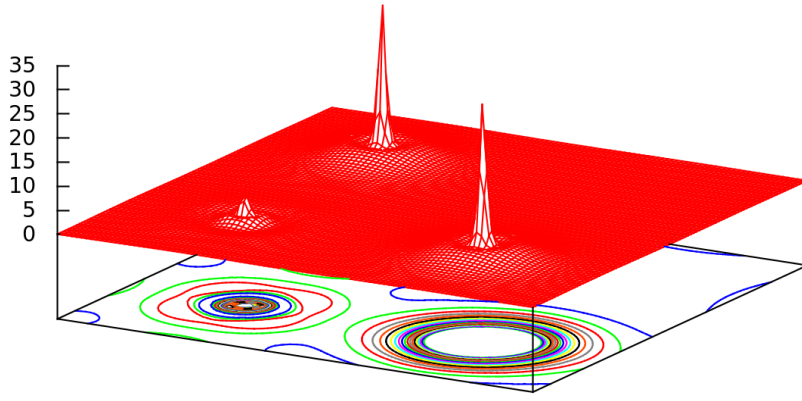
Şekil 5.9 SrHfO<sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzlemindeki elektron yoğunluğu

Şekil 5.10, 11 ve 12' de bileşiklerin (100) düzlemindeki elektron yoğunlukları SrVO<sub>3</sub>' ten SrNbO<sub>3</sub>' e ve SrNbO<sub>3</sub>' ten SrTaO<sub>3</sub>' e doğru gidildikçe artış göstermiştir.

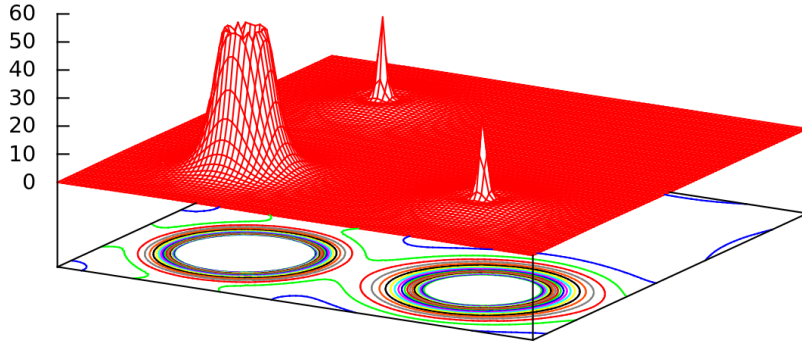




Şekil 5.10 SrVO<sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzlemindeki elektron yoğunluğu



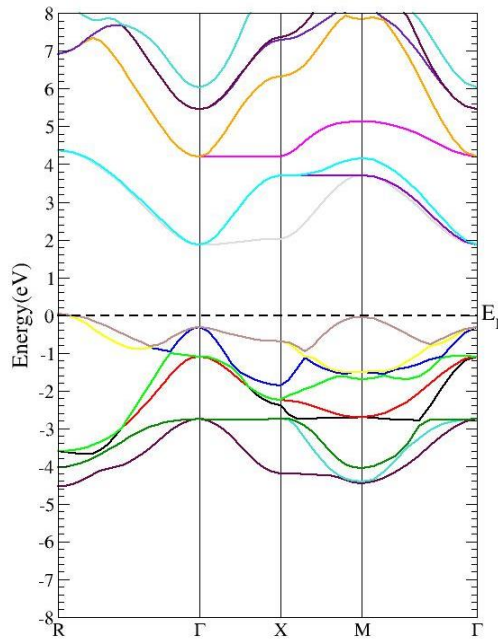
Şekil 5.11 SrNbO<sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzlemindeki elektron yoğunluğu



Şekil 5.12 SrTaO<sub>3</sub> bileşiğinin (100) düzlemindeki elektron yoğunluğu

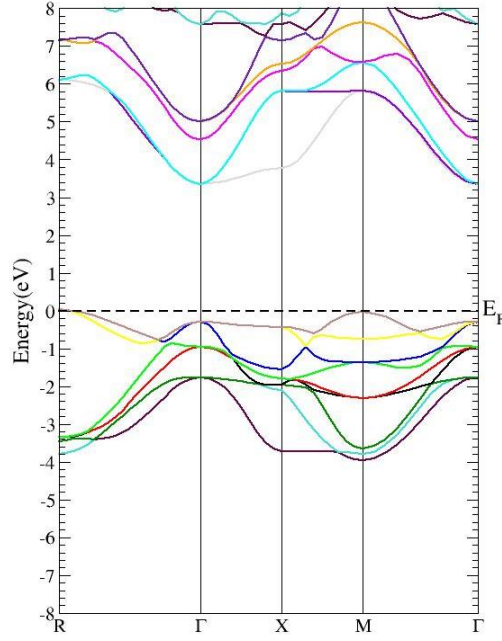
#### 5.1.4 Bant Yapıları

SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşikleri manyetik özellik göstermedikleri için bileşiklerin spin up ve spin down durumlarındaki bant yapıları grafiklerinin ayrı ayrı olarak belirtilmesine gerek görülmedi.



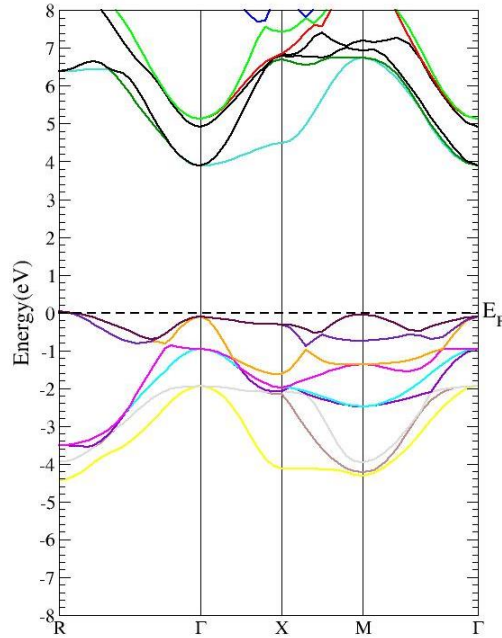
Şekil 5.13 SrTiO<sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı

SrTiO<sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı Şekil 5.13' te gösterilmiştir. Grafikten bu bileşiğin yarı iletken özellik gösterdiği anlaşılmaktadır. 1.965 eV enerji aralığına sahiptir.



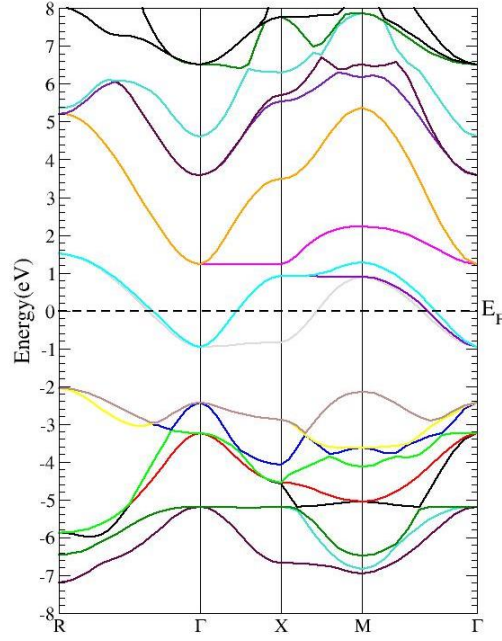
Şekil 5.14 SrZrO<sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı

SrZrO<sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı Şekil 5.14' te gösterilmiştir. Grafikten bu bileşiğin yarı iletken özellik gösterdiği anlaşılmaktadır. 3.464 eV enerji aralığına sahiptir.



