



**2 BOYUTLU MALZEMELERİN TERMAL
ÖZELLİKLERİNİN MAKİNE ÖĞRENMESİ
İLE KARAKTERİZASYONU**

Doktora Tezi

Tuğbey KOCABAŞ

Eskişehir 2025

**2 BOYUTLU MALZEMELERİN TERMAL ÖZELLİKLERİNİN MAKİNE
ÖĞRENMESİ İLE KARAKTERİZASYONU**

Tuğbey KOCABAŞ

Doktora Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

(İkinci Danışman: Prof. Dr. Cem SEVİK)

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2025

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 22DRP185 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tuğbey KOCABAŞ'ın 2 BOYUTLU MALZEMELERİN TERMAL ÖZELLİKLERİNİN MAKİNE ÖĞRENMESİ İLE KARAKTERİZASYONU başlıklı çalışması 06/01/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye

: Prof. Dr. Servet TURAN

Üye

: Prof. Dr. Tanju GÜREL

Üye

: Doç. Dr. Haluk YAPICIOĞLU

Üye

: Doç. Dr. Engin DURGUN

Üye

: Dr. Öğr. Üyesi İsmail Özgür ÖZER

Prof. Dr. Semra KURAMA

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Doktora ğrencisi Tuğbey KOCABAş, 2 BOYUTLU MALZEMELERİN TERMAL ÖZELLİKLERİNİN MAKİNE ğRENMESİ İLE KARAKTERİZASYONU başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun grlmştir.

Tez Danişmanı

Prof. Dr. Servet TURAN

ÖZET

2 BOYUTLU MALZEMELERİN TERMAL ÖZELLİKLERİNİN MAKİNE ÖĞRENMESİ İLE KARAKTERİZASYONU

Tuğbey KOCABAŞ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2025

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

(İkinci Danışman: Prof. Dr. Cem SEVİK)

Fonon etkileşimlerinin doğru bir şekilde tahmin edilmesi, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin termal taşınım simülasyonlarında önemli bir rol oynar. Kuvvet sabitlerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile hesaplanması üzerinden Boltzmann taşınım denkleminin (BTE) iteratif çözümü örgü termal taşınım özelliklerinin tahmini için en güvenilir yöntemlerden biridir. Ancak DFT'nin hesaplama maliyetlerinin yüksek olması sınırlayıcı bir etken olmuştur. Moleküler dinamik (MD) simülasyonları bu duruma bir alternatif olsa da klasik kuvvet alanlarının katı fonksiyonel formu kuvvet hesaplamalarının doğruluğunu olumsuz etkilemektedir. Makine öğrenmesi (ML) teknikleri kullanılarak DFT ve MD simülasyonlarının pozitif yönleri bir araya getirilerek makul hesaplama maliyetleri ile yüksek doğrulukta gerçekçi simülasyonlar gerçekleştirilebilir. Bu amaç doğrultusunda Gaussian Yaklaşım Potansiyeli (GAP) kullanarak 2 boyutlu grafen, silisen ve h -XN ($X = B, Al, Ga$) için makine öğrenmesi tabanlı atomlar arası potansiyel ürettik. GAP'in doğruluğunu harmonik ve anharmonik kuvvet sabitlerinin göstergesi olan fonon dağılım eğrileri ve örgü termal iletkenliği üzerinden DFT ile kıyaslayarak test ettik. Ek olarak, anharmonik kuvvet sabitlerinin hesaplama maliyetlerini düşürmek için yazılmış olan HIPHIVE Python kütüphanesini kullanarak hem DFT hem GAP için kuvvet sabitleri ürettik. GAP, sadece akustik modları değil aynı zamanda optik modları da DFT doğruluğunda tahmin etmiştir.

Anahtar Sözcükler: Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Moleküler dinamik, Boltzmann taşınım denklemi, Gaussian yaklaşım potansiyeli, Makine öğrenmesi.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF THERMAL PROPERTIES OF 2 DIMENSIONAL MATERIALS WITH MACHINE LEARNING

Tuğbey KOCABAŞ

Department of Materials Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2025

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

(Co-Supervisor: Prof. Dr. Cem SEVİK)

The accurate prediction of phonon interactions plays a significant role in thermal transport simulations of semiconductors and insulators. Generating harmonic and anharmonic force constants using density functional theory and iterative solution of Boltzmann transport equation is one of the reliable methods for predicting lattice thermal transport properties. However, the high computational cost of DFT is a limiting factor except for calculation on perfect crystals. While molecular dynamics (MD) simulations offer an alternative method, the solid functional form of classical force fields adversely affects the accuracy of calculations. Machine learning (ML) techniques propose an approach to gathering positive aspects of DFT and MD simulations, i.e. working on realistic systems with high accuracy and reasonable computational cost. For this purpose, we generated machine learning-based interatomic potentials (MLIP) using Gaussian Approximation Potential (GAP) for 2-dimensional graphene, silicene, and h -XN ($X = \text{B, Al, Ga}$). In order to test the accuracy of the GAP for all considered structures, we calculated phonon dispersion curves and lattice thermal conductivity via harmonic and anharmonic force constants, respectively, and compared them to DFT results. Additionally, we generated force constants for both DFT and GAP using the HIPHIVE Python library, aimed to reduce the computational costs of calculating anharmonic force constants. GAP predicted not only acoustic modes but also optical modes in DFT accuracy.

Keywords: Density functional theory, Molecular Dynamics, Boltzmann transport equation, Gaussian approximation potential, Machine learning.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının belirlenmesinde, desteklenmesinde ve gerçekleşmesinde emeğini ve yardımlarını esirgemeyen danışmanlarım sayın Prof. Dr. Cem SEVİK'e ve sayın Prof. Dr. Servet TURAN'a, doktora tezim süresince değerli fikirlerini sunan tez izleme komitesindeki hocalarım sayın Doç. Dr. Haluk YAPICIOĞLU ve sayın Dr. Öğr. Üyesi İsmail Özgür ÖZER'e, tez çalışmamın ilk anlarından itibaren değerli bilgisini ve görüşlerini esirgemeyen sayın Dr. Murat KEÇELİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca üyesi olduğum sayın Prof. Dr. Cem SEVİK'in önderliğindeki Computational Nanomaterials Design Group (CNMD)'un tüm üyelerine arkadaşlıklarından ve akademik gelişimime sağladıkları katkı için teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, bu uzun süreçte maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, sabırla her zaman yanımda duran aileme teşekkürlerimi sunarım.

Eşim Sema'ya ve kızım Hüma'ya bu süreçte gösterdiği sabırdan ve her türlü destekten ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, doktora sürecimde TÜBİTAK'a Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) 2211-A Yurt İçi Genel Doktora Burs Programı kapsamında ve Yükseköğretim Kurulu'nun (YÖK) 100/2000 Öncelikli Alanlar Doktora Bursu (Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler) kapsamında sunduğu destek için teşekkürlerimi sunarım.

Tuğbey KOCABAŞ

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Tuğbey KOCABAŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XIV
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK ALTYAPI	4
2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	4
2.1.1. Çok Cisim Problemi	4
2.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	6
2.1.3. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı	6
2.1.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Kohn-Sham Denklemi	7
2.2. Moleküler Dinamik	10
2.3. Boltzmann Taşınım Denklemi.....	11
2.4. Gaussian Süreç Regresyonu	17
2.5. SOAP	17
3. HESAPLAMA DETAYLARI.....	19
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	22
4.1. Fonon Dağılım Eğrileri	22
4.2. Örgü Termal İletkenliği.....	23

4.3. Fonon Yaşam Süresi	30
4.4. Grüneisen Parametresi	33
4.5. Hız Oto-Korelasyon Fonksiyonu	36
4.6. HIPHIVE ve GAP: Eğitim, Doğrulama ve EOS Sonuçları.....	39
KAYNAKÇA.....	50
ÖZGEÇMİŞ	



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1. GAP hiperparametreleri.....	21
Tablo 4.1. Grafen ve silisenin örgü termal iletkenliklerinin $T=300K$ değerlerinin literatür ile kıyaslanması. Burada, ‘EXP’, ‘HP’, ‘GK’, ‘SAEMD’ ve ‘SW’ sırasıyla deneysel sonuçları, HIPHIVE’1, Green-Kubo’yu, sinüzoidal dengeye yaklaşım MD’yi ve Stillinger–Weber yöntemlerini ifade etmektedir.	25
Tablo 4.2. h-XN ($X = B, Al, Ga$)’in örgü termal iletkenliklerinin $T=300K$ değerlerinin literatür ile kıyaslanması. Burada, ‘EXP’, ‘HP’, ‘GK’, ‘SAEMD’ ve ‘SW’ sırasıyla deneysel sonuçları, HIPHIVE’1, Green-Kubo’yu, sinüzoidal dengeye yaklaşım MD’yi ve Stillinger–Weber yöntemlerini ifade etmektedir.	26

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Bu çalışmada incelenen 2B malzemelerin üstten ve yandan görünüşleri.	2
Şekil 1.2. Bu çalışmada incelenen malzemelerin PBE ve HSE06 ile hesaplanmış elektronik bant yapı grafikleri.....	3
Şekil 2.1. KS denklemi için iteratif çözüm şeması.....	10
Şekil 3.1. GAP üretme ve değerlendirme süreci için iş-akış şeması.	19
Şekil 4.1. a) Grafen, b) silisen, c) h-BN, d) h-AlN ve e) h-GaN için DFT (referans), GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış fonon dağılım eğrileri.	23
Şekil 4.2. Üç-fonon etkileşimlerdeki N ve U - süreçlerinin şematik gösterimi.	24
Şekil 4.3. a) Grafen ve b) Silisen için DFT (referans), GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış örgü termal iletkenlik değerleri.....	25
Şekil 4.4. a) h-BN ve b) h-AlN ve c) h-GaN için DFT (referans), GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış örgü termal iletkenlik değerleri.	26
Şekil 4.5. Grafen için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış her bir fonon modunun toplam örgü termal iletkenliğine normalize edilmiş katkısı.	27
Şekil 4.6. Silisen için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış her bir fonon modunun toplam örgü termal iletkenliğine normalize edilmiş katkısı.	28
Şekil 4.7. h-BN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış her bir fonon modunun toplam örgü termal iletkenliğine normalize edilmiş katkısı.	28
Şekil 4.8. h-AlN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış her bir fonon modunun toplam örgü termal iletkenliğine normalize edilmiş katkısı.	29
Şekil 4.9. h-GaN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış her bir fonon modunun toplam örgü termal iletkenliğine normalize edilmiş katkısı.	29
Şekil 4.10. Grafen için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış fonon yaşam süreleri.	30

Şekil 4.11. Silisen için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış fonon yaşam süreleri.	31
Şekil 4.12. h-BN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış fonon yaşam süreleri.	31
Şekil 4.13. h-AlN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış fonon yaşam süreleri.	32
Şekil 4.14. h-GaN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış fonon yaşam süreleri.	32
Şekil 4.15. Grafen için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış frekansa bağlı Grüneisen parametreleri.....	33
Şekil 4.16. Silisen için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış frekansa bağlı Grüneisen parametreleri.....	34
Şekil 4.17. h-BN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış frekansa bağlı Grüneisen parametreleri.....	34
Şekil 4.18. h-AlN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış frekansa bağlı Grüneisen parametreleri.....	35
Şekil 4.19. h-GaN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış frekansa bağlı Grüneisen parametreleri.....	35
Şekil 4.20. Tüm malzemeler için T=300K’de hesaplanmış VACF grafikleri.....	37
Şekil 4.21. DFT kullanılarak elde edilmiş PDOS sonuçları ile VACF’nin Fourier dönüşümünden elde edilen PDOS sonuçları.....	38
Şekil 4.22. Grafen için DFT ve GAP enerji kıyaslaması.....	39
Şekil 4.23. Silisen için DFT ve GAP enerji kıyaslaması.....	39
Şekil 4.24. h-BN için DFT ve GAP enerji kıyaslaması.....	40
Şekil 4.25. h-AlN için DFT ve GAP enerji kıyaslaması.	40
Şekil 4.26. h-GaN için DFT ve GAP enerji kıyaslaması.....	40
Şekil 4.27. Grafen için DFT ve GAP kuvvet kıyaslaması.....	41
Şekil 4.28. Silisen için DFT ve GAP kuvvet kıyaslaması.	41
Şekil 4.29. h-BN için DFT ve GAP kuvvet kıyaslaması.	41
Şekil 4.30. h-AlN için DFT ve GAP kuvvet kıyaslaması.....	42
Şekil 4.31. h-GaN için DFT ve GAP kuvvet kıyaslaması.	42
Şekil 4.32. Grafen için DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE kuvvet kıyaslaması.	43
Şekil 4.33. Silisen için DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE kuvvet kıyaslaması.	43

Şekil 4.34. h-BN için DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE kuvvet kıyaslaması.	44
Şekil 4.35. h-AlN için DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE kuvvet kıyaslaması.	44
Şekil 4.36. h-GaN için DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE kuvvet kıyaslaması.	45
Şekil 4.37. Grafen için DFT ve GAP EOS grafiği.	46
Şekil 4.38. Silisen için DFT ve GAP EOS grafiği.....	46
Şekil 4.39. h-BN için DFT ve GAP EOS grafiği.....	47
Şekil 4.40. h-AlN için DFT ve GAP EOS grafiği.	47
Şekil 4.41. h-GaN için DFT ve GAP EOS grafiği.....	48



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AIMD	: Ab-initio Moleküler Dinamik
BTE	: Boltzmann Taşınım Denklemi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
EOS	: Hal Denklemi
GAP	: Gaussian Yaklaşım Potansiyeli
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
MD	: Moleküler Dinamik
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
PDOS	: Fonon Durum Yoğunluğu
RMSE	: Ortalama Karekök Sapması
SMRTA	: Tek Modlu Gevşeme Süresi Yaklaşımı
SOAP	: Smooth Overlap of Atomic Positions
VACF	: Hız Otokorelasyon Fonksiyonu

1. GİRİŞ

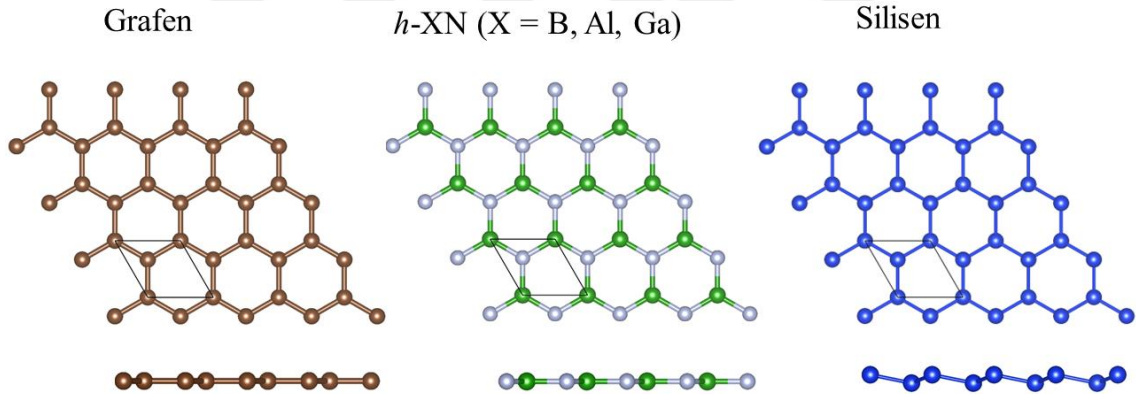
Bir veya birkaç atom kalınlığına sahip olan iki boyutlu (2B) malzemeler, 2004 yılında grafenin sentezlenmesinden sonra [1], kendi üç boyutlu (3B) fazlarına kıyasla belirli özelliklerde üstün performans sergilemeleri nedeniyle [2] bilim dünyasında büyük ilgi görmüştür. Bu ilgi yalnızca grafen ile sınırlı kalmayarak iki boyutlu hekzagonal boron nitrat (*h*-BN) [3,4], fosforen [5-7], germanen [8], silisen [9] ve geçiş metali dikalkojenitleri [10,11] gibi çeşitli malzeme ve malzeme gruplarının keşfini teşvik etmiştir.

2B malzemelerin birkaç atom kalınlığında olmaları, deneysel çalışmalar açısından zorluk oluştururken, birim hücredeki atom sayısının az olması, bu malzemeler üzerinde yapılan nümerik hesaplamaları kolaylaştırmaktadır. Bu durum, hesaplamalı malzeme bilimi açısından 2B malzemeleri cazip hale getirmektedir. Özellikle ilk-prensipier hesaplamaları gibi atomik düzeyde doğruluğa sahip yöntemler, bu malzemelerin elektronik, mekanik ve termal özelliklerini tahmin etmek için etkili araçlar sunmaktadır.

Bir moleküler sistemdeki atomlara etki eden kuvvetlerin doğru hesaplanması yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin örgü termal taşınım özelliklerinin doğru tahmin edilmesi açısından büyük öneme sahiptir. Yoğunluk fonksiyonel teorisine (density functional theory, DFT) dayalı ilk-prensipier yöntemleri atomlara etki eden kuvvetlerin hesaplanması için en güvenilir yaklaşımı sunar. Ancak DFT'nin hesaplama maliyetlerinin fazla olması büyük boyutlu veya malzeme kusurları içeren daha gerçekçi moleküler sistemlerin simülasyonlarının gerçekleştirilmesi konusunda en büyük sınırlayıcı etken olmuştur. Bu sebeple ilk-prensipiere dayalı termal taşınım simülasyonları neredeyse sadece mükemmel sistemler ile sınırlı kalmıştır. DFT'ye alternatif olarak on binlerce atom içeren moleküler sistemler ile çalışmayı mümkün kılan moleküler dinamik (MD) simülasyonları sunulabilir. MD simülasyonları, modeldeki atomların hareketlerini tanımlamak için klasik kuvvet alanı olarak isimlendirilen bir potansiyel fonksiyonuna ihtiyaç duyar. Potansiyel fonksiyonunun katı formundan ötürü, diğer bir deyişle potansiyelin bütün atomların her hareketini her koşulda (basınç, sıcaklık vb.) tanımlayamamasından ötürü MD simülasyonlarının doğruluğu ilk-prensipier yöntemlerine kıyasla çok düşük kalmaktadır. Bu ikilemin üstesinden gelebilmek için, yani makul sürelerde yüksek doğrulukta büyük sistemler modellemek için makine öğrenmesi teknikleri sunulabilir.

Makine öğrenmesine dayalı kuvvet alanlarının üretilmesi için referans verilere ihtiyaç vardır. Bu referans veriler en temelde atomik sistemin enerjisi ile sistemdeki atomlara ait pozisyon ve kuvvet bilgilerini içermektedir. Makine öğrenmesi algoritmaları, kuvvet alanını doğrudan veriyi kullanarak üretir. Bu sebeple makine öğrenmesine dayalı kuvvet alanları sabit bir analitik forma uymazlar. Bu durum ilk kez Skinner ve Broughton [12] tarafından önerilmiş ve daha sonraki çalışmalarda desteklenmiştir [13,14]. Son yıllarda süper bilgisayarların artan işlemci gücü ve depolama kapasiteleriyle birlikte makine öğrenmesine dayalı kuvvet alanlarının üretilmesi daha çekici hale gelmiştir [15-17]. Bu süreç yapay sinir ağları, lineer regresyon ve Gaussian Process regresyonu gibi farklı veri bilimi yöntemlerini kullanılarak hesap verimliliğini ve tahminlerin doğruluğunu artırmaya yönelik şekilde gelişmiştir [18-31].

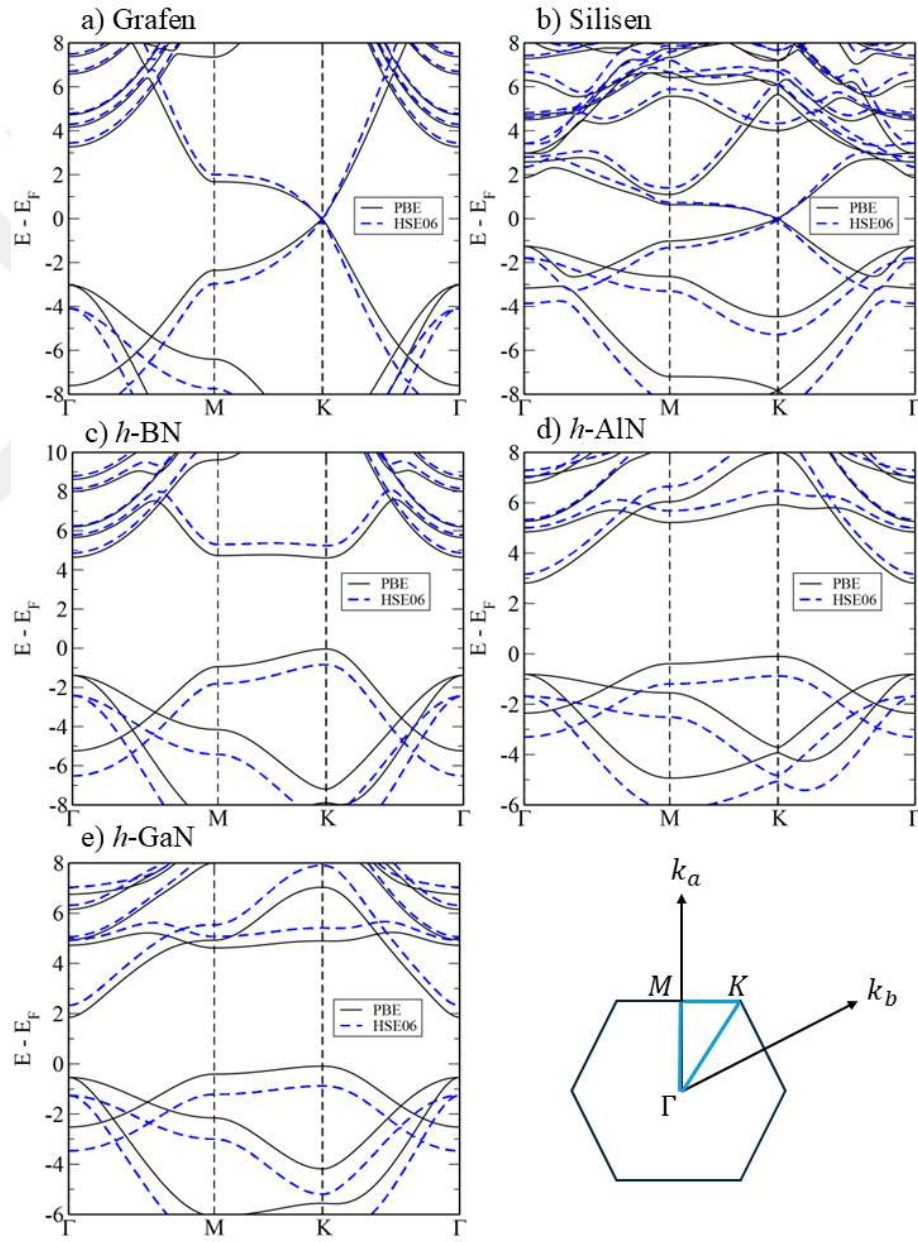
Bu çalışmada Şekil-1.1’de atomik yapıları, Şekil 1.2’de elektronik bant yapıları gösterilen 2B grafen, silisen ve h -XN ($X = B, Al, Ga$) için Gaussian Approximation Potential (GAP) [18,19] kullanarak makine öğrenmesi tabanlı atomlar arası potansiyeller ürettik.



Şekil 1.1. Bu çalışmada incelenen 2B malzemelerin üstten ve yandan görünüşleri.

Ürettiğimiz potansiyelleri DFT sonuçlarını referans alarak kuvvet sabitleri üzerinden test ettik. İlk olarak, ürettiğimiz potansiyelleri kullanarak hem malzemelerin dinamik kararlılığın bir ölçüsü hem de 2. derece kuvvet sabitlerinin göstergesi olan fonon dağılım eğrilerini daha sonra malzemelerin anharmonikliği hakkında bilgi veren 3. derece kuvvet sabitlerini elde ettik. 2. ve 3. üçüncü derece kuvvet sabitleri ile Boltzmann taşınım denkleminin iteratif çözümünü yaparak örgü termal iletkenliği başta olmak üzere ele alınan malzemelerin termal taşınım özelliklerini elde ettik. GAP’in atomlara etki eden kuvvetleri ne kadar hassas hesapladığının bir diğer göstergesi için HIPHIVE paketi [32] kullanarak GAP üzerinden kuvvet sabitlerini elde ettik. HIPHIVE, gelişmiş optimizasyon

ve makine öğrenmesi teknikleri kullanarak yüksek dereceli kuvvet sabitlerini elde etmek için gerekli hesaplama maliyetini azaltmayı amaçlayan bir Python kütüphanesidir. Bu nedenle HIPHIVE için gerekli olan referans kuvvetlerin diğer bir deyişle eğitim verilerinin ilk-prensipier hesaplamaları doğruluğunda olması gerekmektedir. Son olarak GAP'i eğitmek için kullanılan verilerin nispeten küçük boyutlu olmasına rağmen çok daha büyük sistemleri DFT doğruluğunda simüle ettiğini göstermek amacıyla MD simülasyonları üzerinden hız oto korelasyon fonksiyonu hesaplayarak malzemelerin fonon durum yoğunluklarını hesapladık.



Şekil 1.2. Bu çalışmada incelenen malzemelerin PBE ve HSE06 ile hesaplanmış elektronik bant yapı grafikleri.

2. TEORİK ALTYAPI

Bu çalışma hesaplamalı malzeme biliminin kapsamına girmektedir. Hesaplamalı malzeme bilimi, malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini atomik ve elektronik seviyede anlamak, tasarlamak ve optimize etmek amacıyla bilgisayar tabanlı simülasyon yöntemlerinin kullanıldığı disiplinler arası bir alandır. Bu alan, deneysel yöntemlerin sınırlarını aşarak, özellikle yeni malzemelerin keşfi ve tasarımında maliyet ve zamanı azaltan yenilikçi yaklaşımlar sunar. Hesaplamalı yöntemler; kuantum mekaniği, moleküler dinamik, yoğunluk fonksiyonel teorisi gibi temel fizik prensiplerine dayanan algoritmalar ve makine öğrenmesi gibi ileri analiz araçları ile desteklenmektedir. Malzeme özelliklerinin atomik düzeyde modellenmesi, enerji depolama, yarı iletken teknolojisi, biyomalzemeler ve katalizör tasarımı gibi birçok farklı endüstriyel uygulamada çığır açıcı gelişmelere olanak tanımaktadır. Hesaplamalı malzeme bilimi sayesinde, fiziksel deneylerin zorluklarını minimize ederek farklı kompozisyon ve yapıların elektronik bant yapısı, termal kararlılığı, mekanik dayanımı gibi özellikler simülasyonlarla tahmin edilebilir. Bu, sürdürülebilir ve yüksek performanslı malzemelerin geliştirilmesinde kilit bir araç haline gelerek malzeme bilimi alanındaki inovasyonu hızlandırmaktadır.

2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

2.1.1. Çok Cisim Problemi

Kuantum parçacıklarının davranışını anlamak için her $\mathbf{r} = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z$ noktası için karşılık gelen dalga fonksiyonunu, $\psi(\mathbf{r})$, belirlememiz gerekir. Burada $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$ ve $\mathbf{e}_z$ kartezyen koordinatlar için birim vektörlerdir. Dalga fonksiyonu ise zamandan bağımsız Schrödinger denklemi çözülerek elde edilebilir. Schrödinger denklemi en basit formuyla şu şekildedir;

$$(\text{kinetik enerji} + \text{potansiyel enerji})\psi = E\psi \quad (2.1)$$

burada E , dalga fonksiyonu ψ tarafından tanımlanan durağan durum için enerji özdeğeridir. Tek elektronlu bir sistem için denklem (2.1) aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

burada m_e elektronun kütlesi $\mathbf{p}$ ise momentumudur. $\mathbf{p}$, kuantum mekaniksel operatörler ile şu şekilde ifade edilebilir;

$$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla, \quad \nabla = \frac{\partial}{\partial x}\mathbf{e}_x + \frac{\partial}{\partial y}\mathbf{e}_y + \frac{\partial}{\partial z}\mathbf{e}_z \quad (2.3)$$

Bir malzeme atomik boyutlarda incelendiğinde elektronlardan ve çekirdeklerden oluştuğu görülecektir ve dalga fonksiyonu elektron-elektron, çekirdek-çekirdek ve elektron-çekirdek etkileşimlerini içerecektir. Bu durumda dalga fonksiyonu;

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) \quad (2.4)$$

şeklini alacaktır. Burada N_e ve N_n sırasıyla toplam elektron ve çekirdek sayısıdır, $i = 1, 2, 3, \dots, N_e$ ve $j = 1, 2, 3, \dots, N_n$ şeklinde tanımlanabilir. Bu durumda sistemin Hamiltonyeni tüm etkileşimleri içeren şekilde tekrar tanımlanabilir;

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = E \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) \quad (2.5)$$

ve $\hat{H}$ ise aşağıdaki hali alacaktır;

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn} + \hat{U}_{en} \quad (2.6)$$

Burada $\hat{T}_e$ ve $\hat{T}_n$ sırasıyla elektron ve çekirdek için kinetik enerji terimi, $\hat{U}_{ee}$, $\hat{U}_{nn}$ ve $\hat{U}_{en}$ ise sırasıyla elektron-elektron, çekirdek-çekirdek ve elektron-çekirdek arasındaki Coulomb etkileşimleridir. Daha ayrıntılı şekilde;

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} \\ \hat{T}_n &= -\sum_{j=1}^{N_n} \frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m_n} \\ \hat{U}_{ee} &= \sum_{i \neq i'}^{N_e} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \\ \hat{U}_{nn} &= \sum_{j \neq j'}^{N_n} \frac{q^2 Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} \\ \hat{U}_{en} &= -\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_n} \frac{q^2 Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{j'}|} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Denklem (2.5) son derece basit gözükse de denklem (2.7)'de ifade edilen bileşenlerin arasındaki elektrostatik korelasyonlar nedeniyle çözülmesi hidrojen veya helyum gibi

nispeten basit sistemler için bile oldukça karmaşıktır. Bu karmaşıklığı azaltmak adına ilk teşebbüs Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

2.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çok parçacıklı sistemler için Schrödinger denklemini çözmek adına yapılan ilk basitleştirme dalga fonksiyonunu elektronların ve çekirdeklerin dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazmaktır;

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})\phi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) \quad (2.8)$$

burada $\psi(\mathbf{r}_i)$ ve $\phi(\mathbf{R}_j)$ sırasıyla elektronların ve çekirdeklerin dalga fonksiyonlarıdır.

Born-Oppenheimer yaklaşımı çekirdek ve elektronlar arasındaki büyük kütle farkına dayanır ($m_n/m_e \approx 10^4$). Çekirdekler elektronlardan çok daha ağır olduğundan elektronların hareket hızına göre çok daha yavaş hızlarda hareket ederler. Bu nedenle çekirdeklerin hareket etmediği ve etkileşen elektronların statik çekirdek alanında hareket ettiği düşünülebilir. Böylece Hamiltonyen;

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_{i \neq i'}^{N_e} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_n} \frac{q^2 Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.9)$$

şeklini alacaktır. Bu basitleştirmeye rağmen tüm sistemin toplam serbestlik derecesi halen, N elektron sayısı olmak üzere, 3N olduğundan ($N \approx 10^{26}$) pratikte (2.9) denkleminin çözümü mümkün değildir. Ek olarak uyarılmış moleküllerde çekirdeğin çok hızlı hareket etmesinden dolayı elektronlar çekirdeğin hareketine anında ayak uyduramazlar bu sebeple elektronların ve çekirdeğin hareketleri birbirlerinden ayırt edilemez hale gelir, bu durumda Born-Oppenheimer yaklaşımı geçersiz olur.

2.1.3. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree, Denklem (2.9)'u çözmek için bütün elektronların birbirlerinden bağımsız olduklarını ve elektron dalga fonksiyonunun bütün elektronların dalga fonksiyonunun çarpımı olarak ifade edilebileceğini öne sürmüştür. Bu yaklaşıma göre elektron dalga fonksiyonu;

$$\Psi(\mathbf{r}_i) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.10)$$

halini alacaktır. Denklem (2.10), sistemdeki elektronların birbirlerinden bağımsız olduklarını, ancak her bir elektronun diğer elektronların alanı ile etkileştiğini belirtir. Bu ifade tam olarak doğru değildir çünkü Coulomb etkileşimi nedeniyle elektronlar birbirlerine bağlıdır. Pauli dışarlama ilkesine göre, iki elektron aynı kuantum durumunda olamazlar. Ancak, denklem (2.10) elektron dalga fonksiyonları çarpımı şeklinde yazılması, elektronların yer değiştirme durumunu simetrik hale getirir. Bu da Hartree Yaklaşımı'nın eksikliğini ortaya koyar. Hartree Yaklaşımı'ndaki eksiklik, N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade eden Slater determinantı ile giderilebilir. Slater determinantı;

$$\Psi_{HF}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_{N_e}) & \psi_2(\mathbf{r}_{N_e}) & \cdots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

şeklinde ifade edilebilir. Slater determinantının satırları, bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını temsil ederken, sütunları farklı elektronların aynı orbitalde bulunma olasılığını gösterir. Bu nedenle, iki satırın yer değiştirmesi determinantın işaretini değiştirir ve böylece elektron dalga fonksiyonunun anti-simetrik özelliği ortaya çıkar. İki sütunun aynı olması ise determinanı sıfıra eşitleyerek, yukarıda bahsedilen Pauli dışarlama ilkesini temsil eder. Bu durumda, aynı orbitalde iki elektron bulunamaz.

2.1.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Kohn-Sham Denklemi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Hohenberg ve Kohn [33] tarafından öne sürülen iki temel teoreme dayanır. Birinci teorem, herhangi bir elektron sistemi için dış potansiyelin, $V_{ext}(\mathbf{r})$, taban durum yoğunluğunun, $n_0(\mathbf{r})$ benzersiz bir fonksiyonu olduğunu belirtir. Eğer taban durum yoğunluğu biliniyorsa, dış potansiyel de bilinebilir; böylece Hamiltonyen elde edilebilir ve çok parçacıklı sistemler için Schrödinger denklemi taban durumu için çözülebilir. İkinci teorem ise taban durum yoğunluğunun tüm taban durum özelliklerini belirleyebileceğini ifade eder. Bu teorem, çok parçacıklı sistemlerdeki $3N_e$ serbestlik derecesini x, y ve z eksenleriyle sınırlandırarak 3'e indirmek için son derece uygundur.

İkinci teorem, herhangi bir elektron sistemi için geçerli olan tüm dış potansiyeller, $V_{ext}(\mathbf{r})$, için evrensel bir enerji fonksiyoneli $F[n(\mathbf{r})]$ olduğunu ifade eder. Verilen sistemin enerji fonksiyoneli minimize eden yoğunluk, tam olarak taban durum yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$ 'dur. Bu teoremler, yoğunluk fonksiyonel teorisini modern kuantum mekaniği ve elektronik yapının anlaşılması için güçlü bir araç haline getirir. Hohenberg ve Kohn'un teoremleri, taban durum yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$ 'ın bilindiği durumlarda taban durum enerjisinin de bilinebileceğini öne sürüyordu. Ancak gerçek sorun, evrensel enerji fonksiyoneli olan $F[n(\mathbf{r})]$ 'nin bilinmemesiydi. Bu evrensel fonksiyonel, yoğunluk fonksiyonel teorisindeki temel bir kavramdır ve herhangi bir elektronik sistem için geçerli olan enerji fonksiyoneli ifade eder. Fakat bu fonksiyonelin doğrudan bilinmemesi, sistemin tam enerji davranışını doğru şekilde analiz etmeyi zorlaştırır. Bu yüzden, yoğunluk fonksiyonel teorisindeki çalışmaların odak noktasından biri, bu evrensel enerji fonksiyonelinin elde edilmesi veya yaklaşık olarak hesaplanmasıdır. Evrensel enerji fonksiyoneli $F[n(\mathbf{r})]$ ve dış potansiyel $V_{ext}(\mathbf{r})$ olmak üzere toplam enerji fonksiyoneli;

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= F[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= T_s[n(\mathbf{r})] + U_{en}[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.12) \end{aligned}$$

şeklinde yazılabilir. Burada $T_s[n(\mathbf{r})]$ etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi, $E_H[n(\mathbf{r})]$ Hartree enerjisi ve $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ çok elektron etkileşimlerini içeren değiş-tokuş enerji korelasyon enerjisidir.

Çok parçacık dalga fonksiyonunun, Hartree yaklaşımı ile Kohn-Sham (KS) tek parça dalga fonksiyonları açısından tanımlanırsa,

$$\Psi(\mathbf{r}_i) = \psi_1^{KS}(\mathbf{r}_1)\psi_2^{KS}(\mathbf{r}_2)\psi_3^{KS}(\mathbf{r}_3) \dots \psi_{N_e}^{KS}(\mathbf{r}_{N_e}) \quad (2.13)$$

şeklinde olacaktır. Burada taban durum yoğunluğunu $\psi_i^{KS}(\mathbf{r}_i)$ Kohn-Sham dalga fonksiyonu tanımlayacaktır. Varyasyonel yöntemler, taban durum enerjisini tam olarak hesaplamak için kullanılabilir. Bu yöntemler, sistemin enerji fonksiyoneli minimize ederek en düşük enerji durumunu bulmaya odaklanır. Varyasyonel teoremi kullanarak, bir deneme dalga fonksiyonu üzerinden yapılan değişikliklerle enerjinin alt sınırı hesaplamak mümkündür. Bu yöntemlerin sonucunda, elektronik yapıların karmaşıklıklarını açıklamada önemli bir araç olan Kohn-Sham (KS) denklemi elde

edilebilir [34]. Bu denklem, değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini içeren bir yaklaşım sunar ve yoğunluk fonksiyonel teorisinde önemli bir rol oynar. KS denklemi,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^{KS}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i^{KS}(\mathbf{r}_i) \psi_i^{KS}(\mathbf{r}_i) \quad (2.14)$$

şeklinde olacaktır. $\varepsilon_i^{KS}(\mathbf{r}_i)$ tek elektron enerjilerini ifade ederken, $V_{eff}(\mathbf{r})$ ise;

$$\begin{aligned} V_{eff}(\mathbf{r}) &= V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_H[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

şeklinde tanımlanabilir. Değiş-tokuş korelasyon ve tek elektron enerjisi açısından toplam enerji ifadesi;

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_i \varepsilon_i^{KS}(\mathbf{r}_i) - \frac{1}{2} \int V_H(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int V_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

olacaktır. Denklem (2.16), Şekil 2.1’de gösterildiği gibi iteratif olarak çözülebilir. Ancak Kohn-Sham denklemini çözebilmek için denklem (2.16)’da görüldüğü gibi bir değiş-tokuş korelasyon enerjisine, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, ihtiyaç vardır. Öylesi karmaşık bir işlem için LDA (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı) ve GGA (Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı) gibi bazı yaklaşım metotları üretilmiştir. LDA’da sistemdeki her bir nokta aynı elektron yoğunluğuna sahiptir. LDA için değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

şeklinde dir. Burada ε_{xc}^{LDA} , $n(\mathbf{r})$ yoğunluğuna sahip üniform bir elektron gazının parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Ancak gerçek sistemler homojen değildir. Farklı bölgelerde yoğunluk gösterebilirler. GGA, bir noktadaki elektron yoğunluğunu bir gadyent ile tanımlar. GGA için değiş-tokuş korelasyon enerjisi [35];

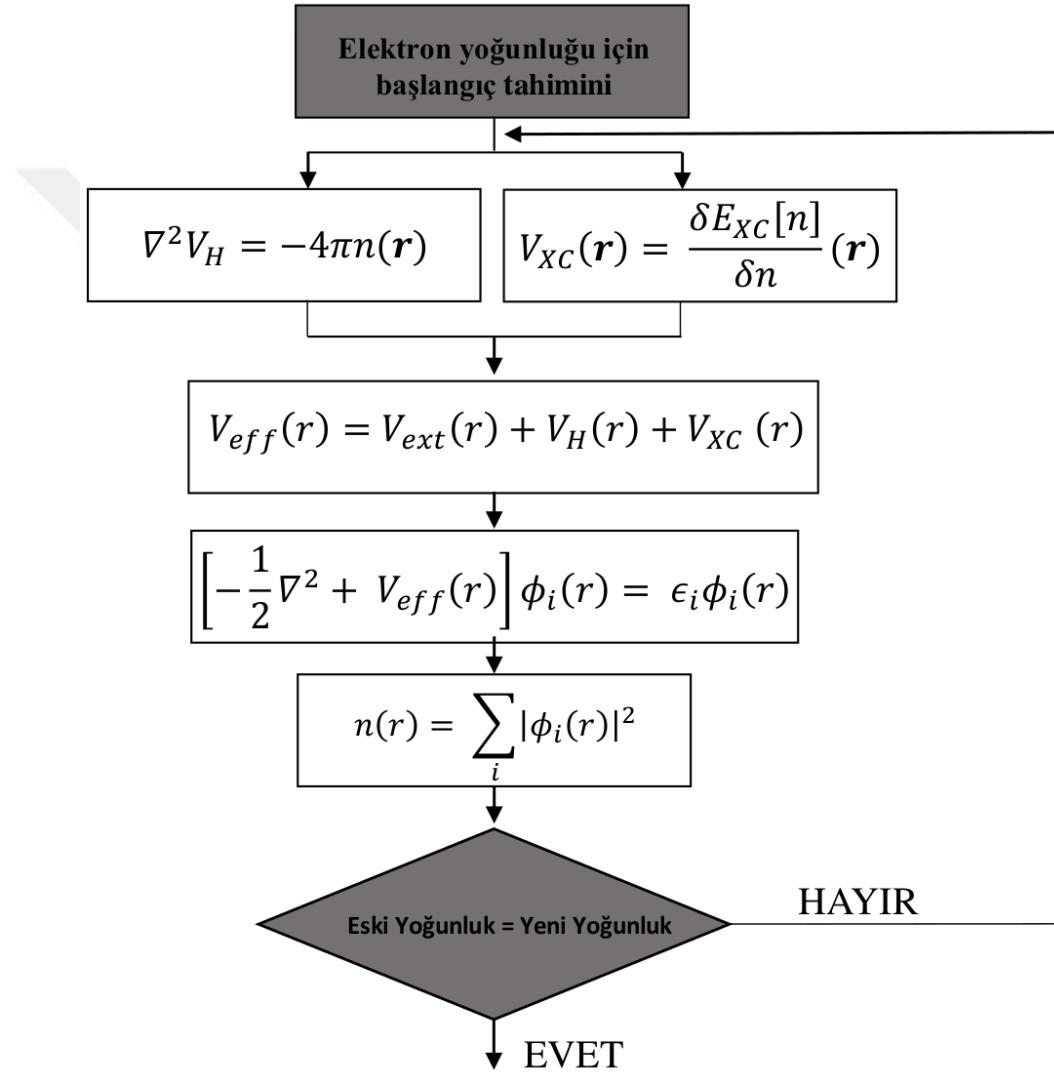
$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[n, \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

LDA ve GGA gibi yerel yaklaşımlar uzun menzilli elektrostatik etkileşimler, Van der Waals etkileşimleri ve dipol-dipol etkileşimleri gibi bazı özellikleri tam olarak hesaplayamazlar. Bu tür durumlar moleküller arası etkileşimler, katı malzemelerdeki kusurları ve yarıiletken malzemelerin elektronik bant yapılarının doğru olarak

hesaplanamamasına sebep olur. Bunun üstesinden gelebilmek için hibrit fonksiyoneller ele alınabilir,

$$E_{xc}^{Hibrit} = E_{xc}^{DFA} + \beta(E_{xc}^{HF} - E_{xc}^{DFA}) \quad (2.19)$$

Burada E_{xc}^{DFA} , E_{xc}^{GGA} veya E_{xc}^{LDA} gibi bir yoğunluk fonksiyoneli, β ise $[0,1]$ değerlerini alabilen Hartree fonksiyoneli için ağırlık parametresidir. Yaygın olarak kullanılan hibrit fonksiyonel için HSE06 [36] örnek verilebilir.