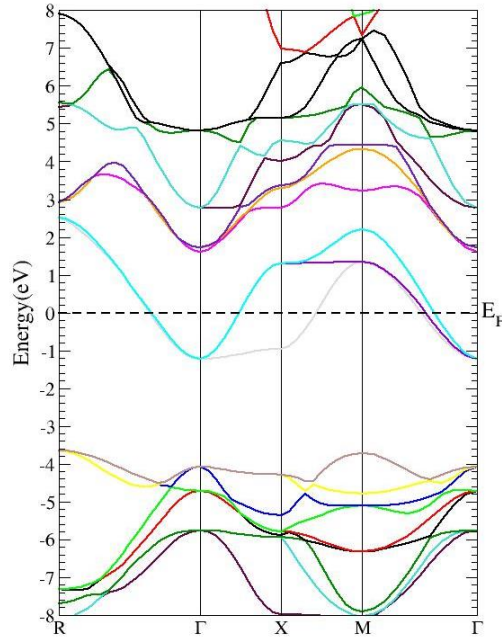
Şekil 5.15 SrHfO<sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı

SrHfO<sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı Şekil 5.15' te gösterilmiştir. Grafikten bu bileşiğin yarı iletken özellik gösterdiği anlaşılmaktadır. 4.014 eV enerji aralığına sahiptir.



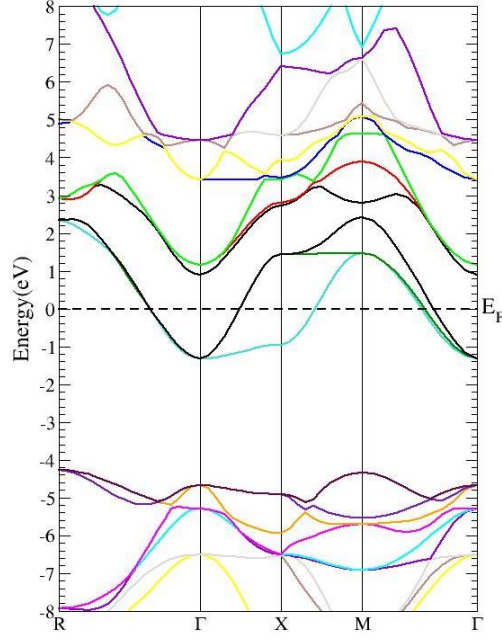
Şekil 5.16 SrVO<sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı

SrVO<sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı Şekil 5.16' da gösterilmiştir. Grafikten bu bileşiğin metalik özellik gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.17 SrNbO<sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı

SrNbO<sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı Şekil 5.17' de gösterilmiştir. Grafikten bu bileşiğin metalik özellik gösterdiği anlaşılmaktadır.



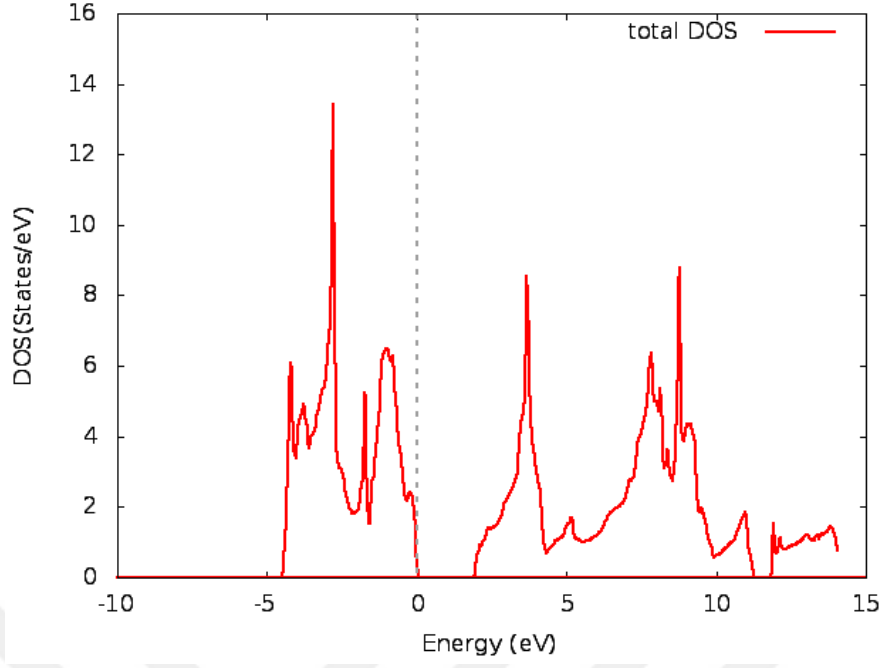
Şekil 5.18 SrTaO<sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı

SrTaO<sub>3</sub> bileşiğinin bant yapısı Şekil 5.18' de gösterilmiştir. Grafikten bu bileşiğin metalik özellik gösterdiği anlaşılmaktadır.

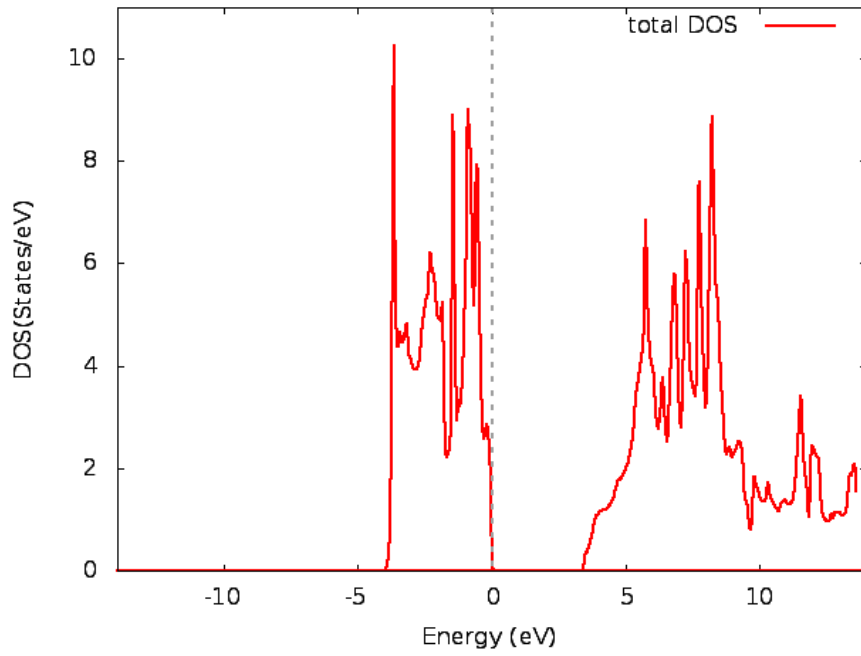
#### 5.1.5 Durum Yoğunlukları (DOS)

Şekil 5.19, 20 ve 21' de SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinin toplam durum yoğunlukları gösterilmiştir. Bileşiklerin bant yapılarına uygun bir şekilde yarı iletken özellik gösterdikleri toplam durum yoğunlukları grafikleriyle de desteklenmektedir.