Şekil 2.1. KS denklemi için iteratif çözüm şeması.

2.2. Moleküler Dinamik

Moleküler dinamik (MD) simülasyonları, atomlar ve moleküller arasındaki mikroskobik etkileşimleri inceleyerek, manyetik alanların etkileşimi gibi ilginç makroskobik olayların altında yatan mekanizmaları anlamamıza yardımcı olan bir

simülasyon tekniğidir. Diğer büyük klasik simülasyon teknikleri ailesi olan Monte Carlo (MC) ile karşılaştırıldığında, MD simüle edilen sistemin hem termodinamik hem de dinamik özelliklerini belirleyebilme avantajına sahiptir. Bu avantajı, atomların ve moleküllerin yörüngelerini üreterek, Newton mekaniğini kullanarak elde eder. Newton'un ikinci yasasına göre;

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = m \frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} \quad (2.20)$$

burada $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ sisteme etkiyen net kuvvet, m sistemin kütlesi, $\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2}$ sistemin kazandığı ivmedir. Sisteme etkiyen net kuvvet potansiyel enerji fonksiyonu kullanılarak da ifade edilebilir;

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = -\nabla U(\mathbf{x}) \quad (2.21)$$

Denklem (2.20) ve (2.21) kullanılarak aşağıdaki hareket denklemi elde edilebilir;

$$m \frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} = -\nabla U(\mathbf{x}) \quad (2.22)$$

Bu eşitliğe göre N parçacık içeren 3-boyutlu bir sistemin hareketinin modellenmesi için toplamda $3N$ adet ikinci derece diferansiyel denklemin çözülmesi gerekmektedir. N arttıkça analitik çözüm zorlaşacağından, nümerik çözümler kullanılarak hareket denklemleri çözülmektedir.

Velocity Verlet [37] nümerik çözümler için MD simülasyonlarında kullanılan en yaygın algoritmalarından biridir. Bu algoritmaya göre;

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} \\ \mathbf{f}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{f}_i[\mathbf{r}_i(t + \Delta t)] \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \frac{\Delta t [\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \Delta t)]}{m_i} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Burada $\mathbf{v}_i$ i'inci parçacığın hızı, $\mathbf{f}_i$ bu parçacığa etkiyen kuvvet, Δt ise zaman adımıdır.

2.3. Boltzmann Taşınım Denklemi

Denge durumunda olmayan termodinamik bir sistemin istatistiksel durumu çarpışmaların etkisi altında Boltzmann taşınım denklemi (BTE) ile aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla f + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{çarpışma}} \quad (2.24)$$

burada $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ dağılım fonksiyonu, $\mathbf{r}$, $\mathbf{p}$ ve t ise sırasıyla pozisyon, momentum ve zamandır. Ek olarak $\frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla f$ ifadesi parçacıkların difüzyonundan ötürü $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 'deki değişimi, $\mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}}$ ifadesi ise harici kuvvet alanı $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ tarafından parçacıklara uygulanan kuvveti, $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{çarpışma}}$ ifadesi ise saçılma süreçleri sebebiyle $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ 'deki değişimi ifade eder. Bu çalışmada BTE'nin çözümü yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin termal taşınım mekanizmalarını incelemek için kullanılacağından difüzyon bir sıcaklık gradyanı, ∇T olarak ele alınır. Böylece $\nabla_{n_\lambda} = \nabla T (\partial n_\lambda / \partial T)$ olacaktır. n_λ ise $\mathbf{q}$ dalga vektörü ve p mod indeksi olmak üzere fonon modu $\lambda \equiv (\mathbf{q}, p)$ 'nin fonon dağılım fonksiyonudur. Fonon momentumu dış kuvvet alanlarından etkilenmeyeceği için $\mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = 0$ olacaktır. Böylece fononlar için BTE aşağıdaki hali alacaktır;

$$\mathbf{v}_\lambda \cdot \nabla T \frac{\partial n_\lambda}{\partial T} = \left(\frac{\partial n_\lambda}{\partial T} \right)_{\text{çarpışma}} \quad (2.25)$$

burada $\mathbf{v}_\lambda$ fonon grup hızıdır.

Termodinamik dengedeki bir sistem için fonon dağılımı Bose-Einstein dağılım fonksiyonu ile ifade edilebilir, $n_\lambda^0 = \left[\exp \left(\frac{(\hbar \omega_\lambda)}{(k_B T)} \right) - 1 \right]^{(-1)}$. Küçük sıcaklık değişimleri için fonon dağılım fonksiyonunun denge dağılımından sapmaları oldukça küçük olacağı için;

$$\frac{\partial n_\lambda}{\partial T} \approx \frac{\partial n_\lambda^0}{\partial T} = \frac{\hbar \omega_\lambda}{k_B T^2} n_\lambda^0 (n_\lambda^0 + 1) \quad (2.26)$$

şeklinde ifade edilebilir. $\left(\frac{\partial n_\lambda}{\partial T} \right)_{\text{çarpışma}}$ terimi pertürbasyon teorisi ile yaklaşık olarak tahmin edilebilir. En basit yaklaşım sadece üç-fonon saçılım süreçlerini ele almaktadır. Ancak, bu yaklaşım sonsuz derecede büyük, izotopik olarak saf ve hatasız malzemeler içindir. Dahası, belirli malzemelerin termal iletkenliğini doğru bir şekilde tahmin etmek için daha yüksek mertebeden fonon-fonon saçılma süreçlerinin gerekli olabileceği gösterilmiştir [38-43]. Bu nedenle, bütünlük adına üç ve dört fonon saçılmaları [39,41],

fonon-izotop saçılmaları [44-47], fonon sınır saçılmaları [48-50] ve kusur kaynaklı fonon saçılmaları dahil edilmektedir [51-58]. Bu durumda $\left(\frac{\partial n_\lambda}{\partial T}\right)_{\text{çarpışma}}$ terimi;

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial n_\lambda}{\partial T}\right)_{\text{çarpışma}} = & \sum_{\lambda' \lambda''} \{ \mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda''}^+ [(1 + n_\lambda)(1 + n_{\lambda'})n_{\lambda''} - n_\lambda n_{\lambda'}(1 + n_{\lambda''})] \\
& + \frac{1}{2} \mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda''}^- [(1 + n_\lambda)n_{\lambda'}n_{\lambda''} - n_\lambda(1 + n_{\lambda'})(1 + n_{\lambda''})] \} \\
& + \sum_{\lambda' \lambda'' \lambda'''} \frac{1}{2} \mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda'' \lambda'''}^{++} \{ [(1 + n_\lambda)(1 + n_{\lambda'})(1 + n_{\lambda''})n_{\lambda'''} - n_\lambda n_{\lambda'} n_{\lambda''}(1 + n_{\lambda'''})] \\
& + \frac{1}{2} \mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda'' \lambda'''}^{+-} [(1 + n_\lambda)(1 + n_{\lambda'})n_{\lambda''}n_{\lambda'''} - n_\lambda n_{\lambda'}(1 + n_{\lambda''})(1 + n_{\lambda'''})] \\
& + \frac{1}{6} \mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda'' \lambda'''}^{--} [(1 + n_\lambda)n_{\lambda'}n_{\lambda''}n_{\lambda'''} - n_\lambda(1 + n_{\lambda'})(1 + n_{\lambda''})(1 + n_{\lambda'''})] \\
& \quad - n_\lambda(1 + n_{\lambda'})(1 + n_{\lambda''})(1 + n_{\lambda'''}) \} \\
& + \sum_{\lambda'} \mathcal{L}_{\lambda \lambda'}^{iso} [(1 + n_\lambda)n_{\lambda'} - n_\lambda(1 + n_{\lambda'})] + \frac{n_\lambda^0 - n_\lambda}{\tau_{b,\lambda}^0} + \frac{n_\lambda^0 - n_\lambda}{\tau_{a,\lambda}^0} \quad (2.27)
\end{aligned}$$

burada $\mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda''}^\pm$ ve $\mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda'' \lambda'''}^\pm$ üç ve dört-fonon süreçlerinin geçiş olasılıkları, $\mathcal{L}_{\lambda \lambda'}^{iso}$ ise izotropik düzensizliğe bağlı geçiş olasılığını belirtir. Eşitliğin sağ tarafındaki ilk toplam terimi üç-fonon saçılım oranlarını belirtir. $\mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda''}^+$ ve $\mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda''}^-$ geçiş olasılıkları sırasıyla $\lambda + \lambda' \rightleftharpoons \lambda''$ ve $\lambda \rightleftharpoons \lambda' + \lambda''$ ile temsil edilen üç-fonon süreçlerine karşılık gelir. İlk toplamdaki $\mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda''}^+$ ifadesini içeren terim $\lambda + \lambda' \rightarrow \lambda''$ ve $\lambda \leftarrow \lambda' + \lambda''$ 'nin geçiş olasılıkları arasındaki farktır. Dolayısıyla üç-fonon soğurma süreci $\lambda + \lambda' \rightarrow \lambda''$ 'e bağlı olarak n_λ 'nın net değişim oranını gösterir. Bu toplamdaki ikinci terim $\lambda \rightarrow \lambda' + \lambda''$ ve $\lambda \leftarrow \lambda' + \lambda''$ geçiş olasılıkları arasındaki farktır, dolayısıyla üç-fonon emisyon süreci $\lambda \leftarrow \lambda' + \lambda''$ 'e bağlı olarak n_λ 'nın net değişim oranını hesaba katar. Eşitliğin sağ tarafındaki ikinci toplam terimi dört-fonon saçılım oranlarını belirtir. Geçiş olasılıkları $\mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda'' \lambda'''}^{+-}$, $\mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda'' \lambda'''}^{++}$ ve $\mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda'' \lambda'''}^{--}$ sırasıyla $\lambda + \lambda' + \lambda'' \rightleftharpoons \lambda'''$, $\lambda + \lambda' \rightleftharpoons \lambda'' + \lambda'''$ ve $\lambda \rightleftharpoons \lambda' + \lambda'' + \lambda'''$ ile temsil edilen dört-fonon işlemlerine karşılık gelir. İkinci toplamdaki $\mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda'' \lambda'''}^{+-}$, $\mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda'' \lambda'''}^{++}$ ve $\mathcal{L}_{\lambda \lambda' \lambda'' \lambda'''}^{--}$ ifadelerini içeren terimler sırasıyla dört-fonon soğurma süreci $\lambda + \lambda' + \lambda'' \rightarrow \lambda'''$, dört-fonon yeniden dağılım süreci $\lambda + \lambda' \rightarrow \lambda'' + \lambda'''$ ve dört-fonon emisyon süreci $\lambda \rightarrow \lambda' + \lambda'' + \lambda'''$ 'e bağlı olarak n_λ 'nın net değişim oranını hesaba katar. Eşitliğin sağ tarafındaki üçüncü toplam ise fonon-izotop saçılma oranını ve elastik fonon saçılım işlemi $\lambda \rightleftharpoons \lambda''$ e karşılık gelen geçiş olasılığı

$\mathcal{L}_{\lambda\lambda'}^{iso}$ 'yı ifade eder. Eşitliğin sağ tarafındaki son iki terim ise sırasıyla tek modlu gevşeme süresi yaklaşımı (single mode relaxation time approximation - SMRTA) kapsamında fonon-sınır saçılma oranını ve kusur kaynaklı saçılma oranını ifade eder.

Geçiş olasılıkları Fermi's golden rule ile aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$\mathcal{L}_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\pm} = \frac{\pi\hbar}{4N} |V_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\pm}|^2 \frac{\delta(\omega_{\lambda} \pm \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''})}{\omega_{\lambda}\omega_{\lambda'}\omega_{\lambda''}} \quad (2.28)$$

$$\mathcal{L}_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{\pm\pm} = \frac{\pi\hbar^2}{8N^2} |V_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{\pm\pm}|^2 \frac{\delta(\omega_{\lambda} \pm \omega_{\lambda'} \pm \omega_{\lambda''} - \omega_{\lambda'''})}{\omega_{\lambda}\omega_{\lambda'}\omega_{\lambda''}\omega_{\lambda'''}} \quad (2.29)$$

$$\mathcal{L}_{\lambda\lambda'}^{iso} = \frac{\pi}{2N} \omega_{\lambda}\omega_{\lambda'} \sum_k g(k) |e^{\lambda}(k) \cdot e^{\lambda'*}(k)|^2 \delta(\omega_{\lambda} - \omega_{\lambda'}) \quad (2.30)$$

Denklem (2.30)'da $g(k) = 1/\bar{M}_k^2 \sum_i f_{ik} (M_{ik} - \bar{M}_k)^2$ ile ifade edilen kütle değişim parametresini [59] ifade eder. Bu denklemte sırasıyla f_{ik} ve M_{ik} k 'inci atomun i 'inci izotopunun konsantrasyonu ve kütlesi, $\bar{M}_k$ ise ortalama kütledir. Denklem (2.28), (2.29) ve (2.30)'daki δ fonksiyonu enerjinin korunumunu sağlar. Momentum korunumu ise üç- ve dört-fonon süreçleri için sırasıyla $\mathbf{q} \pm \mathbf{q}' - \mathbf{q}'' = \mathbf{G}$ ve $\mathbf{q} \pm \mathbf{q}' \pm \mathbf{q}'' - \mathbf{q}''' = \mathbf{G}$ süreçlerini gerektirir. Burada $\mathbf{G}$ ters örgü vektörüdür, normal süreçler için $\mathbf{G} = 0$, Umklapp süreçleri için $\mathbf{G} \neq 0$ 'dır. Üç- ve dört-fonon matris elemanları ise;

$$V_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\pm} = \sum_k \sum_{l'k'} \sum_{l''k''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(0k, l'k', l''k'') \times e^{\pm i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{l'}} e^{-i\mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}_{l''}} \frac{e_{\alpha}^{\lambda}(k) e_{\beta}^{\pm\lambda'}(k') e_{\gamma}^{-\lambda''}(k'')}{\sqrt{M_k M_{k'} M_{k''}}} \quad (2.31)$$

ve

$$V_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{\pm\pm} = \sum_k \sum_{l'k'} \sum_{l''k''} \sum_{l'''k'''} \sum_{\alpha\beta\gamma\varphi} \Phi_{\alpha\beta\gamma\varphi}(0k, l'k', l''k'', l'''k''') \times e^{\pm i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{l'}} e^{\pm i\mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}_{l''}} e^{-i\mathbf{q}''' \cdot \mathbf{R}_{l'''}} \frac{e_{\alpha}^{\lambda}(k) e_{\beta}^{\pm\lambda'}(k') e_{\gamma}^{\pm\lambda''}(k'') e_{\varphi}^{-\lambda'''}(k''')}{\sqrt{M_k M_{k'} M_{k''} M_{k'''}}} \quad (2.32)$$

burada M_k k 'inci atomun kütlesi, $\mathbf{R}_{l'}$ ise l' 'inci birim hücrenin pozisyonudur. Fonon özvektör bileşenleri ve fonon frekansları özdeğer probleminin çözümü ile verilmektedir;

$$\sum_{k'\beta} D_{\alpha\beta}(kk', \mathbf{q}) e_{\beta}^{\lambda}(k') = \omega_{\lambda}^2 e_{\alpha}^{\lambda}(k) \quad (2.33)$$

burada $D_{\alpha\beta}(kk', \mathbf{q})$ dinamik matristir ve aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$D_{\alpha\beta}(kk', \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0k, l'k') e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{l'}} \quad (2.34)$$

burada $\Phi_{\alpha\beta}(0k, l'k')$, $\Phi_{\alpha\beta\gamma}(0k, l'k', l''k'')$ ve $\Phi_{\alpha\beta\gamma\phi}(0k, l'k', l''k'', l'''k''')$ sırasıyla gerçek uzayda ikinci, üçüncü ve dördüncü dereceden interatomik kuvvet sabitleridir ve şu şekilde ifade edilmektedir;

$$\Phi_{\alpha\beta}(0k, l'k') = \frac{\partial^2 E}{\partial r_\alpha(lk) \partial r_\beta(l'k')} \quad (2.35)$$

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma}(0k, l'k', l''k'') = \frac{\partial^3 E}{\partial r_\alpha(lk) \partial r_\beta(l'k') \partial r_\gamma(l''k'')} \quad (2.36)$$

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma\phi}(0k, l'k', l''k'', l'''k''') = \frac{\partial^4 E}{\partial r_\alpha(lk) \partial r_\beta(l'k') \partial r_\gamma(l''k'') \partial r_\phi(l'''k''')} \quad (2.37)$$

Denklem (2.27)'de verilen *çarpışma* terimi, Ψ_λ sapma fonksiyonu ile doğrusallaştırılabilir;

$$n_\lambda = n_\lambda^0 - \Psi_\lambda \frac{\partial n_\lambda^0}{\partial (\hbar\omega_\lambda)} \quad (2.38)$$

Doğrusallaştırılmış *çarpışma* terimi denklem (2.38)'in (2.27)'de yerine koyulması ve yüksek dereceli terimlerin çıkarılmasıyla elde edilir. Ardından doğrusallaştırılmış *çarpışma* terimini denklem (2.24)'ün sağ tarafına koyarak ve denklem (2.25)'i (2.24)'ün sol tarafına koyarak doğrusallaştırılmış BTE'yi elde ederiz;

$$\begin{aligned} k_B T \mathbf{v}_\lambda \cdot \nabla T \frac{\partial n_\lambda^0}{\partial T} = & \sum_{\lambda' \lambda''} [W_{\lambda\lambda'\lambda''}^+ (\Psi_{\lambda''} - \Psi_{\lambda'} - \Psi_\lambda) + \frac{1}{2} W_{\lambda\lambda'\lambda''}^+ (\Psi_{\lambda''} - \Psi_{\lambda'} - \Psi_\lambda)] \\ & + \sum_{\lambda' \lambda'' \lambda'''} [\frac{1}{2} W_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{++} (\Psi_{\lambda'''} - \Psi_{\lambda''} - \Psi_{\lambda'} - \Psi_\lambda) \\ & + \frac{1}{2} W_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{+-} (\Psi_{\lambda'''} + \Psi_{\lambda''} - \Psi_{\lambda'} - \Psi_\lambda) + \frac{1}{6} W_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{--} (\Psi_{\lambda'''} + \Psi_{\lambda''} + \Psi_{\lambda'} - \Psi_\lambda)] \\ & + \sum_{\lambda'} W_{\lambda\lambda'}^{iso} (\Psi_{\lambda'} - \Psi_\lambda) - \Psi_\lambda \frac{n_\lambda^0(1+n_\lambda^0)}{\tau_{b,\lambda}^0} - \Psi_\lambda \frac{n_\lambda^0(1+n_\lambda^0)}{\tau_{d,\lambda}^0} \end{aligned} \quad (2.39)$$

denklem (2.38)'deki bileşenler ise aşağıdaki gibidir;

$$W_{\lambda\lambda'\lambda''}^+ = n_\lambda^0 n_{\lambda'}^0 (1 + n_{\lambda''}^0) \mathcal{L}_{\lambda\lambda'\lambda''}^+ \quad (2.40)$$

$$W_{\lambda\lambda'\lambda''}^- = n_\lambda^0 (1 + n_{\lambda'}^0) (1 + n_{\lambda''}^0) \mathcal{L}_{\lambda\lambda'\lambda''}^- \quad (2.41)$$

$$W_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{++} = n_\lambda^0 (1 + n_{\lambda'}^0) (1 + n_{\lambda''}^0) (1 + n_{\lambda'''}^0) \mathcal{L}_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{++} \quad (2.42)$$

$$W_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{+-} = n_\lambda^0 (1 + n_{\lambda'}^0) (1 + n_{\lambda''}^0) n_{\lambda'''}^0 \mathcal{L}_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{+-} \quad (2.43)$$

$$W_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{--} = (1 + n_\lambda^0) n_{\lambda'}^0 n_{\lambda''}^0 n_{\lambda'''}^0 \mathcal{L}_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{--} \quad (2.44)$$

$$W_{\lambda\lambda'}^{iso} = n_{\lambda}^0(1 + n_{\lambda'}^0)\mathcal{L}_{\lambda\lambda'}^{iso} \quad (2.45)$$

aşağıdaki tanımlamayı yaparak

$$\Psi_{\lambda} = -\frac{\hbar\omega_{\lambda}}{\tau_{\lambda}} \mathbf{v}_{\lambda} \cdot \nabla T, \quad (2.46)$$