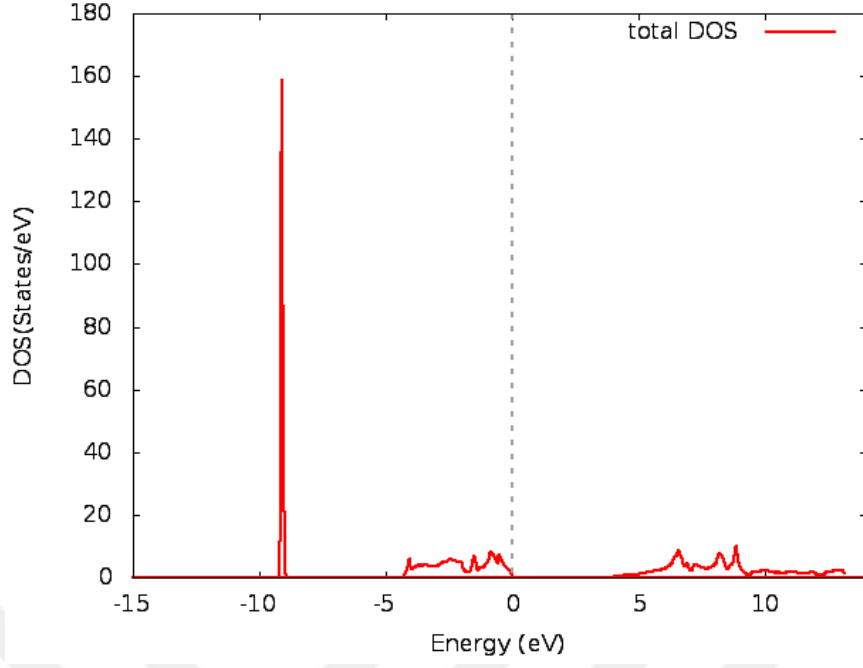
Şekil 5.22, 23 ve 24' te SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşiklerinin toplam durum yoğunlukları bileşiklerin manyetik özellik göstermemelerinden dolayı spin up durumu için belirtilmiştir. Bant yapılarıyla uyumluluk göstererek metalik özellik sergiledikleri 0 eV enerji seviyesi temel alınarak incelendiğinde bu durum açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır.



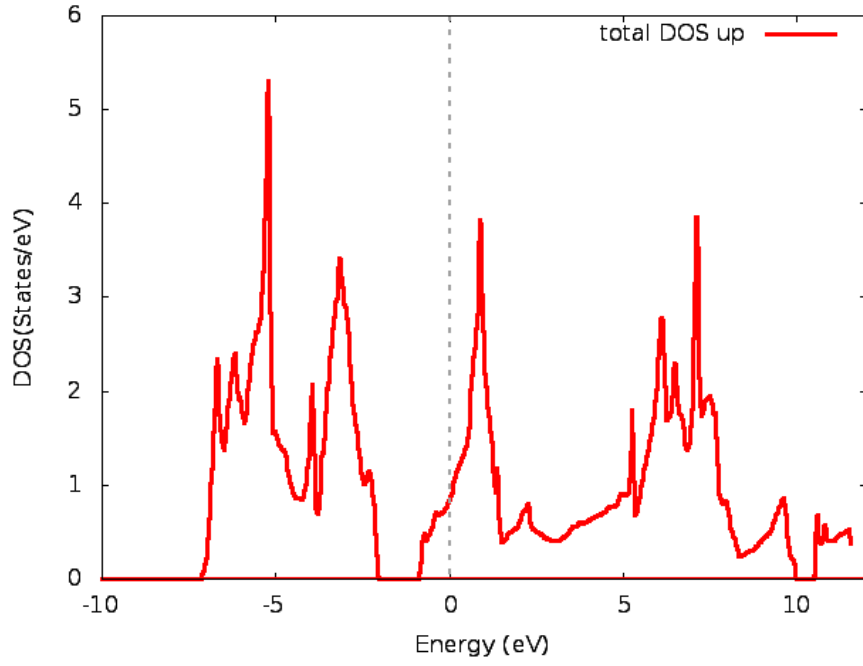
Şekil 5.19 SrTiO<sub>3</sub> bileşiğinin toplam durum yoğunluğu



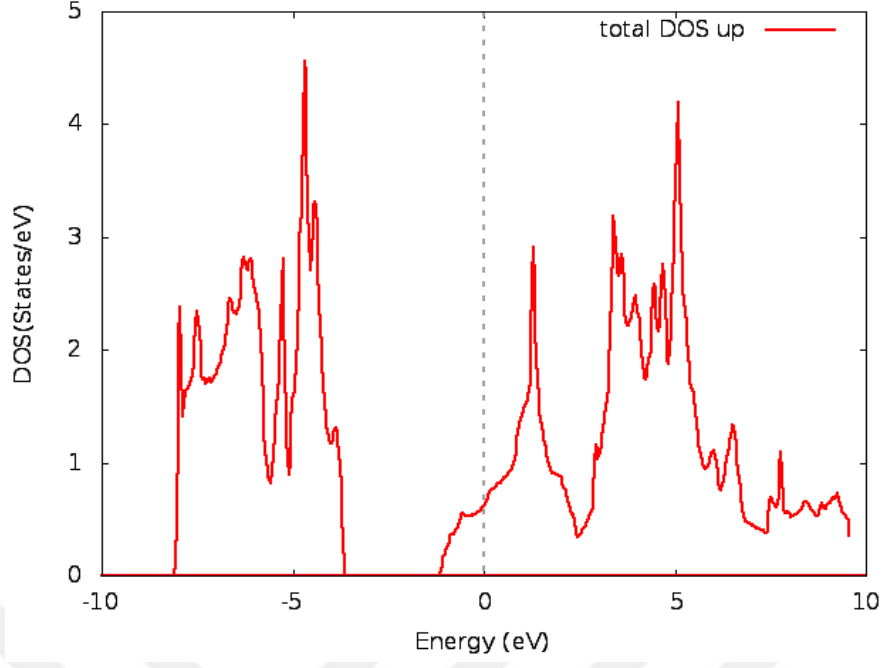
Şekil 5.20 SrZrO<sub>3</sub> bileşiğinin toplam durum yoğunluğu



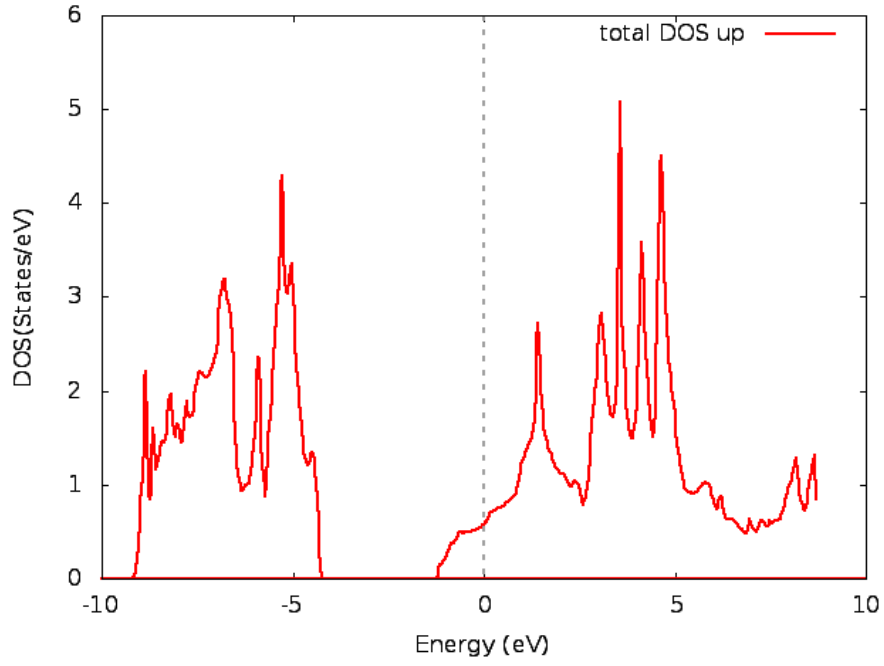
Şekil 5.21 SrHfO<sub>3</sub> bileşiğinin toplam durum yoğunluğu



Şekil 5.22 SrVO<sub>3</sub> bileşiğinin toplam durum yoğunluğu



Şekil 5.23 SrNbO<sub>3</sub> bileşiğinin toplam durum yoğunluğu



Şekil 5.24 SrTaO<sub>3</sub> bileşiğinin toplam durum yoğunluğu

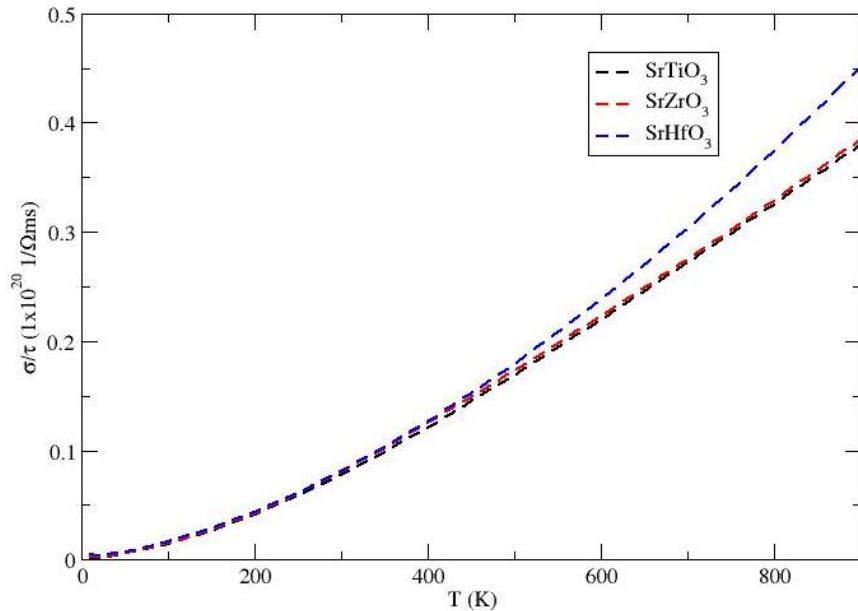


## 5.2 SrMO<sub>3</sub> [M= Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta] Bileşiğinin Termoelektrik Özellikleri

SrMO<sub>3</sub> [M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta] bileşiklerinin termoelektrik özellikleri; elektriksel iletkenlikleri, Seebeck katsayıları, termal iletkenlik katsayıları, Hall direnci katsayıları ve termoelektrik değer katsayıları BoltzTraP Code kullanılarak hesaplanmıştır [29]. SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşikleri manyetik özellik göstermedikleri için spin up ve spin down durumlarındaki termoelektrik özellikler birbirlerinin aynısı olduğundan dolayı bu bileşiklerin yalnızca toplam durum için termoelektrik özellikleri grafiklerde gösterilmiştir.

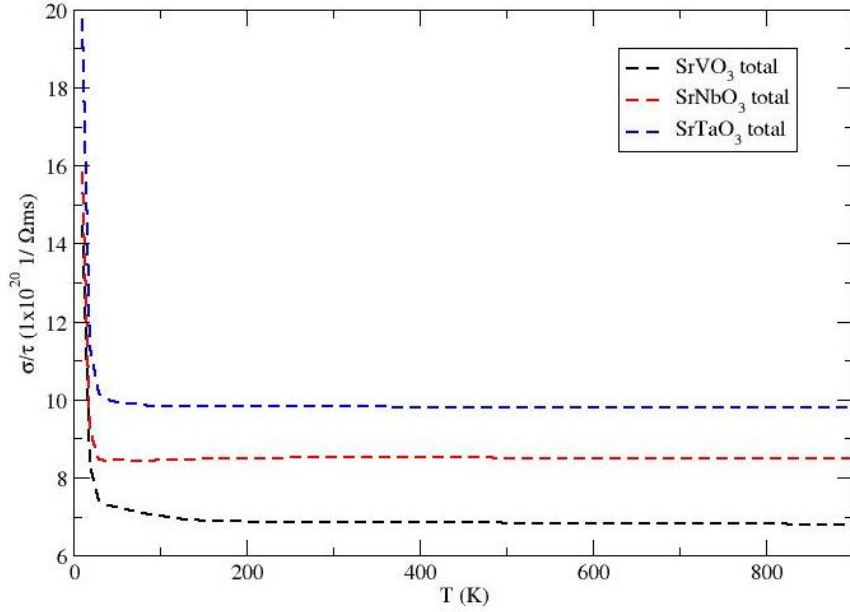
### 5.2.1 Elektriksel İletkenlikleri

SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinin bant yapıları grafiklerinden yarı iletken özelliğe sahip oldukları görülmektedir (Şekil 5.13, 5.14 ve 5.15). Bu bileşiklerin elektriksel iletkenlikleri yük taşıyıcısı konumunda olan elektronlar ve holler aracılığıyla gerçekleştiği için sıcaklık artışına bağlı olarak SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinin elektriksel iletkenlik katsayıları da büyük bir artış göstermiştir. Ancak yaklaşık 500 Kelvin sıcaklıktan sonra ise Ti, Zr ve Hf bileşiklerinin periyodik cetveldeki yerleriyle ters orantılı olarak bir artış göstermiştir (Şekil 5.25).



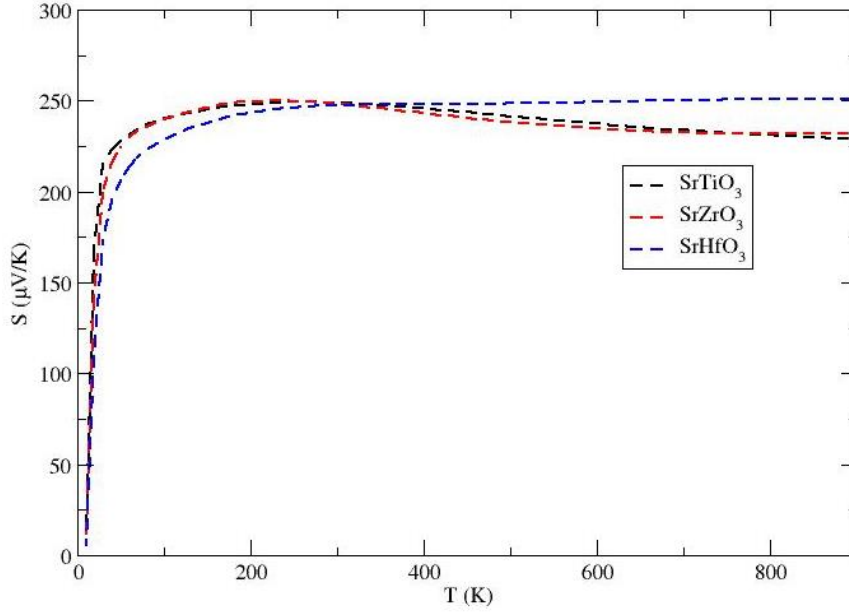
Şekil 5.25 SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinin elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşiklerinin bant yapıları grafiklerinden metalik özellik gösterdikleri anlaşılmaktadır (Şekil 5.16, 5.17 ve 5.18). Bu bileşiklerde elektriksel iletkenlik yük taşıyıcısı olarak kullanılan elektronlar tarafından gerçekleştiği için bileşiklerdeki elektron yoğunluğu sıcaklıktan neredeyse bağımsız olduğu için bu bileşiklerin elektriksel iletkenlik katsayıları artan sıcaklığa rağmen hemen hemen aynı değerleri almıştır. SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşiklerinin toplam durum için elektriksel iletkenlik katsayıları yaklaşık 25 Kelvin sıcaklığa kadar büyük bir azalma gösterirken 25 Kelvin' den sonraki sıcaklıklarda V, Nb ve Ta bileşiklerinin periyodik cetveldeki yerleriyle ters orantılı değerler olarak neredeyse lineer bir davranış göstermiştir (Şekil 5.26).