ve denklem (2.45)'i (2.38)'de kullanarak fonon durulma süreleri cinsinden BTE'yi elde ederiz;

$$\tau_{\lambda} = \tau_{\lambda}^0(1 + \Xi_{3,\lambda} + \Xi_{4,\lambda} + \Xi_{iso,\lambda}) \quad (2.47)$$

burada τ_{λ}^0 SMRTA altında fonon durulma süresidir ve şu şekilde ifade edilir;

$$\frac{1}{\tau_{\lambda}^0} = \frac{1}{\tau_{3,\lambda}^0} + \frac{1}{\tau_{4,\lambda}^0} + \frac{1}{\tau_{iso,\lambda}^0} + \frac{1}{\tau_{b,\lambda}^0} + \frac{1}{\tau_{d,\lambda}^0} \quad (2.48)$$

buradaki bileşenler ise;

$$\frac{1}{\tau_{3,\lambda}^0} = \frac{1}{n_{\lambda}^0(1 + n_{\lambda}^0)} \sum_{\lambda'\lambda''} \left[W_{\lambda\lambda'\lambda''}^{+} + \frac{1}{2} W_{\lambda\lambda'\lambda''}^{-} \right] \quad (2.49)$$

$$\frac{1}{\tau_{4,\lambda}^0} = \frac{1}{n_{\lambda}^0(1 + n_{\lambda}^0)} \sum_{\lambda'\lambda''\lambda'''} \left[\frac{1}{2} W_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{++} + \frac{1}{2} W_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{+-} + \frac{1}{6} W_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{--} \right] \quad (2.50)$$

$$\frac{1}{\tau_{iso,\lambda}^0} = \frac{1}{n_{\lambda}^0(1 + n_{\lambda}^0)} \sum_{\lambda'} \left[W_{\lambda\lambda'}^{iso} \right] \quad (2.51)$$

$$\frac{1}{\tau_{b,\lambda}^0} = \frac{v_{\lambda}}{L} \frac{1-p}{1+p} \quad (2.52)$$

ek olarak,

$$\Xi_{3,\lambda} = \frac{1}{n_{\lambda}^0(1 + n_{\lambda}^0)} \sum_{\lambda'\lambda''} \left[\frac{W_{\lambda\lambda'\lambda''}^{+}(\tau_{\lambda''}\xi_{\lambda\lambda''} - \tau_{\lambda'}\xi_{\lambda\lambda'})}{+ \frac{1}{2} W_{\lambda\lambda'\lambda''}^{-}(\tau_{\lambda''}\xi_{\lambda\lambda''} + \tau_{\lambda'}\xi_{\lambda\lambda'})} \right] \quad (2.53)$$

$$\Xi_{4,\lambda} = \frac{1}{n_{\lambda}^0(1 + n_{\lambda}^0)} \sum_{\lambda'\lambda''\lambda'''} \left[\frac{\frac{1}{2} W_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{++}(\tau_{\lambda'''}\xi_{\lambda\lambda'''} - \tau_{\lambda''}\xi_{\lambda\lambda''} - \tau_{\lambda'}\xi_{\lambda\lambda'})}{+ \frac{1}{2} W_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{\pm}(\tau_{\lambda'''}\xi_{\lambda\lambda'''} + \tau_{\lambda''}\xi_{\lambda\lambda''} - \tau_{\lambda'}\xi_{\lambda\lambda'})}{+ \frac{1}{6} W_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{--}(\tau_{\lambda'''}\xi_{\lambda\lambda'''} + \tau_{\lambda''}\xi_{\lambda\lambda''} + \tau_{\lambda'}\xi_{\lambda\lambda'})} \right] \quad (2.54)$$

$$\Xi_{iso,\lambda} = \frac{1}{n_{\lambda}^0(1 + n_{\lambda}^0)} \sum_{\lambda\lambda'} W_{\lambda\lambda'}^{iso} \tau_{\lambda'} \xi_{\lambda\lambda'} \quad (2.55)$$

burada;

$$\xi_{\lambda\lambda'} = \frac{\omega_{\lambda'} \mathbf{v}_{\lambda'} \cdot \nabla T}{\omega_{\lambda} \mathbf{v}_{\lambda} \cdot \nabla T}, \xi_{\lambda\lambda''} = \frac{\omega_{\lambda''} \mathbf{v}_{\lambda''} \cdot \nabla T}{\omega_{\lambda} \mathbf{v}_{\lambda} \cdot \nabla T}, \xi_{\lambda\lambda'} = \frac{\omega_{\lambda'''} \mathbf{v}_{\lambda'''} \cdot \nabla T}{\omega_{\lambda} \mathbf{v}_{\lambda} \cdot \nabla T} \quad (2.56)$$

Denklem (2.51)'da L malzeme boyutu, p ise sınırın pürüzlülüğüne bağlı olan aynasallık parametresidir. $p = 0$ tamamen pürüzlü, $p = 1$ tamamen pürüzsüz bir sınır için geçerlidir. Denklem (2.48)'teki kusur kaynaklı fonon saçılma hızı, $1/\tau_{d,\lambda}^0$, boşluklar [51-54] ve tane sınırları [55-58] gibi çeşitli kusurları hesaba katan terimlerin bir kombinasyonu ile verilebilir. Fonon gevşeme süresi, τ_λ , Denklem (2.46)'ün iteratif olarak çözülmesiyle elde edilebilir. Böylece termal iletkenlik aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$k^{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda}^{\alpha} v_{\lambda}^{\beta} \tau_{\lambda} \quad (2.57)$$

Burada V kristalin hacmi, $C_{\lambda} = \hbar \omega_{\lambda} \partial n_{\lambda}^0 / \partial T$ her mod için öz ısıdır.

2.4. Gaussian Süreç Regresyonu

Gaussian Süreç Regresyonu (Gaussian Process Regression, GPR), makine öğrenimi ve istatistikte doğrusal olmayan regresyon problemlerini çözmek için kullanılan bir yöntemdir. GPR, gözlemler arasındaki ilişkileri modellemek için Gaussian süreçlerini kullanarak tahmin yapar ve bu tahminlerin belirsizliklerini de hesaplar. Temel olarak, bilinmeyen bir fonksiyonun değerlerini bir Gaussian dağılımı ile ifade eder ve veriler arasındaki benzerlikleri kernel fonksiyonları yardımıyla modelleyerek çıktılar üretir. Özellikle az veriyle çalışan uygulamalarda, doğrusal olmayan ilişkilerin olduğu durumlarda ve belirsizliğin modellenmesinin önemli olduğu bilimsel ve mühendislik problemlerinde etkili bir yöntem olarak öne çıkar.

2.5. SOAP

Moleküler dinamik simülasyonları ve potansiyel enerji yüzeyi tahminlerinde, atomik komşulukların doğru bir şekilde tanımlanması oldukça önemlidir. Atomların yerel çevrelerini tanımlamak için kullanılan farklı betimleyici yöntemler bulunmaktadır. Ancak bu betimleyicilerin döndürme, yansıma, çeviri ve atomların yer değiştirme simetrilerine karşı değişmez olması gerekmektedir. SOAP (Smooth Overlap of Atomic Positions) [60], atomik komşulukların benzerliğini doğrudan tanımlayan bir yöntemdir ve geleneksel yöntemlerden farklı olarak bu zorlukları ortadan kaldırmayı hedefler.

SOAP çekirdeği, iki atomik çevrenin benzerliğini ölçmek için geliştirilmiş bir matematiksel araçtır. Bu yöntem, bir atomun çevresindeki komşularının uzaysal dağılımını, sürekli ve düzgün bir yoğunluk fonksiyonu ile temsil eder. Bir atomik komşuluk yoğunluğu ρA_i , bir atom A_i 'nin çevresindeki komşu atomların konumlarının Gauss fonksiyonları kullanılarak düzgünleştirilmesiyle tanımlanır,

$$\rho(r) = \sum_i e^{-\alpha|r-r_i|^2} \quad (2.58)$$

Burada r_i komşu atomu merkezdeki atoma uzaklığını, α ise Gauss fonksiyonunun genişliğini ifade eder. Bu fonksiyon, atomik yoğunlukları pürüzsüz bir şekilde temsil eder ve atomik çevrelerin diferansiyel benzerlik ölçümlerine olanak tanır. SOAP yöntemi, iki atomik çevre arasındaki benzerlik ölçütünü, yoğunluk fonksiyonlarının iç çarpımını kullanarak hesaplar:

$$S(\rho, \rho') = \int \rho(r) \rho'(r) dr \quad (2.59)$$

Bu benzerlik metriği, yalnızca atomların konumlarına değil, aynı zamanda bu konumların simetri dönüşümlerine de duyarlıdır. SOAP çekirdeğinin simetriye duyarlılığını sağlamak amacıyla, benzerlik fonksiyonuna tüm olası rotasyonlar üzerinden integral alınarak bir rotasyonel olarak değişmez çekirdek fonksiyonu elde edilir:

$$k(\rho, \rho') = \int |S(\rho, R\rho')|^n dR \quad (2.60)$$

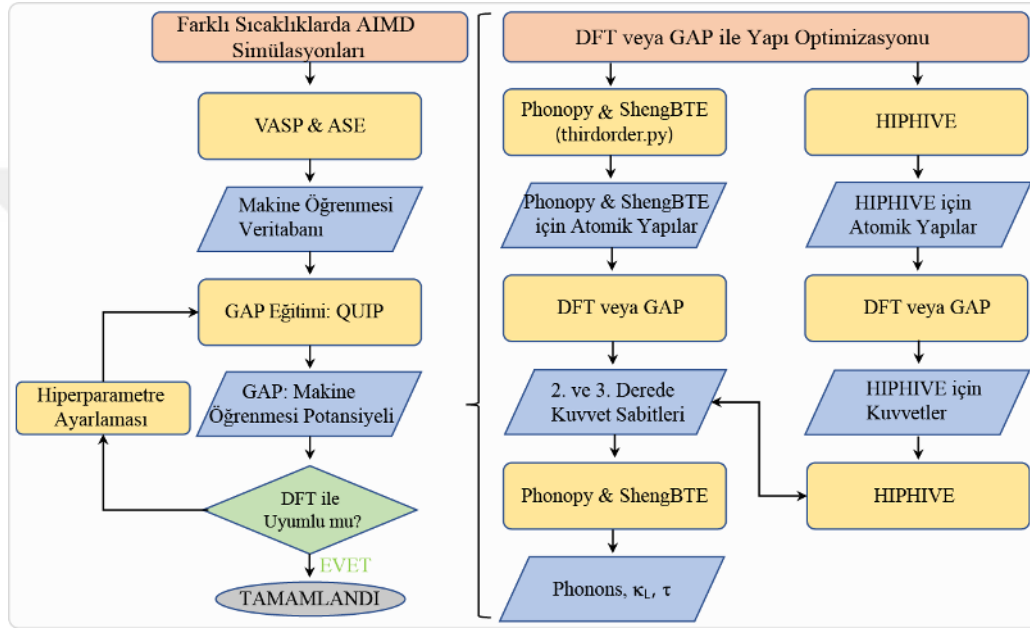
Burada R , döndürme operatörü, n ise çekirdeğin benzerlik duyarlılığını artırmak için kullanılan bir parametreyi ifade eder. SOAP çekirdeği, yukarıdaki entegral sonucunda elde edilen benzerlik ölçütünü normalize ederek nihai çekirdek fonksiyonunu oluşturur:

$$K(\rho, \rho') = \left(\frac{k(\rho, \rho')}{\sqrt{k(\rho, \rho)k(\rho', \rho')}} \right)^\zeta \quad (2.61)$$

Burada ζ katsayısı çekirdeğin hassasiyet seviyesini ayarlayan bir parametredir.

3. HESAPLAMA DETAYLARI

GAP modelinin geliştirilmesinde ve ele alınan malzemelerin termal taşınım özelliklerinin hesaplanmasında kullanılan iş akış şeması Şekil 3.1’de gösterilmiştir. 2B malzemelerin termal taşınım özelliklerinin hesaplama yöntemi Şekil 3.1’in sağ tarafında gösterilmiştir ve önceki çalışmamız ile benzerdir [61]. Buradaki temel fark üretilen potansiyellerin hiperparametrelerini ayarlamak için termal taşınım özelliklerinin kullanılmasıdır.



Şekil 3.1. GAP üretme ve değerlendirme süreci için iş-akış şeması.

Ele alınan malzemelerin yapısal, elektronik ve titreşimsel özellikleri Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [62] düzlem dalga paketi kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan ilk-prensipier hesaplarıyla elde edilmiştir. Değiş-tokuş korelasyon etkileşimi Perdew-Burke-Ernzerhof [35] formülasyonu kullanılarak oluşturulmuştur ve düzlem dalga kesme enerjisi 600 eV olarak alınmıştır. Brillouin bölgesi integrasyonu için Γ -merkezli $24 \times 24 \times 1$ Monkhorst-Pack [63] örgü ağı kullanılmıştır. Elektronik ve iyonik durulma değerleri sırasıyla 10^{-6} eV ve 10^{-2} eV $\text{\AA}^{-1}$ olarak seçilmiştir. Ele alınan her bir malzeme için periyodik etkileşimleri en aza indirmek için z-ekseni boyunca katmanlar arası mesafe 15 $\text{\AA}$ olarak alınmıştır. Atomlara etkiyen kuvvetler VASP ile hesaplanarak 2. ve 3. derece atomlar arası kuvvet sabitleri Phonopy [64] ve thirorder.py [65] kodu kullanılarak sonlu yer değiştirme yöntemi ile hesaplanmıştır. Kuvvetleri doğru bir şekilde hesaplayabilmek için $8 \times 8 \times 1$ boyutlarında süper örgü ile Γ -merkezli $3 \times 3 \times 1$ örgü ağı kullanılmış, elektronik minimizasyon için

enerji yakınsama değeri 10^{-8} eV olarak ayarlanmıştır. GAP kullanılarak gerçekleştirilen kuvvet hesaplamaları için QUIP paketi [66], quippy Python arayüzü [67] ve ASE Python kütüphanesi [68] kullanılmıştır. AIMD simülasyonları için $8 \times 8 \times 1$ boyutlarında süper örgü ile Γ -merkezli $2 \times 2 \times 1$ örgü ağı kullanılmış. NPT (sabit parçacık sayısı, basınç ve sıcaklık) [69] kullanılarak 1 ve 3 fs'lik zaman aralıklarında 200K'den 2000K'ye kadar farklı sıcaklıklarda simülasyonlar gerçekleştirilmiştir. DFT hesaplamaları için enerji yakınsama değeri her adım için 10^{-6} eV olarak ayarlanmıştır. AIMD simülasyonlarında elde edilen atomik yapılar GAP için eğitim verisi olarak kullanılmıştır. Bu eğitim verilerinin içerisinde 2. ve 3. derece kuvvet sabitleri için gerekli olan hiçbir atomik yapı eklenmemiştir.

Örgü termal iletkenliği, Grüneisen parametresi, fonon yaşam süreleri gibi çeşitli termal taşınım hesaplamaları ShengBTE kodu [70] kullanılarak Peierls-Boltzmann taşınım denklemi (PBTE)'nin [71] iteratif çözümüyle elde edilmiştir. Örgü termal iletkenliği hesaplamaları için 11. en yakın komşuluk etkileşimleri ile $64 \times 64 \times 1$ q-grid kullanılmıştır. Katmanlar arası kalınlık grafen, silisen, *h*-BN, *h*-AlN ve *h*-GaN için sırasıyla 3,35 Å, 4,20 Å, 3,33 Å, 3,40 Å ve 3,49 Å olarak ayarlanmıştır.

Fonon durum yoğunluğu ilk-prensip hesaplamaları ile 2. derece kuvvet sabitleri kullanılarak hesaplanabilir. Alternatif olarak MD simülasyonları kullanılarak elde edilen hız otokorelasyon fonksiyonu, C_{vv} , üzerinden de hesaplanabilir;

$$C_{vv}(t) = \frac{1}{N} \sum_i^N \frac{\langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle}{\langle v_i(0) \cdot v_i(0) \rangle} \quad (3.1)$$

$$D(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{vv}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.2)$$

Denklem (2.35)'de N simülasyondaki parçacık sayısı, $v_i(t)$ ise MD simülasyonunun her bir adımından elde edilen hızlardır. $v_i(t)$, üretilen GAP ile Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [72] kullanılarak hesaplanmıştır. 5076 atom içeren bir süper örgü kullanılarak 0.1 fs'lik zaman adımı kullanılmıştır. C_{vv} 'yi doğru bir şekilde hesaplamak için 1000 farklı başlangıç noktası, $v_i(0)$, kullanılarak her bir başlangıç noktasından 100k adımlık MD simülasyonlarının ortalaması alınmıştır. Fonon

durum yoğunluğu, $D(\omega)$, denklem (3.2)'de gösterildiği gibi C_{vv} 'nin Fourier dönüşümü alınarak frekansa bağlı şekilde bulunabilir.

Makine öğrenmesi kullanarak atomlar arası potansiyel elde etmek için gerekli veri tabanının oluşturulması gerekmektedir. Bunun için farklı sıcaklıklarda ($T = 200$ K, 400 K, ...) *ab initio* moleküler dinamik (AIMD) simülasyonları gerçekleştirilmiştir. AIMD simülasyonlarında maksimum sıcaklık malzemelerin maksimum fonon frekanslarına göre belirlenmiştir. Örneğin grafen için maksimum fonon frekansı 50 THz civarındadır ve bu frekans değeri 2400 K sıcaklığa karşılık gelmektedir. Bu sebeple grafenin eğitim verileri AIMD simülasyonunda 2400 K'e kadar karşılık gelen yapıları içermektedir. Bu çalışma örgü termal iletkenliği üzerine yoğunlaştığından GAP hiperparametreleri her bir malzeme için kuvvet sabitlerinin sonuçlarına göre ayarlanmıştır. İlk olarak fonon dağılım eğrilerinin göstergesi olan 2. derece kuvvet sabitleri daha sonra örgü termal iletkenliğinin göstergesi olan 3. derece kuvvet sabitleri GAP ile üretilip DFT sonuçları ile kıyaslanmıştır. Tablo 3.1'de verilen gerekli hiperparametreler DFT'ye kıyasla doğruluğu ve hesaplama maliyeti göz önünde bulundurarak optimize edilmiştir. Eğitim verisi sayısı 1500 ila 2500 arası değişirken doğrulama verisi sayısı her bir malzeme için 500 adet alınmıştır. GAP üretme sırasında atomik yapıları tanımlamak için smooth overlap of atomic positions (SOAP) [60] kullanılmıştır. SOAP kullanmamızın temel sebebi hem iki atom etkileşimlerini hem de çok atom etkileşimlerini kompakt ve dönme operasyonları altında değişmez olarak ele almasıdır. Kuvvetlerin doğru hesaplanması ilk komşuların ötesinde çevredeki atomların da dikkate alınmasını gerektirir. SOAP ise orta ve uzun menzil etkileşimlerinde iyi çalışmaktadır.

Tablo 3.1. GAP hiperparametreleri.

Hiperparametre	Grafen	Silisen	<i>h</i> -BN	<i>h</i> -AlN	<i>h</i> -GaN
l_{max}	10	12	6	8	6
n_{max}	8	10	6	8	8
r_{cut}	5.2	7.2	6	5.2	7.2
σ	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4
ξ	4	4	2	4	2
n_{sparse}	1500	2000	1000	1000	1500
δ	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
Eğitim Verisi Sayısı	1500	2500	1500	2000	1500

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Gerçekleştirilen bu çalışma 2B grafen, silisen, *h*-BN, *h*-AlN ve *h*-GaN malzemelerinin örgü termal taşınım özelliklerinin makine öğrenmesi yöntemleri kullanılarak incelenmesi üzerine kurgulanmıştır. Bu bağlamda ilk-prensipier hesaplarından elde edilen eğitim verileri kullanılarak makine öğrenmesi yöntemi ile MD simülasyonlarında kullanılmak üzere atomlar arası potansiyeller üretilmiştir. Bu potansiyeller nispeten büyük sistemleri makul sürelerde DFT doğruluğunda hesaplama imkânı sunmaktadır. Ancak makine öğrenmesi uygulamaları hesaplamalı malzeme biliminde son yıllarda yer edindiğinden uygulamaya geçilmeden önce üretilen potansiyellerin doğruluğu referans verilere dayanılarak test edilmelidir. Bu çalışma örgü termal taşınım özellikleri üzerine yoğunlaştığından 2. ve 3. derece kuvvet sabitleri dört farklı yöntem ile hesaplanarak üretilen makine öğrenmesi potansiyelleri test edilmiştir. Bu yöntemler referans DFT hesaplamaları, makine öğrenmesi potansiyeli olan GAP hesaplamaları, referans verilerin sırasıyla DFT ve GAP ile üretildiği DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE hesaplamalarıdır. DFT-HIPHIVE (GAP-HIPHIVE), HIPHIVE için gerekli olan referans yani eğitim verilerinin DFT (GAP) ile üretildiği yöntemdir.