Şekil 5.26 Toplam durum için SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşiklerinin elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

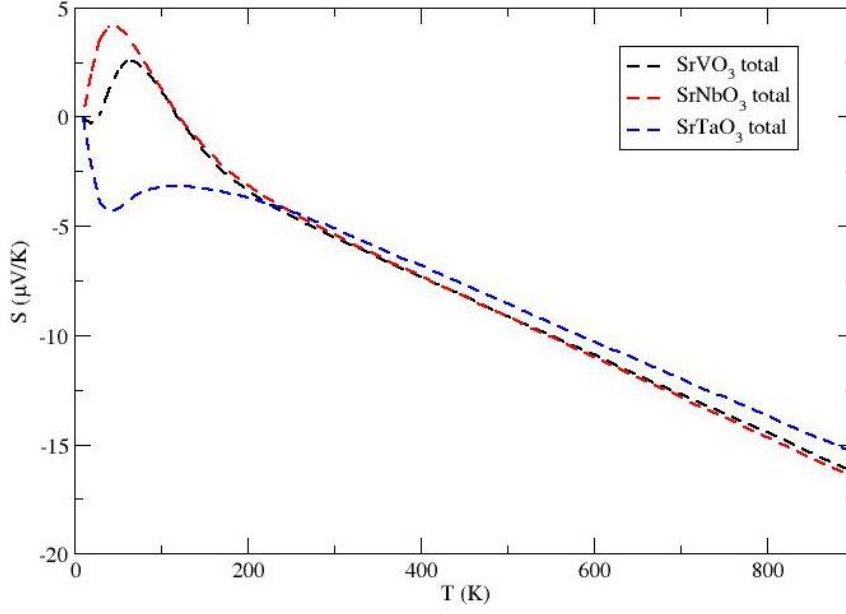
## 5.2.2 Seebeck Katsayıları



Şekil 5.27 SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinin Seebeck katsayıları-sıcaklık grafiği

SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinin Seebeck katsayıları; sıcaklık artışına bağlı olarak pozitif ve sabit değerler almıştır. Bu durum, bileşiklerin P tipi yarı iletken özellik göstermelerinden kaynaklanmıştır. SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinin Seebeck katsayıları sıcaklık artışına rağmen neredeyse sabit değerler almıştır (Şekil 5.27).

SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşiklerinin Seebeck katsayıları toplam durum için 50 Kelvin sıcaklığa kadar SrTaO<sub>3</sub> negatif değerler alırken SrVO<sub>3</sub> ve SrNbO<sub>3</sub> pozitif değerler olarak artış göstermiştir. Ancak artan sıcaklığa bağlı olarak bileşiklerin Seebeck katsayıları negatif değerler almıştır (Şekil 5.28). SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşiklerinin Seebeck katsayıları; bu bileşikler metalik özellik gösterdikleri için sıcaklık artışına bağlı olarak düşük sıcaklıklarda pozitif sonra ise negatif değerler almıştır.

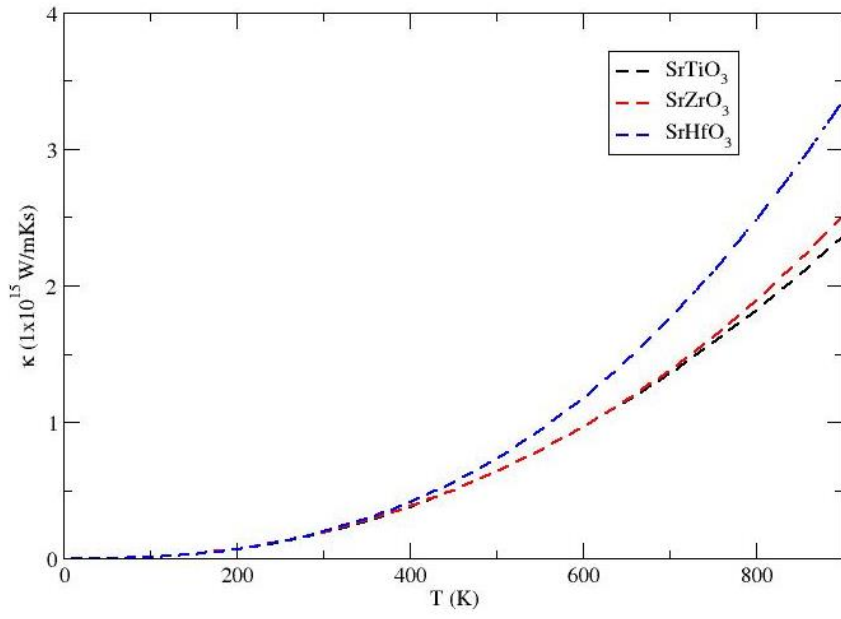


Şekil 5.28 Toplam durum için SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşiklerinin Seebeck katsayıları-sıcaklık grafiği

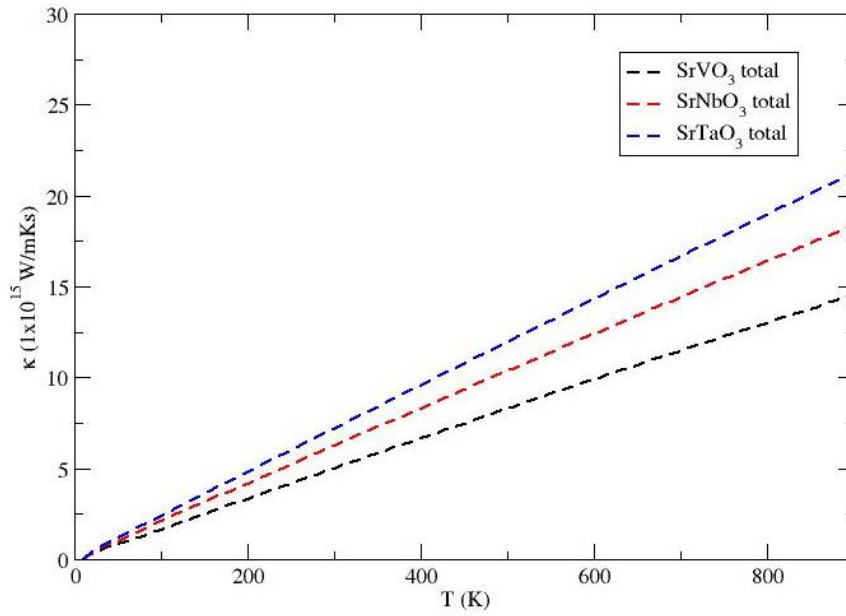
### 5.2.3 Termal İletkenlik Katsayıları

SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinin termal iletkenlik katsayıları düşük sıcaklıklarda küçük ve yüksek sıcaklıklara doğru oldukça büyük değerler almıştır. Bileşiklerin termal iletkenlik katsayıları yaklaşık 200 Kelvin sıcaklıktan sonra büyük bir artış göstermiştir (Şekil 5.29).

SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşikleri metalik özellik gösterdikleri için sıcaklık artışına bağlı olarak bileşiklerin termal iletkenlik katsayıları da artış göstermiştir (Şekil 5.30).



Şekil 5.29 SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinin termal iletkenlik katsayıları-sıcaklık grafiği

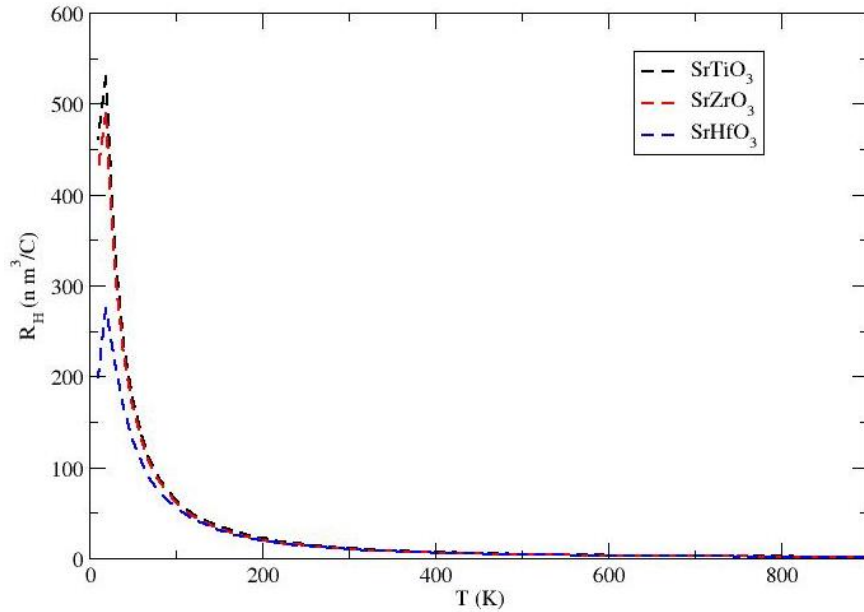


Şekil 5.30 Toplam durum için SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşiklerinin termal iletkenlik katsayıları-sıcaklık grafiği