4.1. Fonon Dağılım Eğrileri

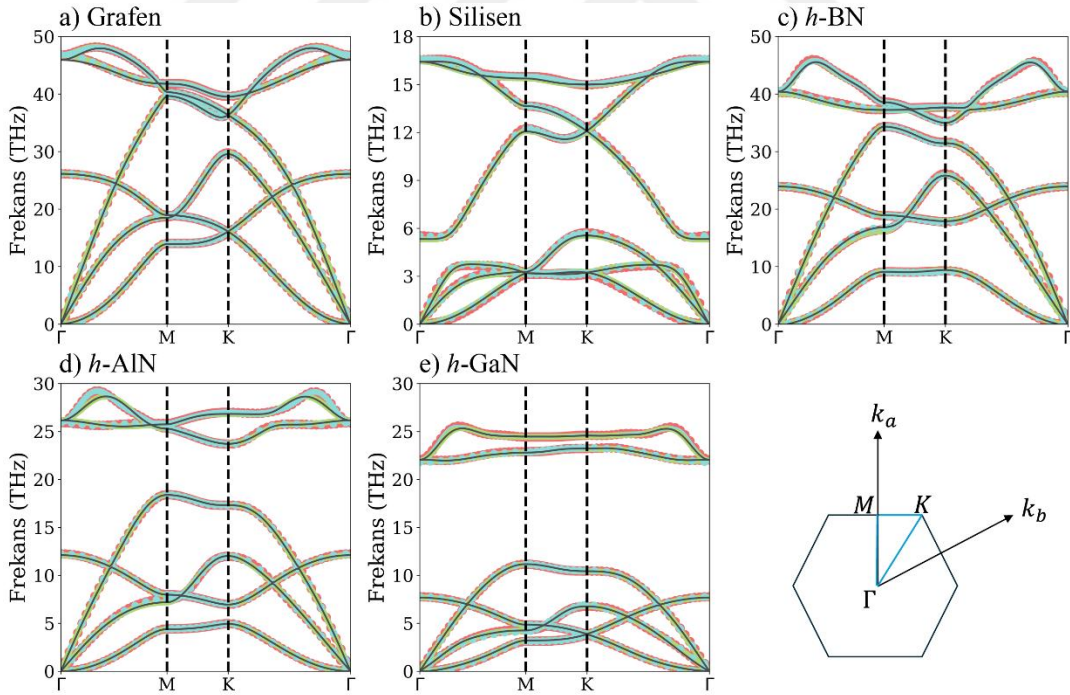
Katı malzemelerde, kuantumlanmış örgü titreşimleri olarak bilinen fononlar, özellikle yarıiletken ve yalıtkan malzemelerde başlıca ısı taşıyıcılarıdır. Fonon dağılım eğrileri, bir kristaldeki fononların frekansları (ω) veya enerjileri (E) ile dalga vektörleri (k) arasındaki ilişkiyi grafiksel olarak temsil eder. Bu eğriler, fononların farklı dalga vektörlerindeki davranışını ve enerji seviyelerindeki değişimleri detaylı bir şekilde gösterir. Fonon dağılım eğrileri, malzemenin termal ve dinamik özelliklerini anlamada kritik bir araç olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda, malzemenin dinamik kararlılığı hakkında önemli bilgiler sunar ve fonon durum yoğunluğu, fonon hızları, ısı kapasitesi gibi parametrelerin hesaplanmasına olanak tanır. Fononlar, Denklem (2.34)'de tanımlanan ikinci derece kuvvet sabitlerinden türetilir. Diğer bir deyişle, ikinci dereceden kuvvet sabitlerinin doğruluğu, fonon dağılım eğrileriyle doğrulanabilir.

Bölüm 2.34'de fonon özvektör bileşenleri ve fonon frekansları arasındaki ilişki

$$D_{\alpha\beta}(kk', \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0k, l'k') e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{l'}} \quad (4.1)$$

şeklinde ifade edilmişti. Burada $D_{\alpha\beta}(kk', \mathbf{q})$ ve $\Phi_{\alpha\beta}(0k, l'k')$ sırası ile dinamik matris ve ikinci dereceden kuvvet sabitidir. Denklem (4.1)'e göre ikinci derece kuvvet sabitlerinin bilinmesi her bir $\mathbf{q}$ için dinamik matrisin elde edilmesini sağlar. Bu sayede bütün fonon frekansları ve fonon özvektörleri hesaplanabilir. 3 boyutta dinamik matris bir 3×3 matristen ve $n \times n$ 'lik k ve k' atom çiftlerinden oluşur. Böylelikle dinamik matrisin boyutu $3n \times 3n$ olacak ve her $\mathbf{q}$ dalga vektörü için $3n$ tane çözüm oluşacaktır. Bu çalışmada incelediğimiz malzemelerin Şekil 4.1'de görüldüğü üzere birim hücrelerinde 2 atom bulunduğundan fonon dağılım eğrilerinde 6 tane fonon eğrisi gözükmemektedir.

Şekil 4.1'de grafen, silisen, h -BN, h -AlN ve h -GaN malzemelerine ait fonon dağılım eğrileri sunulmaktadır. Şekilden de görülebileceği üzere, GAP ve DFT-HIPHIVE yöntemleri, hesaplama maliyetlerinin oldukça düşük olmasına rağmen, DFT sonuçlarıyla neredeyse ayırt edilemeyecek derecede uyumludur. Özellikle, en düşük hesaplama maliyetine sahip GAP-HIPHIVE yöntemi, fonon dağılım eğrilerini oldukça başarılı bir şekilde yeniden üretmektedir.



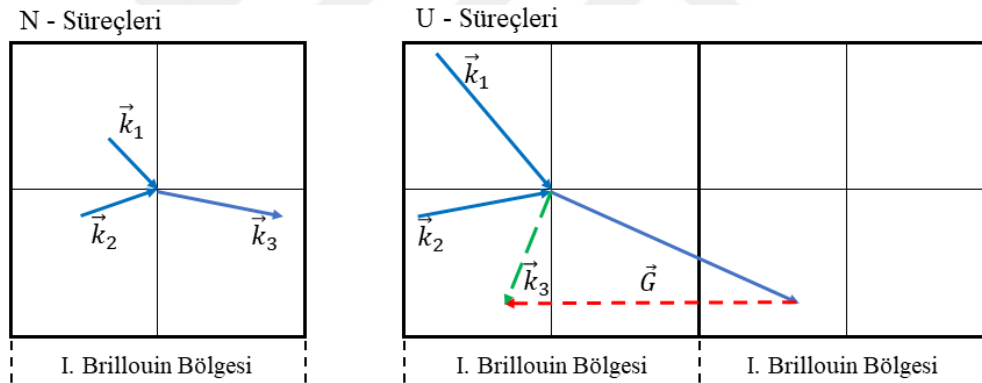
Şekil 4.1. a) Grafen, b) silisen, c) h -BN, d) h -AlN ve e) h -GaN için DFT (referans), GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış fonon dağılım eğrileri.

4.2. Örgü Termal İletkenliği

Katılardaki örgü termal iletkenliği, esas olarak örgü titreşimlerinin (fononların) malzeme içinde enerji taşınması ile ilişkilidir ve bu süreç, özellikle yarıiletken ve yalıtkan

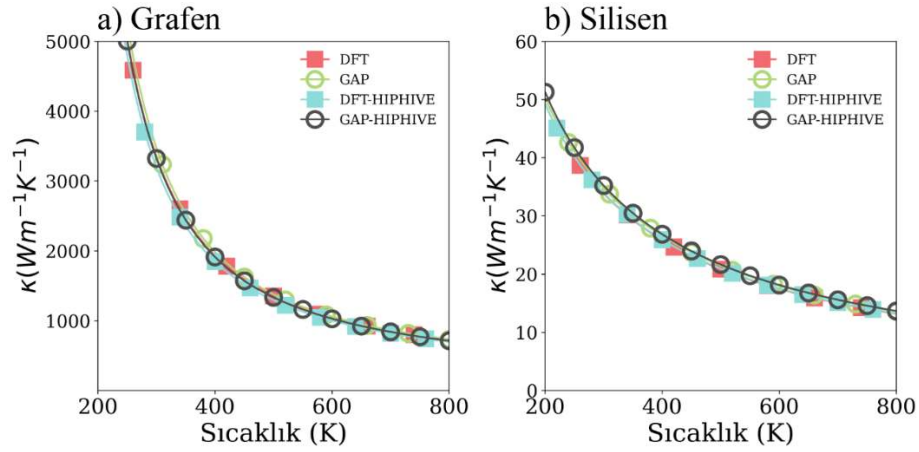
malzemelerde büyük önem taşır. Fononların termal iletkenlik üzerindeki etkisini anlamak için örgü dinamiğini tanımlayan kuvvet sabitlerinin belirlenmesi gereklidir. Bu bağlamda, 2. derece (harmonik) kuvvet sabitleri fononların doğal titreşim modlarını tanımlarken, malzemelerdeki enerji saçılmasını ve dolayısıyla termal iletkenliğin sınırlarını belirleyen 3. derece anharmonik kuvvet sabitleri kritik bir rol oynar.

Bir katıdaki örgü termal iletkenliği, fononların birbirleriyle etkileşimi sonucu ortaya çıkan saçılma süreçleriyle doğrudan ilişkilidir. Bu saçılma mekanizmaları, Normal (N) ve Umklapp (U) süreçleri olarak adlandırılan iki temel süreçle açıklanır (Şekil 4.2). Normal süreçler, toplam dalga vektörünün korunmasını sağlar ($\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$) ve enerji akışına doğrudan bir direnç göstermez. Buna karşılık Umklapp süreçlerinde, dalga vektörü örgü periyodikliğini aşar ve fononlar arasında momentum kaybı oluşur ($\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = \mathbf{G}$). Bu durum, termal iletkenliğin düşmesine ve malzeme içinde bir sıcaklık gradyanının oluşmasına neden olur.



Şekil 4.2. Üç-fonon etkileşimindeki N ve U - süreçlerinin şematik gösterimi.

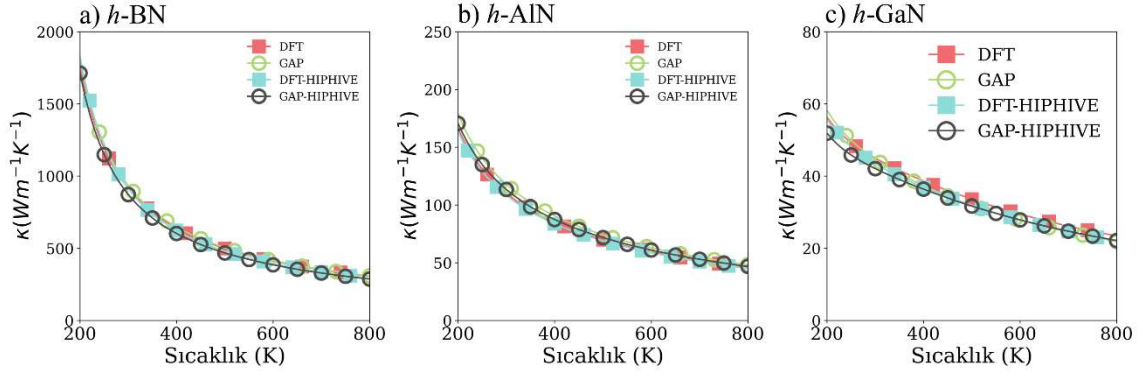
Bu çalışma kapsamında, örgü termal iletkenliği, iki boyutlu malzemelerin (grafen, silisen, *h*-BN, *h*-AlN ve *h*-GaN) termal taşınım özelliklerini anlamada temel bir parametre olarak ele alınmıştır. Şekil 4.2'de gösterildiği gibi, örgü termal iletkenliği, fonon-fonon etkileşimlerinin dolayısıyla ikinci ve üçüncü derece kuvvet sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanmasına dayanmaktadır. Bu çalışmada, DFT ve GAP yöntemleriyle hesaplanan örgü termal iletkenlik grafikleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiş olup Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de gösterilen literatürdeki değerlerle büyük ölçüde uyumludur. Özellikle, GAP-HIPHIVE yöntemi, düşük hesaplama maliyetine rağmen, DFT sonuçlarına oldukça yakın sonuçlar sunarak, örgü termal iletkenliğini doğru bir şekilde tahmin etmede etkili bir araç olduğunu görülmektedir.



Şekil 4.3. a) Grafen ve b) Silisen için DFT (referans), GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış örgü termal iletkenlik değerleri.

Tablo 4.1. Grafen ve silisenin örgü termal iletkenliklerinin $T=300K$ değerlerinin literatür ile kıyaslanması. Burada, 'EXP', 'HP', 'GK', 'SAEMD' ve 'SW' sırasıyla deneysel sonuçları, HIPHIVE't, Green-Kubo'yu, sinüzoidal dengeye yaklaşım MD'yi ve Stillinger-Weber yöntemlerini ifade etmektedir.

Malzeme	Yaklaşım	$K (Wm^{-1}K^{-1})$	Referans
Grafen	DFT-BTE	3345	Bu çalışma
	GAP-BTE	3470	Bu çalışma
	DFT-HP-BTE	3192	Bu çalışma
	GAP-HP-BTE	3323	Bu çalışma
	DFT-BTE	3040	[73]
	MD-GK	2300	[74]
	GAP-BTE	3400	[75]
	Deneysel	4840-5300	[76]
	Deneysel	1500-5000	[77]
Silisen	DFT-BTE	34	Bu çalışma
	GAP-BTE	35	Bu çalışma
	DFT-HP-BTE	34	Bu çalışma
	GAP-HP-BTE	35	Bu çalışma
	DFTB-BTE	34	[78]
	GAP-SAEMD	32	[79]



Şekil 4.4. a) *h*-BN ve b) *h*-AlN ve c) *h*-GaN için DFT (referans), GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış örgü termal iletkenlik değerleri.

Tablo 4.2. *h*-XN (*X* = B, Al, Ga)'in örgü termal iletkenliklerinin *T*=300K değerlerinin literatür ile kıyaslanması. Burada, 'EXP', 'HP', 'GK', 'SAEMD' ve 'SW' sırasıyla deneysel sonuçları, HIPHIVE'i, Green-Kubo'yu, sinüzoidal dengeye yaklaşım MD'yi ve Stillinger-Weber yöntemlerini ifade etmektedir.

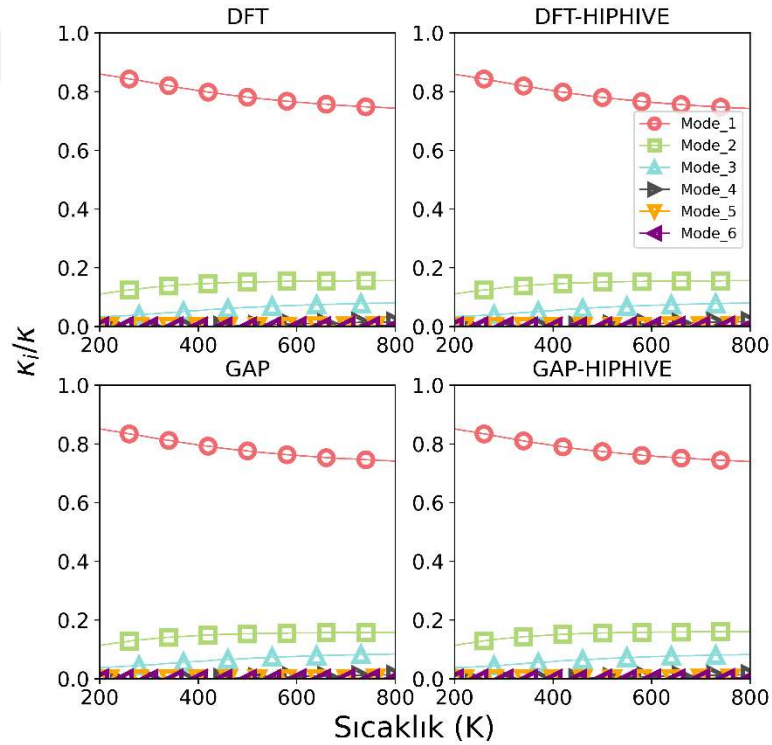
Malzeme	Yaklaşım	K ($Wm^{-1}K^{-1}$)	Referans
<i>h</i> -BN	DFT-BTE	914	Bu çalışma
	GAP-BTE	934	Bu çalışma
	DFT-HP-BTE	913	Bu çalışma
	GAP-HP-BTE	873	Bu çalışma
	DFT-BTE	900	[80]
	DFT-BTE	1242	[81]
	Deneyssel	545	[82]
<i>h</i> -AlN	DFT-BTE	110	Bu çalışma
	GAP-BTE	118	Bu çalışma
	DFT-HP-BTE	108	Bu çalışma
	GAP-HP-BTE	113	Bu çalışma
	DFT-BTE	73	[83]
	DFT-BTE	78	[80]
	DFT-BTE	70	[84]
<i>h</i> -GaN	DFT-BTE	45	Bu çalışma
	GAP-BTE	45	Bu çalışma
	DFT-HP-BTE	43	Bu çalışma
	GAP-HP-BTE	42	Bu çalışma
	DFT-BTE	37	[85]
	DFT-BTE	71	[86]
	SW-MD	49	[87]

Her bir fonon modu, örgü termal iletkenliğine farklı seviyelerde katkıda bulunur ve bu katkı fononun frekansına, grup hızına ve ömrüne bağlıdır. Örgü termal iletkenliği,

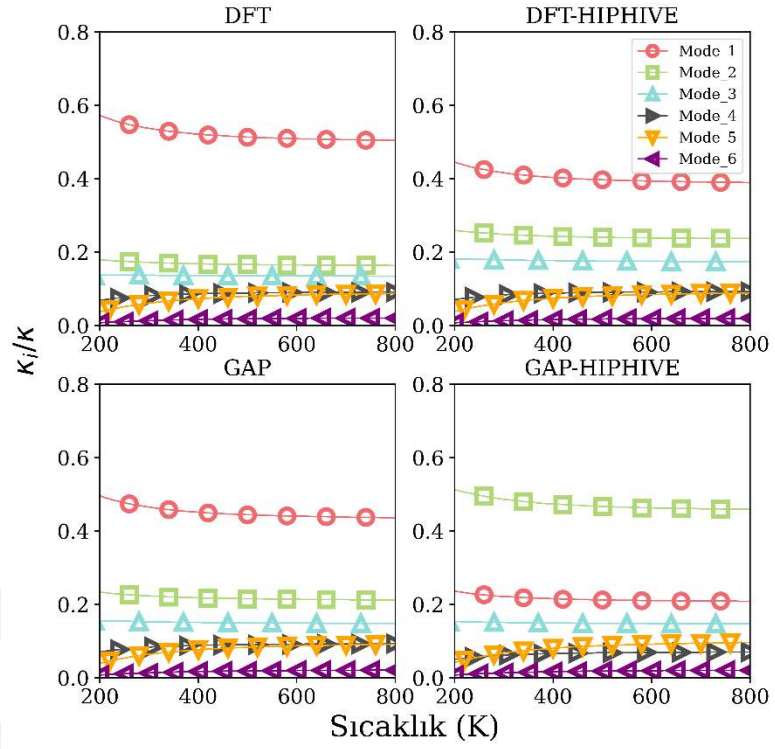
fononların enerji taşınımında oynadığı rolü belirleyen temel parametrelerle ifade edilir ve her bir modun termal iletkenlik üzerindeki katkısı bu çalışmada olduğu gibi BTE ile modellenebilir ve örgü termal iletkenliği fonon modlarına bağlı olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir,

$$\kappa_{\lambda} = C_{\lambda} v_{\lambda}^2 \tau_{\lambda} \quad (4.2)$$

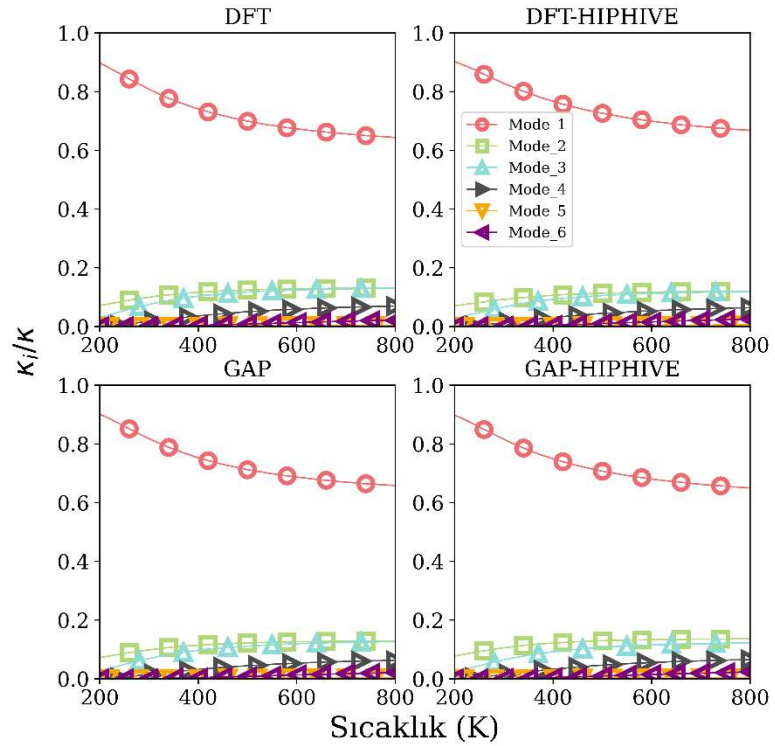
Burada λ fonon modlarını temsil ederken, C_{λ} , v_{λ} ve τ_{λ} sırasıyla modun ısı kapasitesi, grup hızı ve fonon yaşam süresidir. Düşük frekanslı akustik modlar, daha yüksek grup hızları ve daha uzun ömürleri nedeniyle termal iletkenliğe en büyük katkıyı sağlar. Buna karşılık, optik modlar genellikle daha kısa ömürlü ve düşük grup hızına sahip olduklarından, termal iletkenliğe daha az katkıda bulunur. Ancak, bazı malzemelerde optik modlar, belirli sıcaklıklarda ve frekanslarda akustik modlarla etkileşime girerek termal iletkenlik üzerinde önemli bir etki oluşturabilir. Bu çalışmada ele alınan malzemelerin fonon moduna bağlı örgü termal iletkenlik değerleri Şekil 4.5 – 4.9’da verilmiştir.