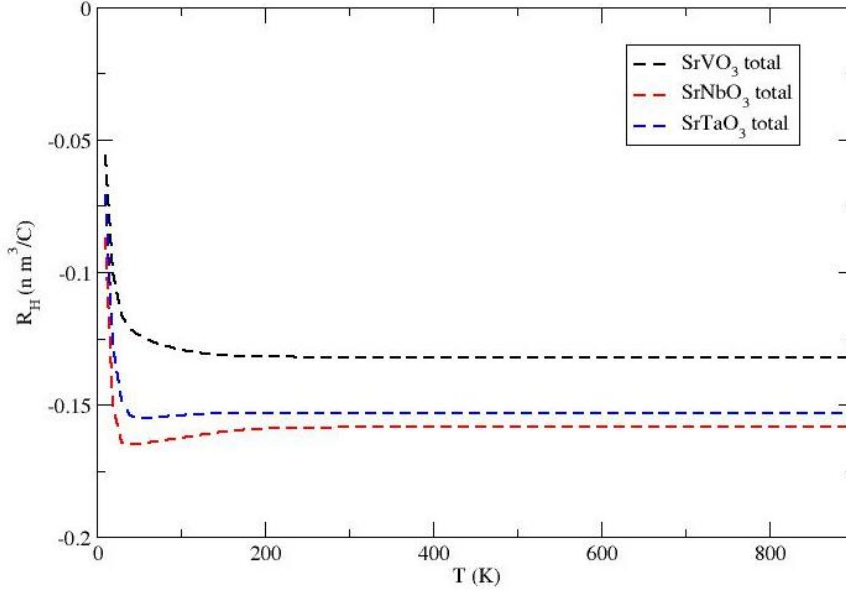
#### 5.2.4 Hall Direnci Katsayıları

$\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  ve  $\text{SrHfO}_3$  bileşiklerinin Hall direnci katsayıları sıcaklık artışına bağlı olarak pozitif değerler almıştır. Bu bileşikler P tipi yarı iletken özellik gösterdikleri için bileşiklerin yük taşıyıcılarının büyük çoğunluğunun hollerde bulunmasından kaynaklanmıştır.  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  ve  $\text{SrHfO}_3$  bileşiklerinin Hall direnci katsayıları önce büyük bir artış sonra ise artan sıcaklıkla birlikte büyük bir azalma göstererek 400 Kelvin sıcaklıktan itibaren sıfıra seviyesinde bir davranış göstermiştir (Şekil 5.31).

$\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrNbO}_3$  ve  $\text{SrTaO}_3$  bileşiklerinin Hall direnci katsayıları artan sıcaklığa bağlı olarak negatif değerler almıştır. Bu bileşikler metalik özellik gösterdikleri için bileşiklerin yük taşıyıcıları iletim elektronları olarak davranacağından yani Hall mobiliteleri negatif olacağı için bileşiklerin Hall katsayıları da negatif değerler almıştır.  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrNbO}_3$  ve  $\text{SrTaO}_3$  bileşiklerinin Hall direnci katsayıları 200 Kelvin sıcaklıktan sonra toplam durum için sabit değerler almıştır (Şekil 5.32).



Şekil 5.31  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  ve  $\text{SrHfO}_3$  bileşiklerinin Hall direnci katsayıları-sıcaklık grafiği

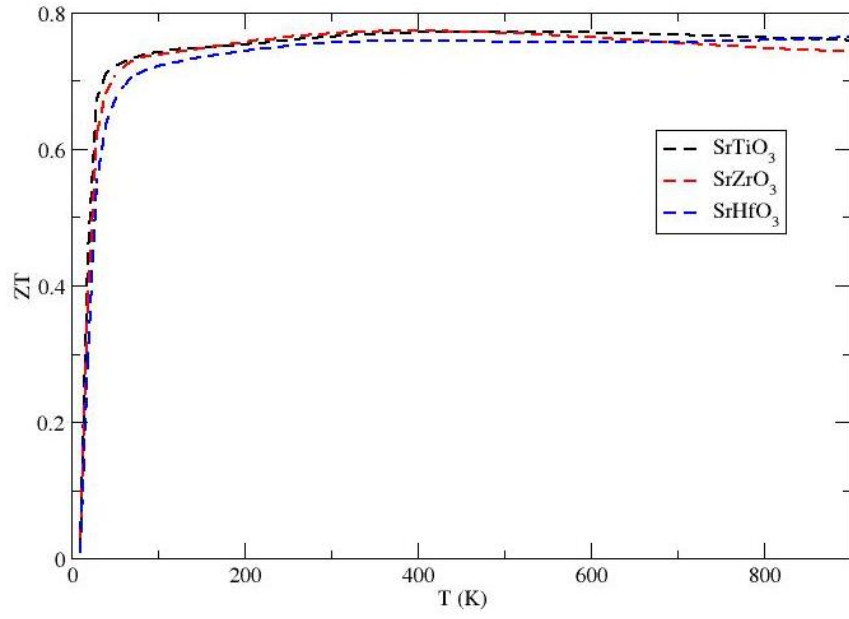


Şekil 5.32 Toplam durum için SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşiklerinin Hall direnci katsayıları-sıcaklık grafiği

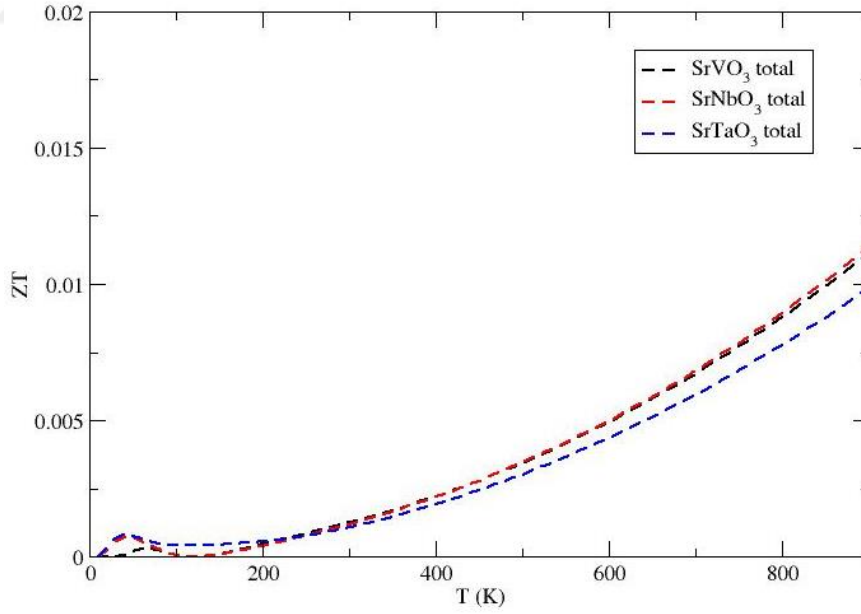
### 5.2.5 Termoelektrik Değer Katsayısı

SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinin sıcaklık artışına bağlı olarak elektriksel iletkenlik ve termal iletkenlik katsayıları yüksek, Seebeck katsayıları neredeyse sabit değerler aldığı için termoelektrik değer katsayıları da yüksek değerler alamamıştır. SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinin termoelektrik değer katsayıları sıcaklık artışına rağmen lineer bir davranış sergileyerek 0.75 ile 0.80 aralığında değerler almıştır (Şekil 5.33).

SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşiklerinin sıcaklık artışına bağlı olarak elektriksel iletkenlik ve termal iletkenlik katsayıları yüksek, Seebeck katsayıları negatif değerler aldığı için termoelektrik değer katsayıları da düşük değerler almıştır. SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşiklerinin termoelektrik değer katsayıları total durum için neredeyse aynı değerlere sahiptir. Sıcaklık artışıyla birlikte her üç bileşiğin ZT değerleri artış gösterse de maksimum 0.011 değeri elde edilmiştir (Şekil 5.34).



Şekil 5.33 SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinin termoelektrik değer katsayısı – sıcaklık grafiği



Şekil 5.34 Toplam durum için SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşiklerinin termoelektrik değer katsayısı – sıcaklık grafiği



### SONUÇ VE ÖNERİLER

Perovskite kübik yapıya sahip  $\text{SrMO}_3$  [M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta] bileşiklerinin elektronik yapı özellikleri 221-Pm\_3m uzay grubu baz alınarak incelendi. Yapı optimizasyonu sonucunda  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  ve  $\text{SrHfO}_3$  bileşiklerinin en düşük enerjiye spin polarize olmayan durumda sahip oldukları,  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrNbO}_3$  ve  $\text{SrTaO}_3$  bileşiklerinin ise spin polarize durumda sahip oldukları belirlendi ve bu durumlara göre bileşiklerin örgü sabitleri elde edildi. Bileşiklerin elektron yoğunlukları ile periyodik cetvelde buldukları konumlar arasında benzerlik olduğu sonucuna varıldı.  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  ve  $\text{SrHfO}_3$  bileşiklerinin yarı iletken,  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrNbO}_3$  ve  $\text{SrTaO}_3$  bileşiklerinin ise metalik özelliğe sahip oldukları görüldü.  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrNbO}_3$  ve  $\text{SrHfO}_3$  bileşikleri için elde edilen elektronik yapı özellikleri literatürdeki çalışmalarla uyum sağlamaktadır [31, 32, 33, 34]. Bileşiklerin belirlenen elektronik yapı özelliklerine göre termoelektrik özellikleri modellenmeye çalışıldı. Literatürde  $\text{SrTiO}_3$  bileşiği ile ilgili çalışmalar bu bileşiğin ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasından dolayı oldukça fazladır. [3, 4, 5, 6] no' lu kaynaklarda bu bileşiğe ait bazı deneysel ve teorik çalışmalar yer almaktadır.

Bu tez çalışmasında  $\text{SrTiO}_3$  bileşiğinin sahip olduğu termoelektrik özellikler ile periyodik cetvelde 4. grup 4. periyotta bulunan Titanyum elementinin altında yer alan 4. grup 5. periyot elementi olan Zirkonyum ile 4. grup 6. periyot elementi olan Hafniyum' un benzer termoelektrik özelliklere sahip olduğu görüldü. Bileşiklerin elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik ve Seebeck katsayıları arasında Titanyum' dan Zirkonyum' a ve Zirkonyum' dan Hafniyum' a doğru artış gösterdiği, Hall direnci katsayıları ile termoelektrik değer katsayıları ise genellikle incelenen sıcaklık aralığında Hafniyum' dan Zirkonyum' a ve Zirkonyum' dan Titanyum' a doğru artış gösterdiği belirlendi. Şekil 5.33'

teki termoelektrik değer katsayısı grafiğinden bu bileşiklerin 0-900 Kelvin sıcaklık aralığında neredeyse aynı olan değerlere sahip olduğu görölmektedir. Bu durum deneysel termoelektrik uygulamalar için sıklıkla kullanılan SrTiO<sub>3</sub> bileşiğine alternatif olarak SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinin önemli birer aday oldukları sonucuna varıldı.

SrVO<sub>3</sub>, SrNbO<sub>3</sub> ve SrTaO<sub>3</sub> bileşiklerinin sahip olduğu termoelektrik özellikler arasında bir ilişkinin olup olmadığını belirlemek amacıyla; perovskite ABO<sub>3</sub> yapısı içerisinde A=Sr atomu ile O atomları sabit tutularak, B atomu olarak da periyodik cetvelde alt alta yer alan 5. grup 4. periyot elementi Vanadyum, 5. grup 5. periyot elementi Niyobyum ve 5. grup 6. periyot elementi olan Tantal incelendi. Bileşiklerin termal iletkenlik, Seebeck ve elektriksel iletkenlik katsayıları arasında Vanadyum' dan Niyobyum' a ve Niyobyum' dan Tantal' a doğru artış gösterdiği belirlenirken, Hall direnci katsayıları ile termoelektrik değer katsayıları arasında periyodik cetvelde buldukları konumlara göre orantılı bir artış ya da azalışın olmadığı ancak bileşiklerin toplam durum için birbirlerine oldukça yakın sayılabilecek termoelektrik değer katsayılarına sahip oldukları göröldü.

Elektriksel iletkenlik katsayısının en yüksek değeri 20 Kelvin sıcaklıkta SrTaO<sub>3</sub> bileşiğinin toplam durumu için  $20 \times 10^{20} (\Omega \text{ms})^{-1}$  olarak belirlendi. En düşük değer ise SrTiO<sub>3</sub> ve SrZrO<sub>3</sub> bileşikleri için 900 Kelvin sıcaklıkta  $0,375 \times 10^{20} (\Omega \text{ms})^{-1}$  olarak belirlendi.

Seebeck katsayısının en yüksek değeri 900 Kelvin sıcaklıkta SrHfO<sub>3</sub> bileşiğinde  $S = 250 \mu\text{V}/\text{K}$  ve en düşük değeri ise 900 Kelvin sıcaklıkta SrNbO<sub>3</sub> bileşiğinin toplam durumunda  $S = -16 \mu\text{V}/\text{K}$  olarak belirlendi.

Termal iletkenlik katsayısının en yüksek değeri 900 Kelvin sıcaklıkta SrTaO<sub>3</sub> bileşiğinin toplam durumu için  $\kappa = 22 \times 10^{15} \text{ W}/\text{mKs}$  olarak, en düşük değeri ise yine 10 Kelvin sıcaklıkta SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinde yaklaşık olarak  $\kappa = 1 \times 10^{14} \text{ W}/\text{mKs}$  olarak elde edildi.

Hall direnci katsayısının en büyük değeri 30 Kelvin sıcaklıkta SrTiO<sub>3</sub> bileşiğinde  $R_H = 540 \text{ n m}^3/\text{C}$  olarak, en düşük değeri de 40 Kelvin sıcaklıkta SrNbO<sub>3</sub> bileşiğinin toplam durumu için  $R_H = -0,16 \text{ n m}^3/\text{C}$  olarak elde edildi.

En yüksek termoelektrik değer katsayısı (ZT) 900 Kelvin sıcaklıkta SrTiO<sub>3</sub> ve SrHfO<sub>3</sub> bileşiklerinde ZT=0.78 olarak tespit edildi. En düşük termoelektrik değer katsayısı değeri

ise 10 Kelvin sıcaklıkta  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrNbO}_3$  ve  $\text{SrTaO}_3$  bileşiklerin toplam durumları için  $ZT = 3.3 \times 10^{-7}$  olarak belirlendi.

Sonuç olarak; elde edilen bulgular literatürdeki çalışmalarla uyumlu olmakla birlikte  $\text{SrTiO}_3$  bileşiğiyle benzer termoelektrik özelliklere sahip olan  $\text{SrZrO}_3$  ve  $\text{SrHfO}_3$  bileşiklerinin  $\text{SrTiO}_3$  bileşiğine alternatif olarak kullanılabilirliklerini göstermektedir.  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrNbO}_3$  ve  $\text{SrTaO}_3$  bileşiklerinin de birbirlerine oldukça yakın fakat  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  ve  $\text{SrHfO}_3$  bileşiklerine göre daha düşük termoelektrik özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir.