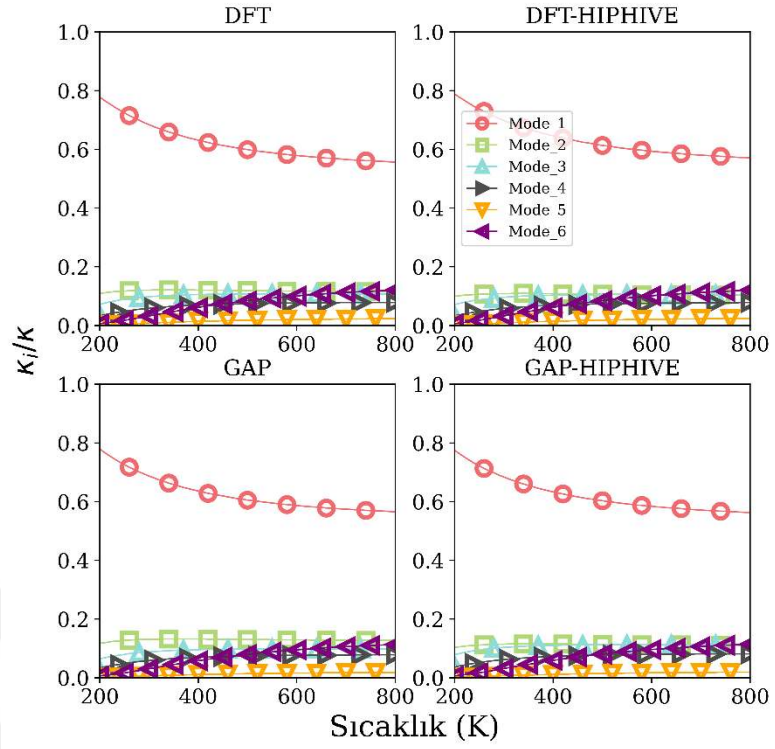
Şekil 4.5. Grafen için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış her bir fonon modunun toplam örgü termal iletkenliğine normalize edilmiş katkısı.



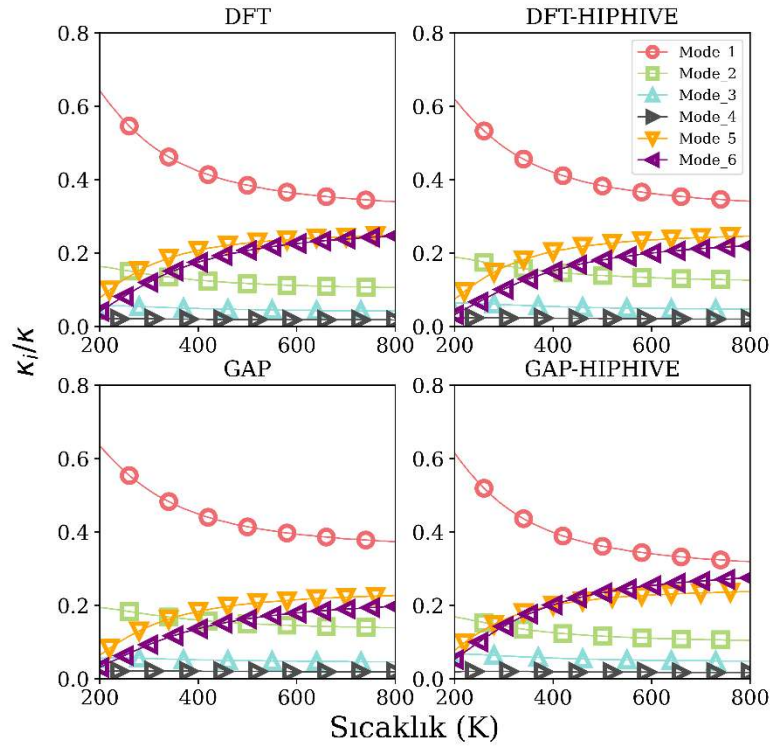
Şekil 4.6. Silisen için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış her bir fonon modunun toplam örgü termal iletkenliğine normalize edilmiş katkısı.



Şekil 4.7. h-BN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış her bir fonon modunun toplam örgü termal iletkenliğine normalize edilmiş katkısı.



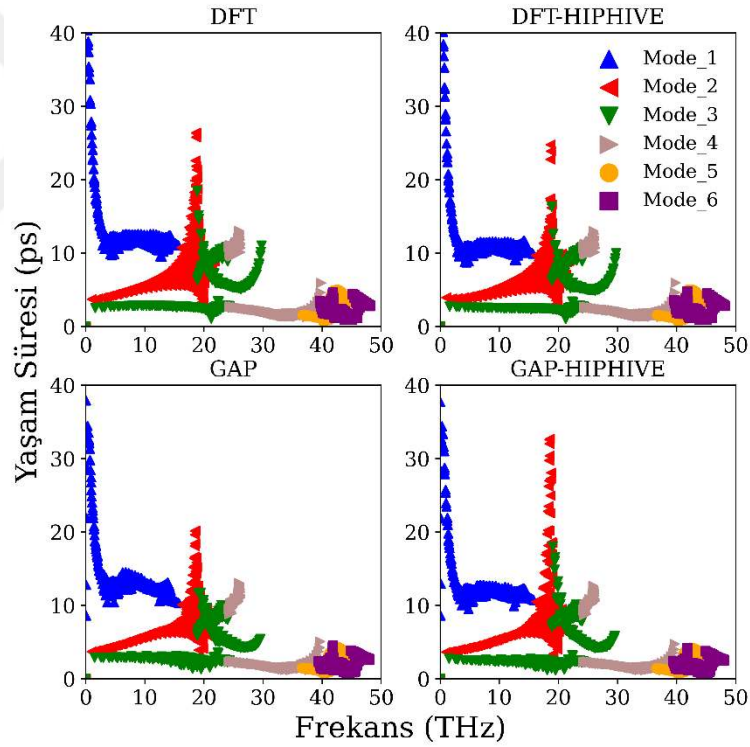
Şekil 4.8. h -AlN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış her bir fonon modunun toplam örgü termal iletkenliğine normalize edilmiş katkısı.



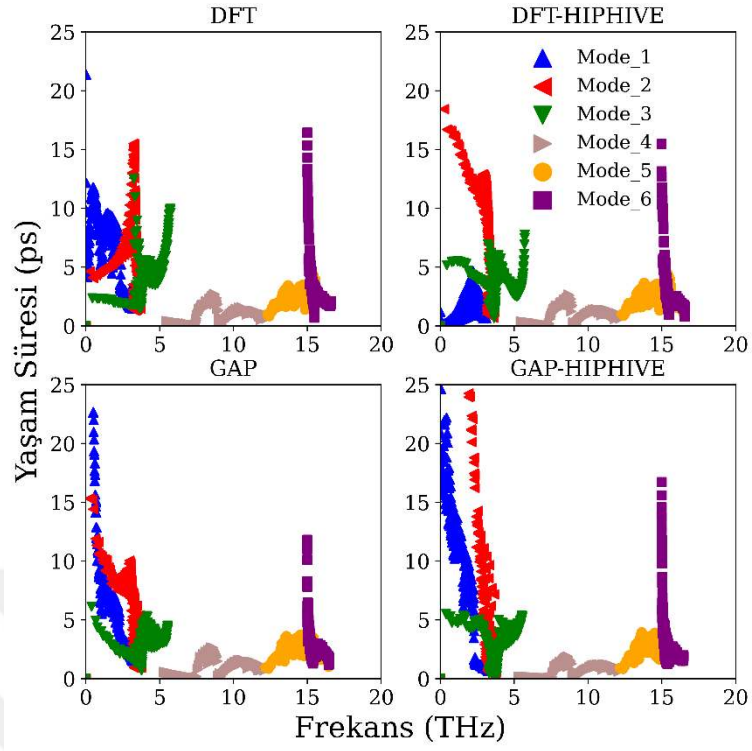
Şekil 4.9. h -GaN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış her bir fonon modunun toplam örgü termal iletkenliğine normalize edilmiş katkısı.

4.3. Fonon Yaşam Süresi

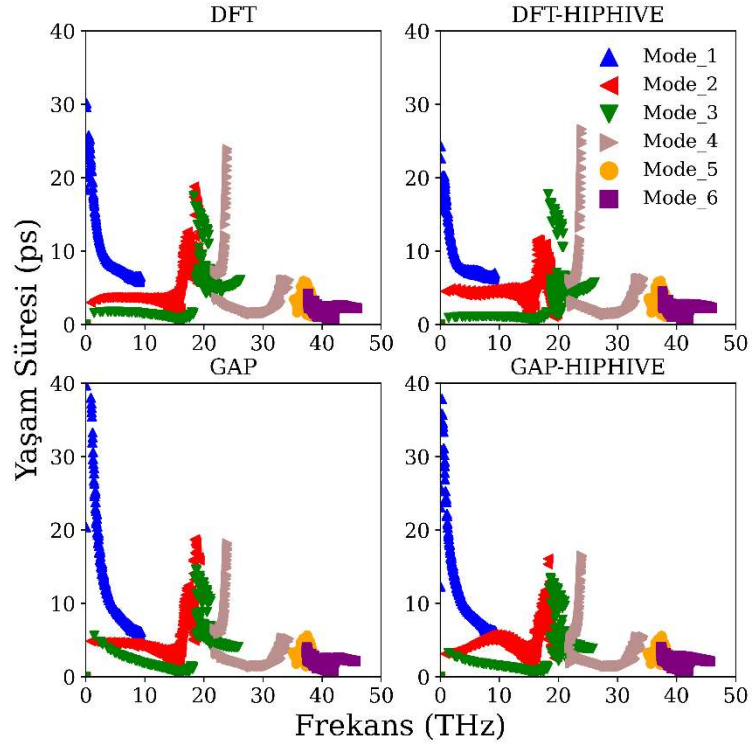
Fonon yaşam süresi bir fononun saçılmadan önceki ortalama var olma süresini ifade eden kritik bir parametredir. Fonon yaşam süresi, fononların kristal kafes içinde enerji veya momentum taşımalarını doğrudan etkileyerek, ısı iletimi, elektron-fonon etkileşimleri ve kafes dinamikleri gibi süreçlerin anlaşılmasında temel bir kavram olarak öne çıkar. Fononlar, yarıiletken veya yalıtkan malzemelerde örgünün anharmonik etkilerinden kaynaklı olarak diğer fononlar ile, yüksek iletkenliğe sahip metallerde elektronlar ile veya malzemedeki kusurlar ile etkileşime girerek saçılabilirler. Bu çalışmada ele alınan malzemeler yarıiletken ve kusursuz kristaller olduğu için fonon-elektron ve fonon-kusur saçılmaları göz ardı edilmiştir. Şekil 4.10 – 4.14’de ele alınan tüm malzemeler için frekansa bağlı olarak her bir fonon moduna göre fonon yaşam süreleri DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE için verilmiştir.



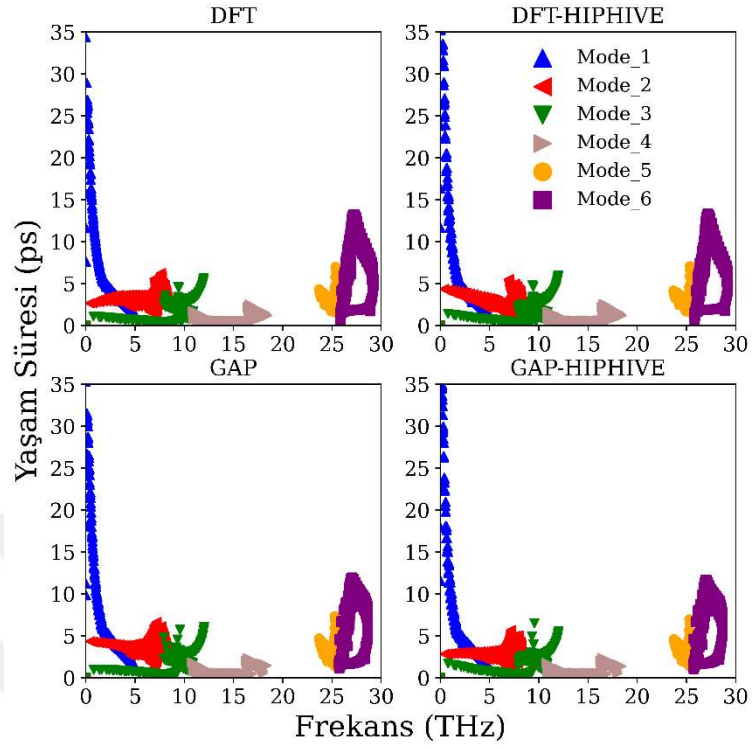
Şekil 4.10. Grafen için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış fonon yaşam süreleri.



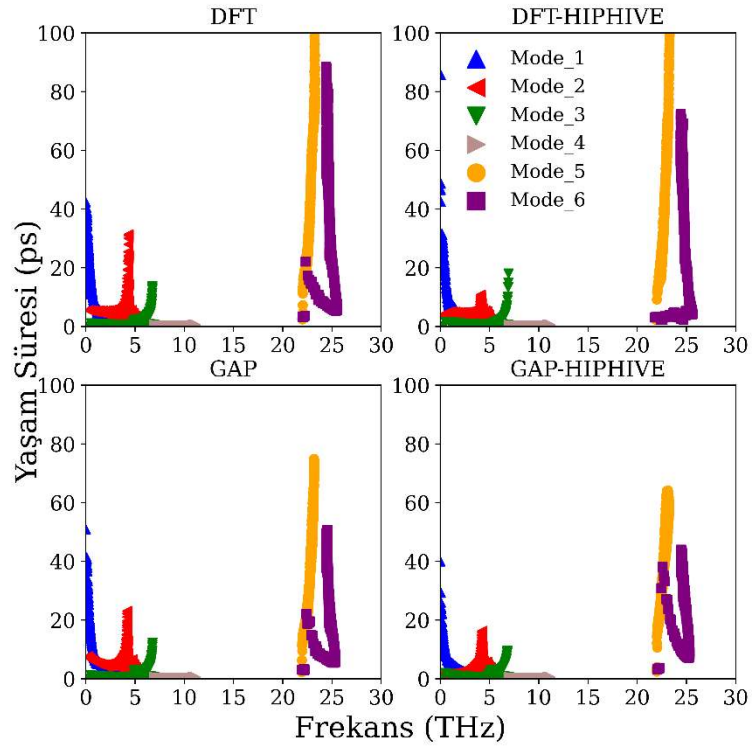
Şekil 4.11. Silisen için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış fonon yaşam süreleri.



Şekil 4.12. h-BN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış fonon yaşam süreleri.



Şekil 4.13. *h-AlN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış fonon yaşam süreleri.*



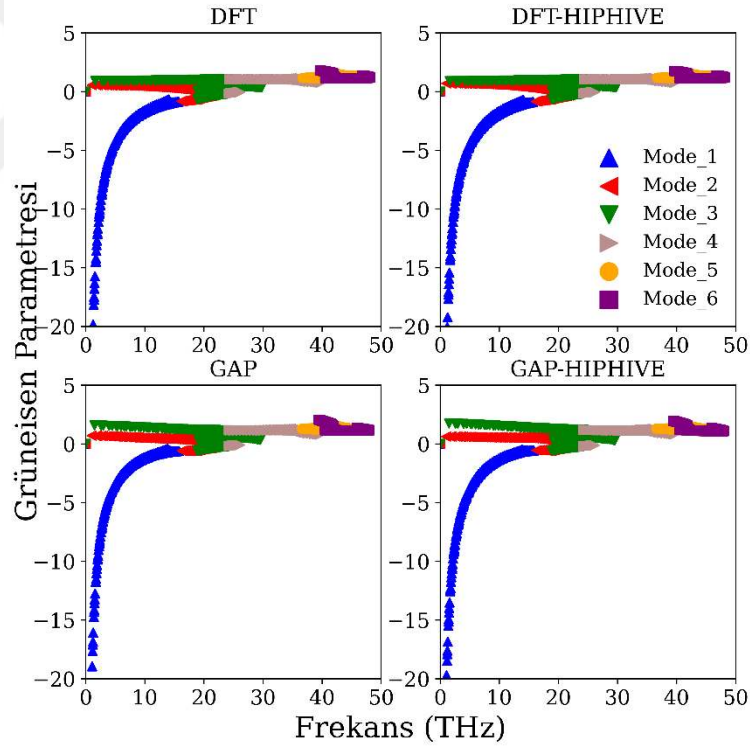
Şekil 4.14. *h-GaN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış fonon yaşam süreleri.*

4.4. Grüneisen Parametresi

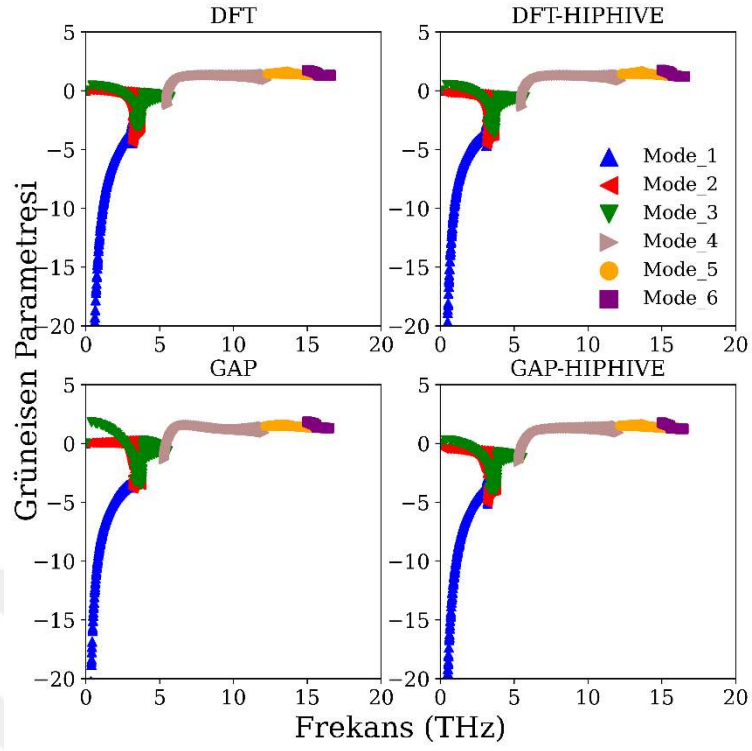
Grüneisen parametresi, katıların termal ve elastik özelliklerini anlamada önemli bir kavramdır. Maddenin sıcaklık değişimlerine ve basınç altında hacim değişimlerine nasıl tepki verdiğini tanımlar. Genel olarak, bir malzemenin ısı genleşmesinin, ısı kapasitesinin ve elastik modüllerinin nasıl ilişkilendiğini ifade eder. Grüneisen parametresi matematiksel olarak aşağıdaki gibi tanımlanabilir,

$$\gamma_j = -\frac{V}{\omega_j} \frac{\partial \omega_j}{\partial V}. \quad (4.3)$$

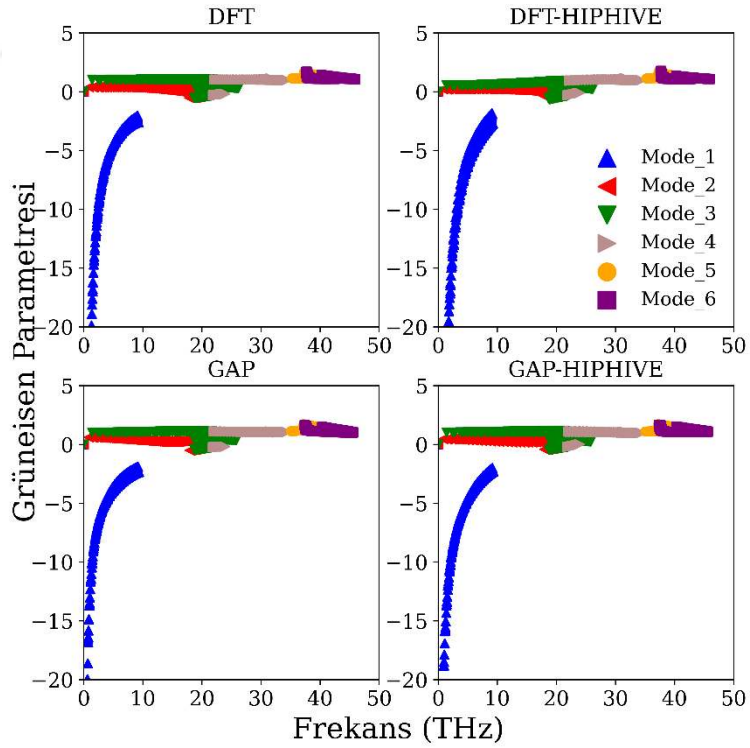
Burada ω_j belirli bir fonon modunun frekansı V ise sistemin hacmidir. Bu çalışmada ele alınan tüm malzemeler için hesaplanmış Grüneisen parametresi her bir fonon moduna bağlı olarak DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE için Şekil 4.15 – 4.19’da verilmiştir



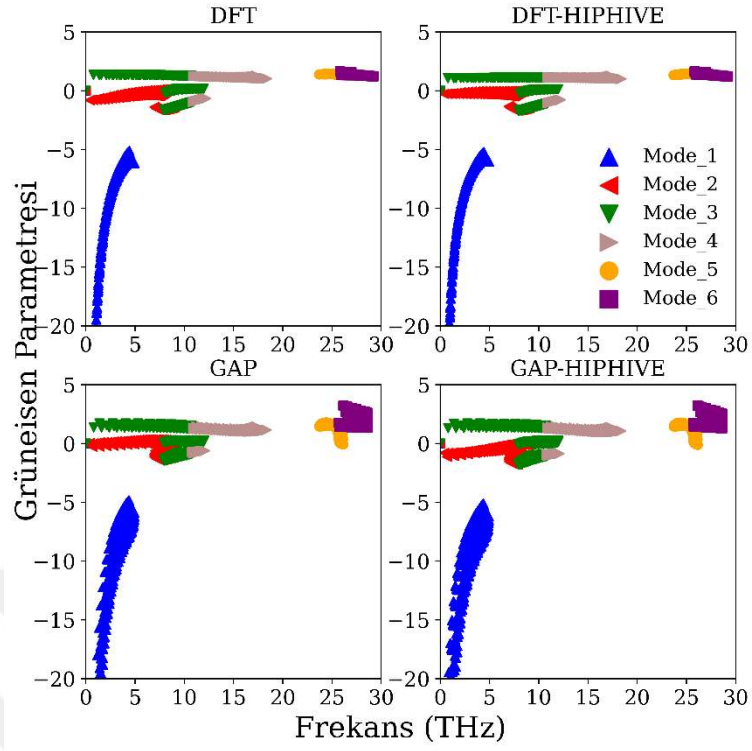
Şekil 4.15. Grafen için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış frekansa bağlı Grüneisen parametreleri.