## KAYNAKLAR

- 
- [1] Sholl, S. D., ve Steckel, A. J. (2009). Density Functional Theory: A Practical Introduction, First Edition; Çevirenler: Aydın, S. , Körözlü, N. (2012). Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi: Pratik Bir Giriş, Nobel Yayınları, Ankara.
- [2] Burke, K. (2007). The ABC of DFT, <http://dft.uci.edu/doc/g1.pdf>, 19 Ocak 2016.
- [3] Ozdogan, K., Kahaly, U., Alshareef, N. H. ve Schwingenschlögl, U. (2012). "Anomalous enhancement of the thermoelectric figure of merit by V codoping of Nb-SrTiO<sub>3</sub>", Applied Physics Letters, 100: 193110.
- [4] Muta, H., Kurosaki, K. ve Yamanaka, S. (2003). "Thermoelectric properties of rare earth doped SrTiO<sub>3</sub>", Journal of Alloys and Compounds, 350: 292–295.
- [5] Ohta, H., Kim, S., Mune, Y., Mizoguchi, T., Nomura, K., Ohta, S., Nomura, T., Nakanishi, Y., Ikuhara, Y., Hirano, M., Hosono, H., Koumoto, K. (2007). "Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO<sub>3</sub>", Nature Materials, 6: 129-134.
- [6] Liu, J., Wang, L. C., Peng, H., Su, B. W., Wang, C. H., Li, C. J., Zhang, L. J. ve Mei, M. L. (2012). "Thermoelectric Properties of Dy-Doped SrTiO<sub>3</sub> Ceramics", Journal of Electronic Materials, 41 (11): 3073-3076.
- [7] Perovskite, <http://webmineral.com/data/Perovskite.shtml#VuDkPPmLSM8>, 22 Temmuz 2015
- [8] Navrotsky, A. (1998). "Energetics and Crystal Chemical Systematics Among Ilmenite, Lithium Niobate, and Perovskite Structures". Chem. Mater. 10 (10): 2787.
- [9] Galasso, S. F. (1969). Structure, Properties And Preparation Of Perovskite-Type Compounds, First Edition, Pergamon Press Inc., New York.
- [10] Wyckoff Positions of Group 221 (Pm-3m), <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-wp-list?gnum=221>, 20 Kasım 2015
- [11] Lufaso, W. M., Woodward, M. P. (2004). "Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites", Acta Crystallographica Section B Structural Science, 60: 10.

- [12] Termoelektrik, Büyük Türkçe Sözlük,  
[http://tdk.gov.tr/index.php?option=com\\_bts&arama=kelime&guid=TDK.GTS.55af9047732b98.61279278](http://tdk.gov.tr/index.php?option=com_bts&arama=kelime&guid=TDK.GTS.55af9047732b98.61279278), 22 Temmuz 2015.
- [13] Brief History of Thermoelectrics,  
<http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/history.html>, 22 Temmuz 2015.
- [14] Thermoelectrics History Timeline,  
<https://www.alphabetenergy.com/thermoelectrics-timeline/>, 22 Temmuz 2015.
- [15] Goldsmid, H.J., (2010). Introduction to Thermoelectricity, Springer Series in Materials Science, Springer, Heidelberg Dordrecht London and New York.
- [16] Rowe, M. D. (1995). CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton London New York Washington, D.C.
- [17] Callister, D. W. ve Retwisch, G. D. (2012). Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc, Utah (USA).
- [18] Zheng, C-J. (2008). "Recent Advances on Thermoelectric Materials", Frontiers of Physics in China, 3 (3): 269-279.
- [19] Capelle, K. (2006). "A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory", Brazilian Journal of Physics, 36 (4a): 1318-1343.
- [20] Hohenberg, P. ve Kohn, W. (1964). "Inhomogeneous Electron Gas", Physical Review, 136: B864.
- [21] Kohn, W. ve Sham, J. L. (1965). "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Physical Review, (140): A1133.
- [22] Keinan, E. ve Schechter, I. (2001). Chemistry for the 21st Century, Wiley-VCH, USA.
- [23] Parr, G. R. ve Yang, W. (1989). Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, First Edition, Oxford University Press, New York.
- [24] Kittel, C. (2008). Introduction to Solid State Physics, 8th Edition, John Wiley & Sons Inc., USA.
- [25] Zeghbroeck, V. B. (2011). Principles of Semiconductor Devices,  
<http://ecee.colorado.edu/~bart/book/>, 20 Aralık 2015.
- [26] WIEN2k, <http://www.wien2k.at/>, 12 Ocak 2016.
- [27] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasicka, D. ve Luitz, J. (2001). WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties, TU Vienna, Vienna.

- [28] Sebastien, L., (2013). First-principles study of the electronic and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , Master Thesis, Liege University, Faculty of Sciences, Liege.
- [29] Madsen, K. H. G. ve Singh, J. D. (2006). "BoltzTraP. A code For Calculating Band-Structure Dependent Quantities ", Computer Physics Communications, 175: 67-71.
- [30] Garrity, F. K., Benneth, W. J., Rabe, M. K. ve Vanderbilt, D. (2013). "Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations: supplementary material", [https://www.physics.rutgers.edu/gbrv/psp\\_supp.pdf](https://www.physics.rutgers.edu/gbrv/psp_supp.pdf), 13 Ekim 2015.
- [31] Shein, R. I., Kozhevnikov, L. V. ve Ivanovskii, L. A. (2005). "First-principles study of cubic perovskites  $\text{SrMO}_3$  (M = Ti, V, Zr and Nb)", Cond.Mat., 4286S.
- [32] Salehi, H. (2011)." First Principles Studies on the Electronic Structure and Band Structure of Paraelectric  $\text{SrTiO}_3$  by Different Approximations", Journal of Modern Physics, 2: 934-943.
- [33] Piskunov, S., Heifets, E., Eglitis, I. R. ve Borstel, G. (2004). "Bulk properties and electronic structure of  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  perovskites: an ab initio HF/DFT study", Computational Materials Science, 29: 165–178.
- [34] Feng, Z., Hu, H., Cui, S., Bai, C. ve Li, H. (2009). "First-principles study of electronic structure, chemical bonding, and optical properties of cubic  $\text{SrHfO}_3$  ", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70 (2): 412-416.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayhan AYKARA  
Doğum Tarihi ve Yeri : 01/01/1990 - ELAZIĞ  
Yabancı Dili : İngilizce  
E-posta : ayhanaykara@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	...
Lisans	İşletme	Anadolu Üniversitesi	...
Lisans	Fizik Öğretmenliği	Marmara Üniversitesi	2013
Lise	Fen Bilimleri	İbrahim Turhan Lisesi (Y.D.A.)	2008

### İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Kurum	Görevi
2014 – 2015	Güngören Anadolu Lisesi	Fizik Öğretmeni
2015 – ...	Güngören Gençosman İMKB ÇPAL	Fizik Öğretmeni

## **YAYINLARI**

### **Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan Ve Bildiri Kitabında (Proceedings) Basılan Bildiriler**

1. Aykara, A., Kara, H., Ozdogan, K. 2015, Thermoelectric Properties of Cubic Perovskites  $SrYO_3$  ( Y = Ti, Zr and Hf ). 1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies, Elazığ.
2. Aykara, A. , Kara, H. , Ozdogan, K. 2015, Thermoelectric Properties of  $SrYO_3$  (Y = V, Nb and Ta): First Principles Calculations. 1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies, Elazığ.

### **Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan Ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler**

1. Aykara, A., Kara, H., Ozdogan, K. 2016,  $SrMO_3$  (M = Sc, Y ve Lu) Bileşiklerinin Termoelektrik Özelliklerinin İncelenmesi. Adım Fizik Günleri V, Eskişehir.
2. Aykara, A., Kara, H., Ozdogan, K. 2016,  $SrTiO_3$  ve  $SrVO_3$  Bileşiklerinin Elektronik Ve Termoelektrik Özelliklerinin İlk Prensip Hesaplamaları İle İncelenmesi. Adım Fizik günleri V, Eskişehir.