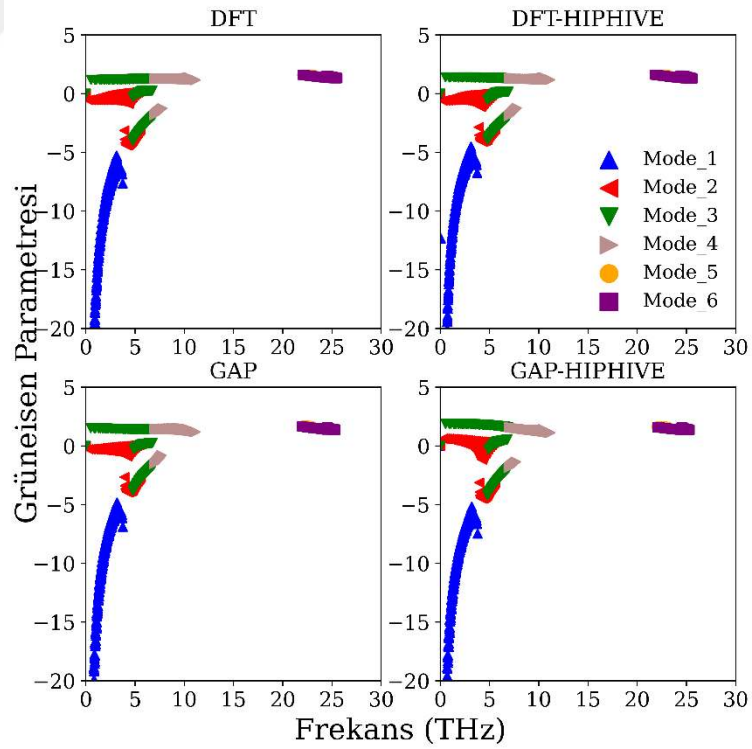
Şekil 4.16. Silisen için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış frekansa bağlı Grüneisen parametreleri.



Şekil 4.17. h-BN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış frekansa bağlı Grüneisen parametreleri.



Şekil 4.18. h -AlN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış frekansa bağlı Grüneisen parametreleri.

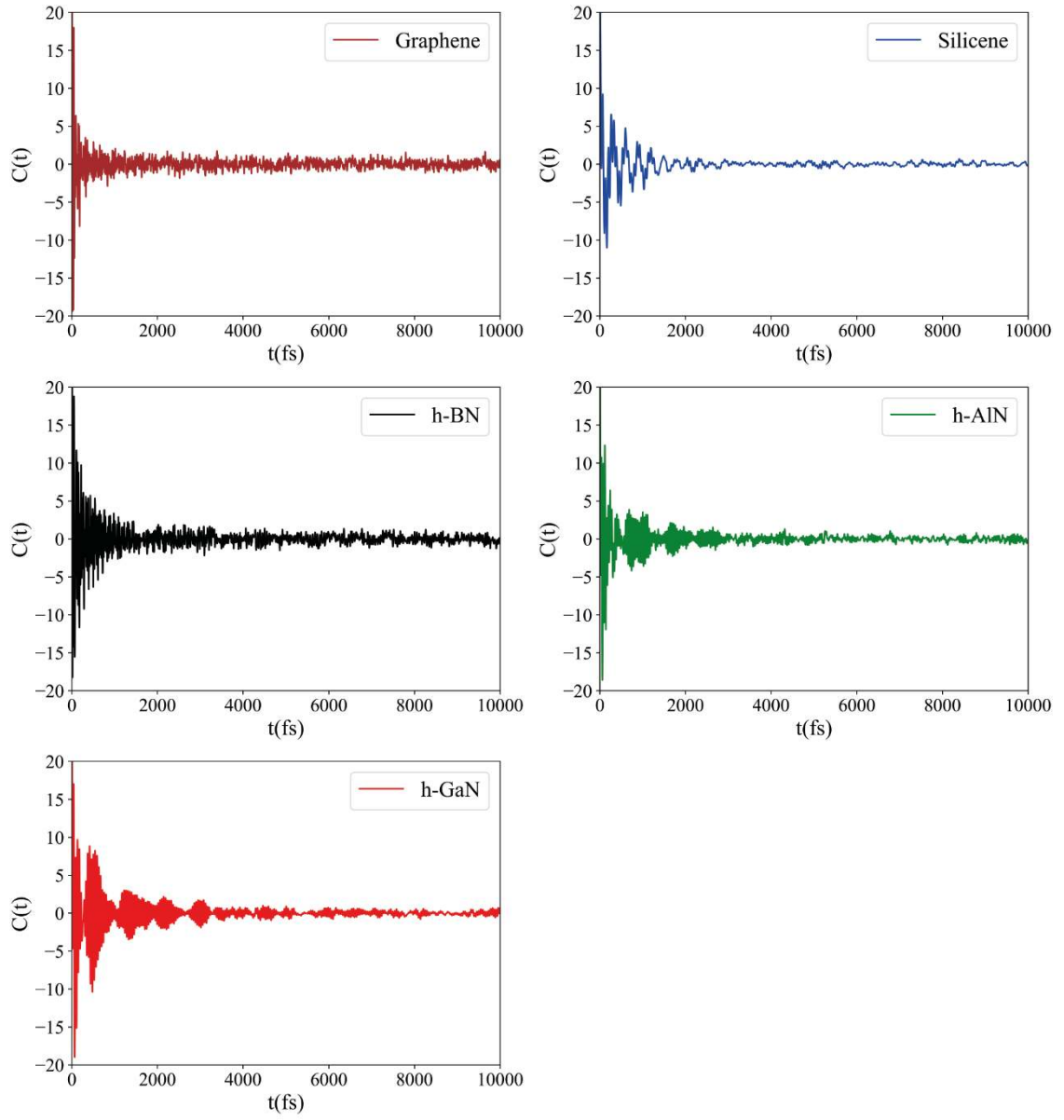


Şekil 4.19. h -GaN için DFT, GAP, DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE ile hesaplanmış frekansa bağlı Grüneisen parametreleri.

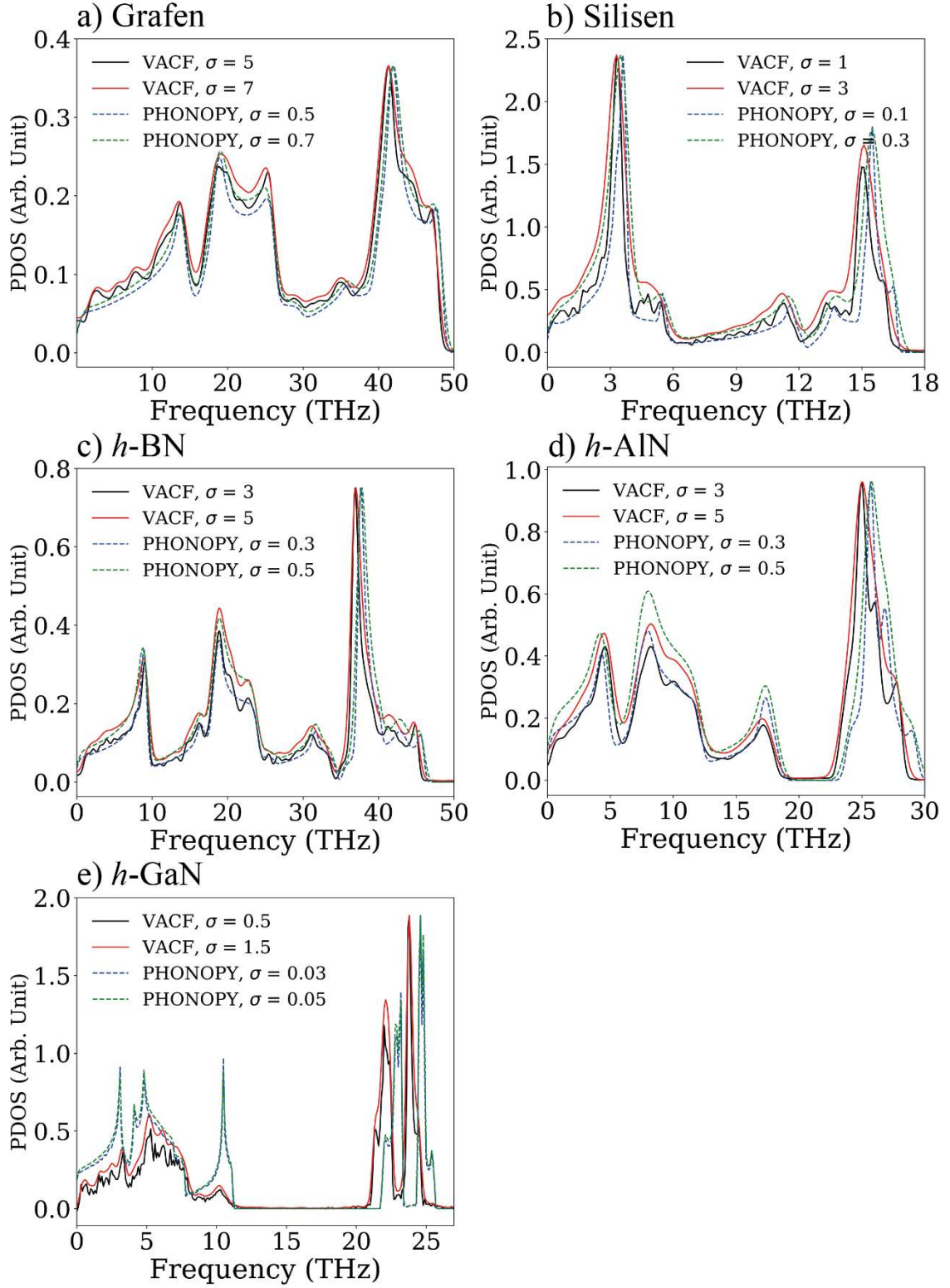
4.5. Hız Oto-Korelasyon Fonksiyonu

Hız Otokorelasyon Fonksiyonu (VACF), istatistiksel mekanik ve moleküler dinamik analizlerinde temel bir büyüklüktür. VACF, bir parçacığın belirli bir zamandaki hızı ile başka bir andaki hızı arasındaki korelasyonu temsil eder. Bu çalışma kapsamındaki tüm malzemeler için $T=300K$ 'de hesaplanmış VACF sonuçları Şekil 4.20'de verilmiştir. Tüm malzemeler için VACF değerleri benzer bir şablon sergilemektedirler; zaman ilerledikçe VACF değeri düşmekte ve sıfır değeri etrafında küçük salınımlar yapmaktadırlar. VACF değerinin ilk başlarda yüksek olması iki adım arasındaki hız değerlerinin birbirleri ile bağıntılı olduğunu ancak orta ve uzun zamanlarda VACF değerinin azalması bu bağıntının ortadan kalktığını göstermektedir. Bu bağıntı ortadan kalktıktan sonra VACF'nin sıfır etrafında neredeyse sabit değerlerde salınımlar yapması ise sistemin termal dengede olduğunu bir göstergesidir.

VACF, $T=300K$ gibi bir sıcaklıkta hesaplandığı için sistemdeki atomlar bir denge noktası etrafında belirli frekanslarda titreşeceklerdir. Bu titreşimin yani fononların frekanslarına göre yoğunluğu fonon durum yoğunluğu (PDOS) olarak isimlendirilir. PDOS, özellikle katıhal fiziği, termodinamik ve malzeme bilimi gibi alanlarda sistemlerin titreşimsel davranışlarını incelemek için temel bir araçtır. PDOS, DFT kullanılarak statik hesaplamalar sonucu elde edilebileceği gibi VACF'nin Fourier dönüşümü kullanılarak dinamik olarak da elde edilebilir. Bu şekilde elde edilen sonuçlar Şekil 4.21'de verilmiştir ve sonuçlar DFT ile uyum içindedir. Bu durum elde edilen GAP potansiyellerinin DFT doğruluğunda çalıştığını göstermektedir.



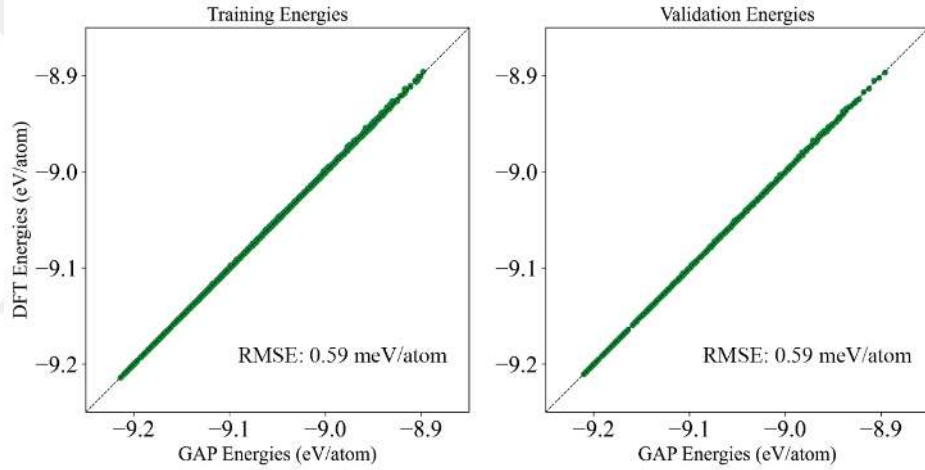
Şekil 4.20. Tüm malzemeler için $T=300K$ 'de hesaplanmış VACF grafikleri.



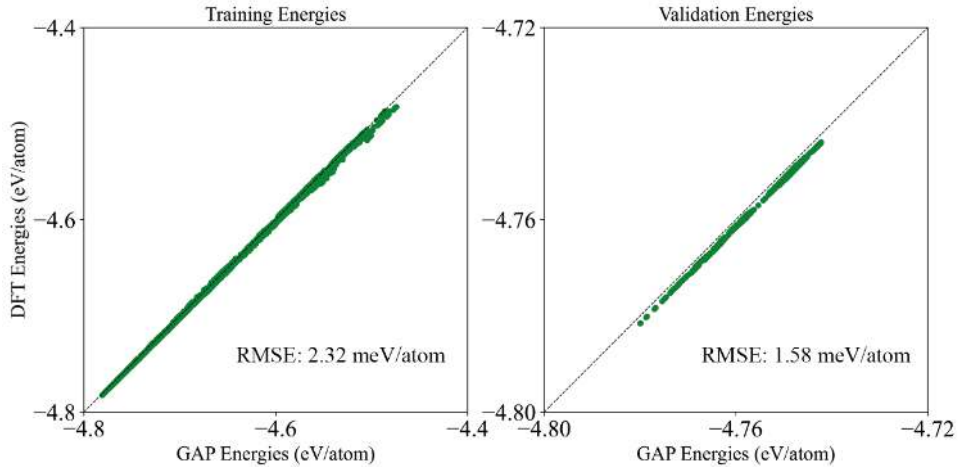
Şekil 4.21. DFT kullanılarak elde edilmiş PDOS sonuçları ile VACF'nin Fourier dönüşümünden elde edilen PDOS sonuçları.

4.6. HIPHIVE ve GAP: Eğitim, Doğrulama ve EOS Sonuçları

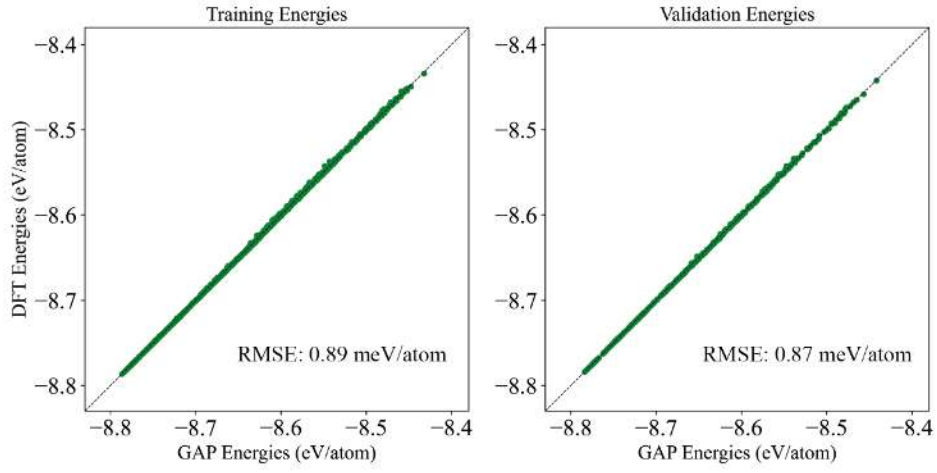
Makine öğrenimi modellerinin başarısını anlamanın temel yollarından biri, eğitim (training) ve doğrulama (validation) hatalarının incelenmesidir. HIPHIVE ve GAP gibi yöntemler kullanılarak oluşturulan modellerin performansı, doğruluk seviyelerini ve kullanılan veri setleriyle uyumluluğunu gösterir. Eğitim hatası, modelin öğrenim sürecindeki başarısını temsil ederken, doğrulama hatası modelin genel veri setleri üzerindeki genelleme yeteneğini değerlendirir. Aşağıda, HIPHIVE ve GAP yöntemlerinin eğitim ve doğrulama hatalarını görselleştiren grafikler yer almaktadır. Bu grafikler, modellerin etkinliğini ve fiziksel sistemlerin özelliklerini yüksek doğrulukla tahmin edebilme kapasitesini ortaya koymaktadır. Grafikler, kullanılan veri setinin kapsamını ve parametre optimizasyonunun etkisini incelemek için de önemli bir araçtır.



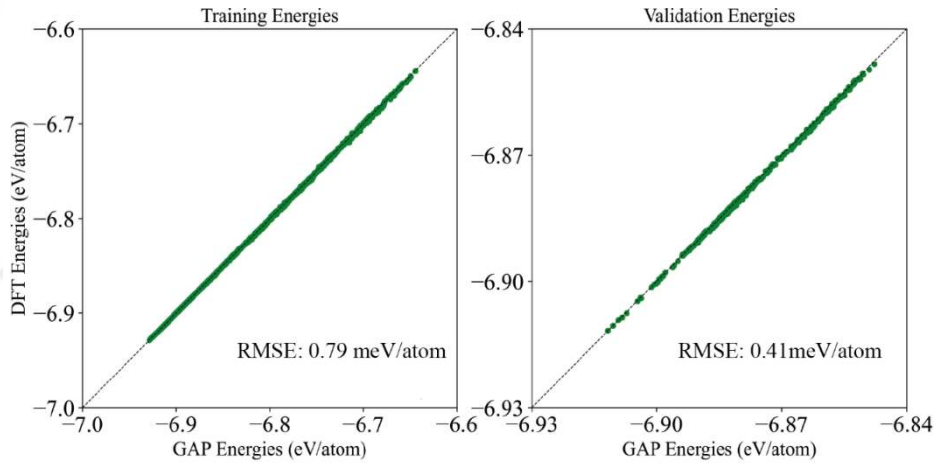
Şekil 4.22. Grafen için DFT ve GAP enerji kıyaslaması.



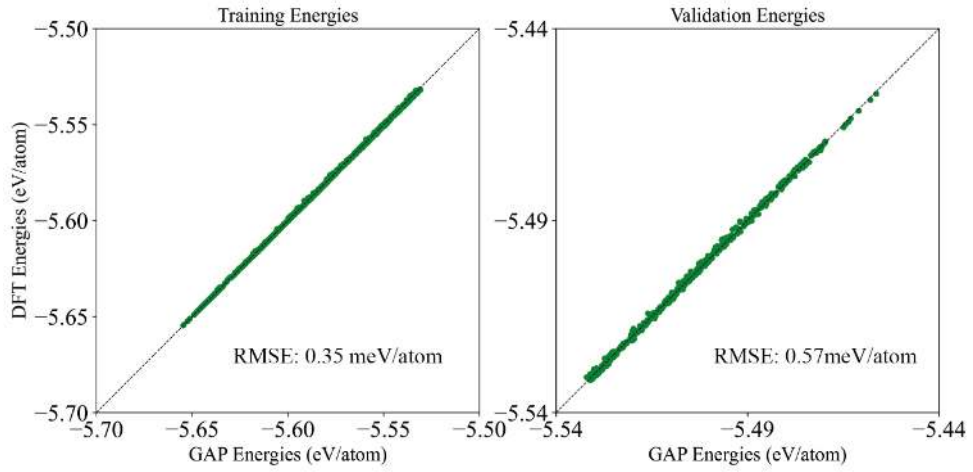
Şekil 4.23. Silisen için DFT ve GAP enerji kıyaslaması.



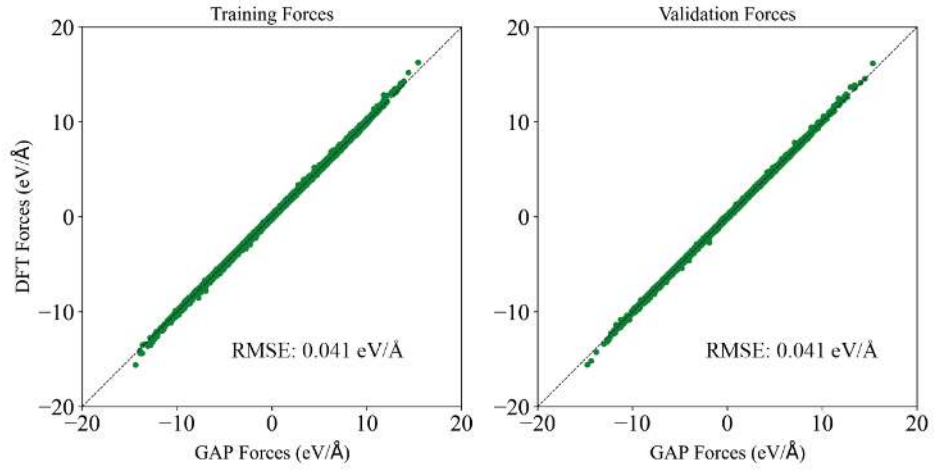
Şekil 4.24. *h*-BN için DFT ve GAP enerji kıyaslaması.



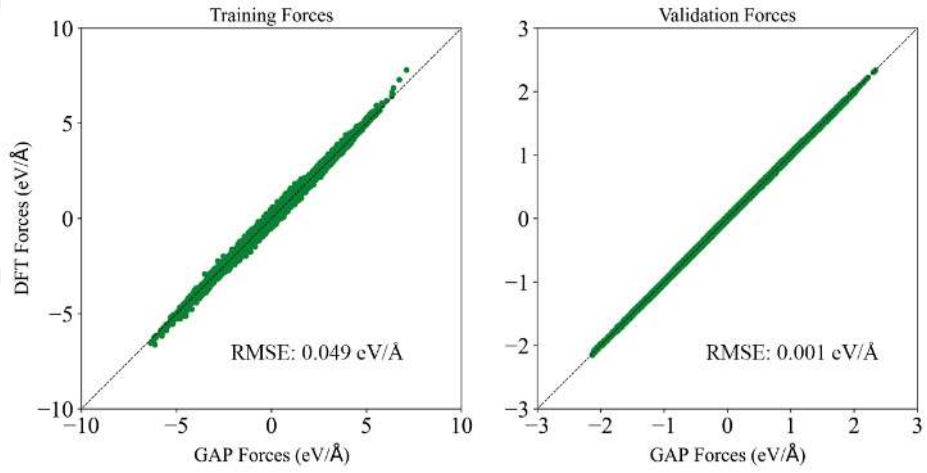
Şekil 4.25. *h*-AlN için DFT ve GAP enerji kıyaslaması.



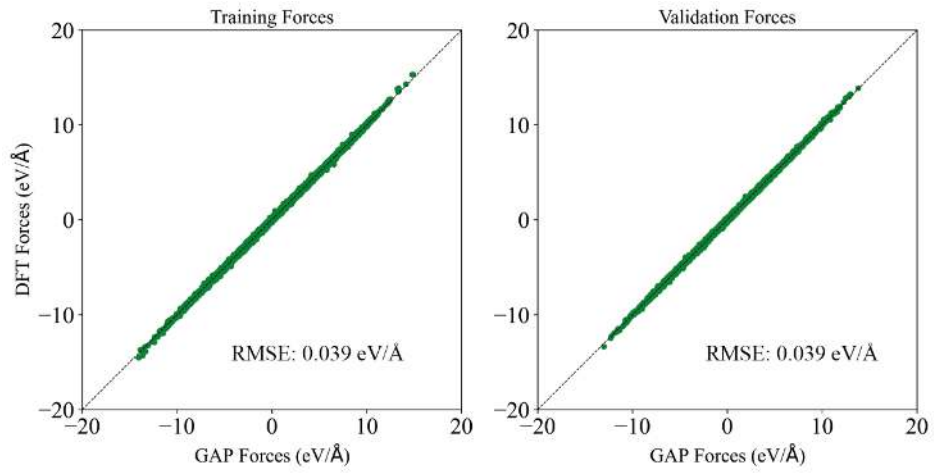
Şekil 4.26. *h*-GaN için DFT ve GAP enerji kıyaslaması.



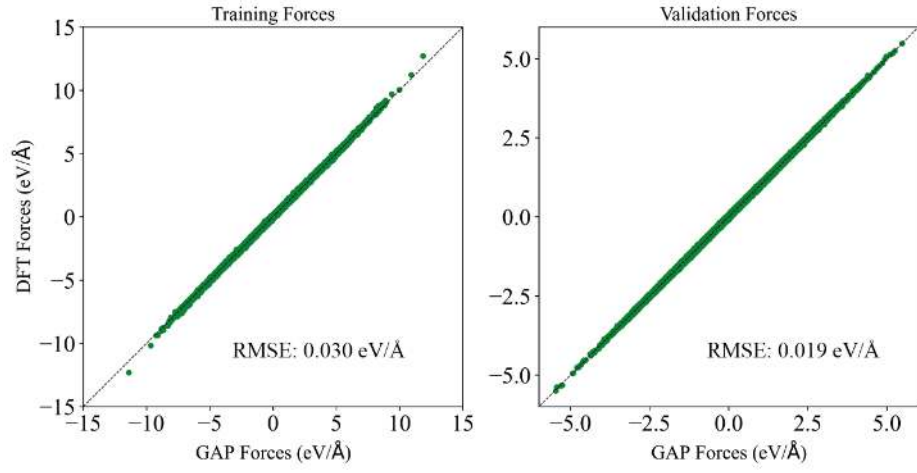
Şekil 4.27. Grafen için DFT ve GAP kuvvet kıyaslaması.



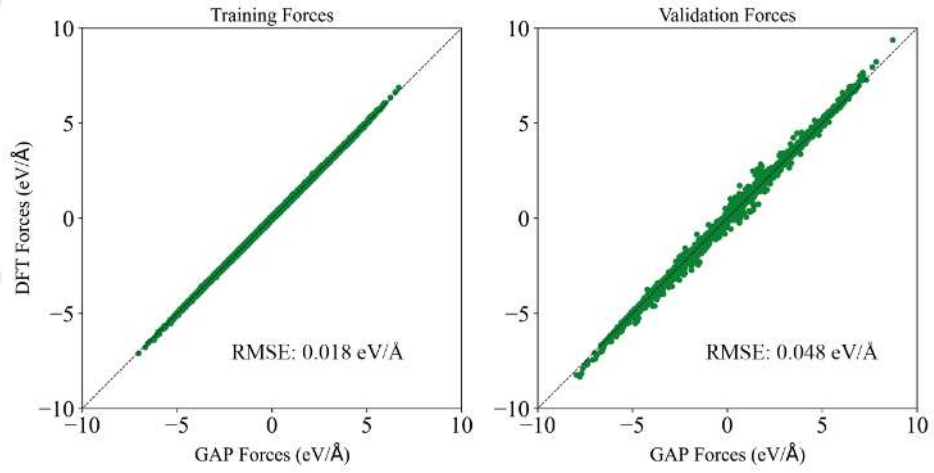
Şekil 4.28. Silisen için DFT ve GAP kuvvet kıyaslaması.



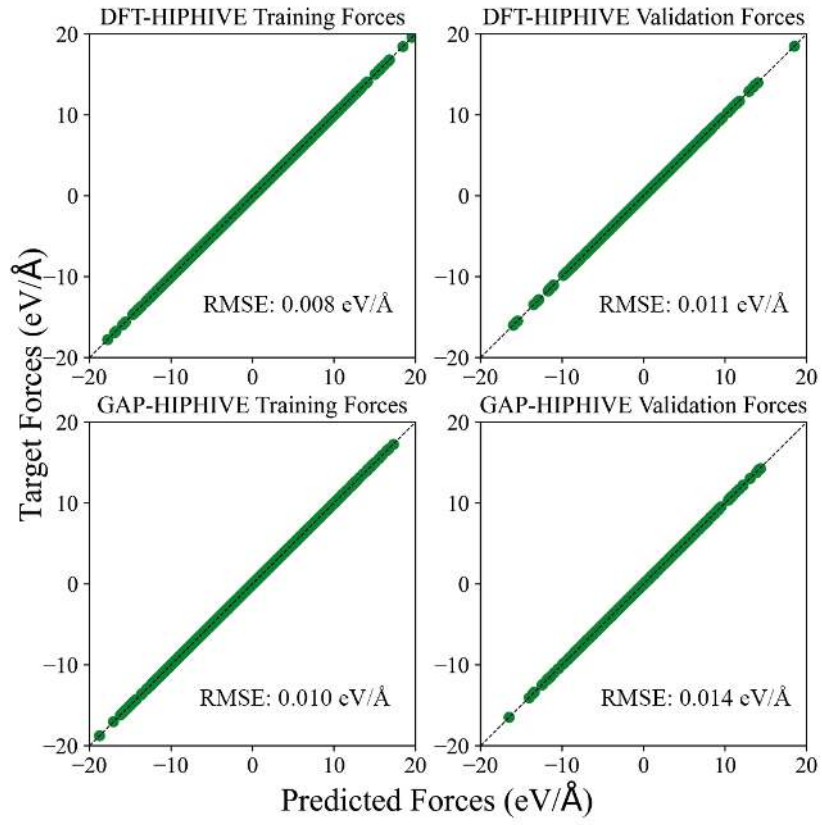
Şekil 4.29. h-BN için DFT ve GAP kuvvet kıyaslaması.



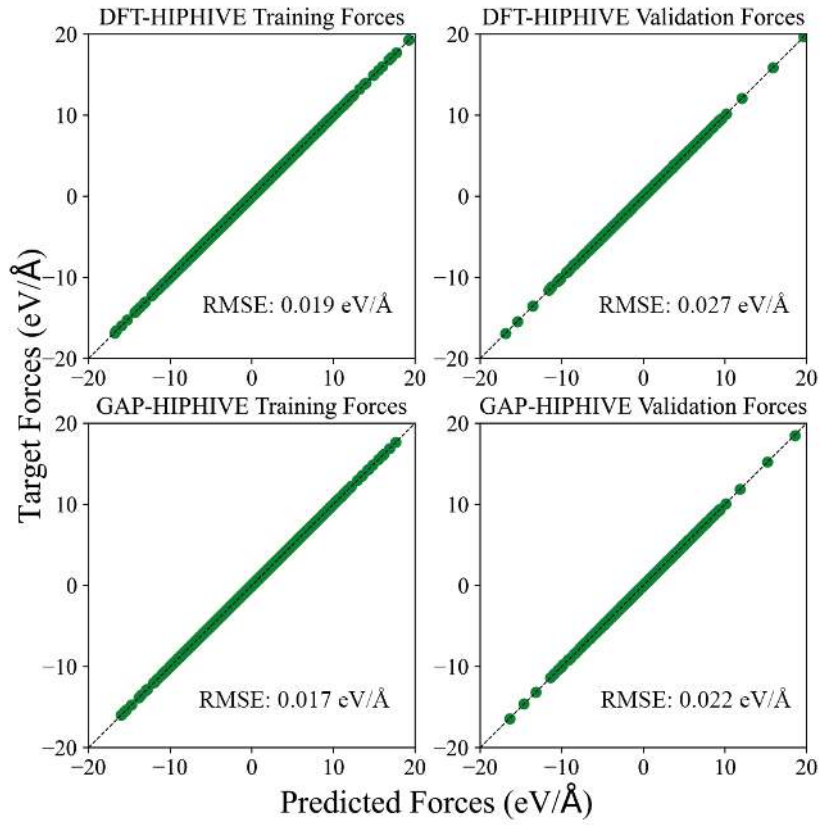
Şekil 4.30. *h-AlN için DFT ve GAP kuvvet kıyaslaması.*



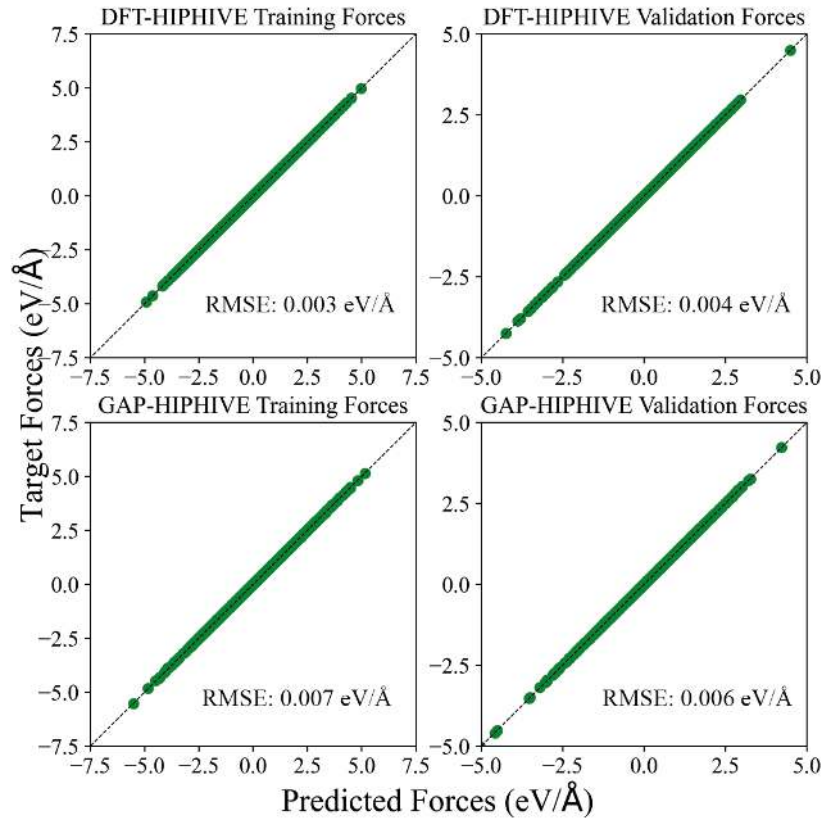
Şekil 4.31. *h-GaN için DFT ve GAP kuvvet kıyaslaması.*



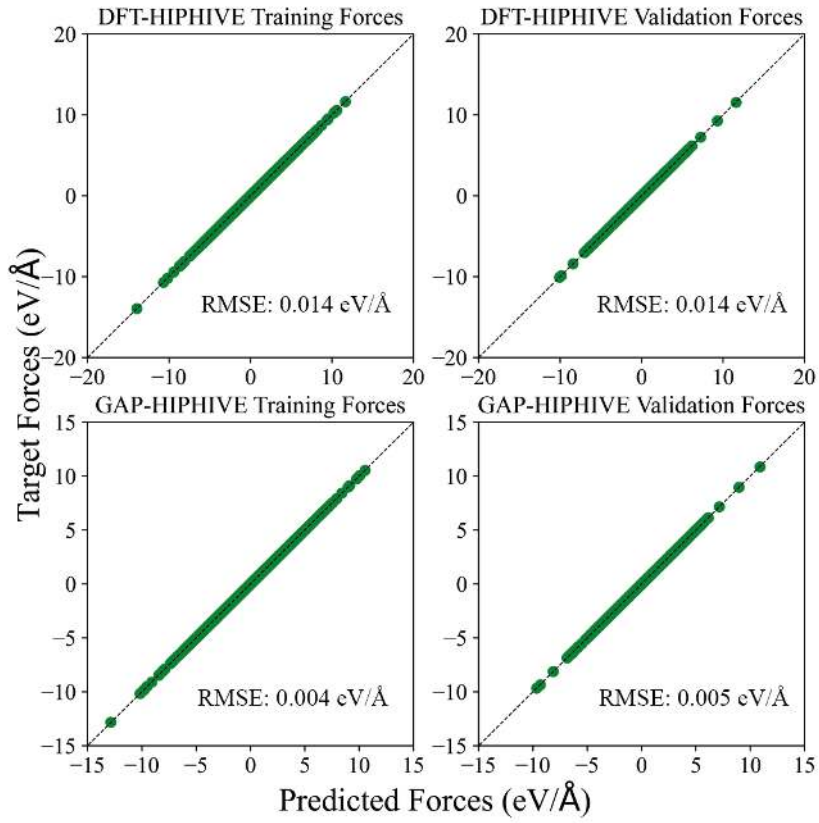
Şekil 4.32. Grafen için DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE kuvvet kıyaslaması.



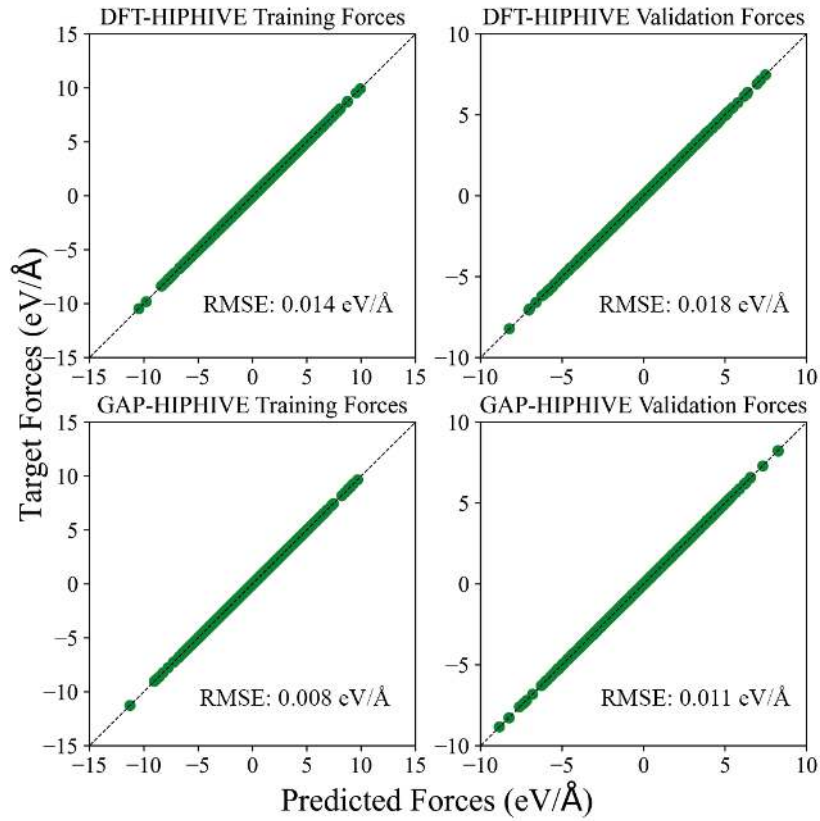
Şekil 4.33. Silisen için DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE kuvvet kıyaslaması.



Şekil 4.34. *h*-BN için DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE kuvvet kıyaslaması.



Şekil 4.35. *h*-AlN için DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE kuvvet kıyaslaması.



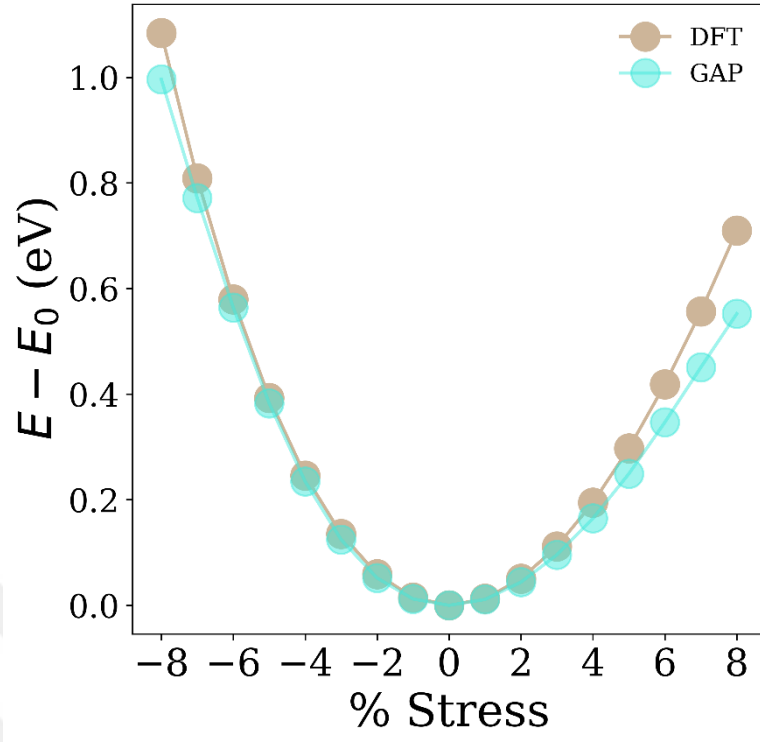
Şekil 4.36. *h-GaN* için DFT-HIPHIVE ve GAP-HIPHIVE kuvvet kıyaslaması.

Enerji-hacim eğrisi (Equation of state - EOS), bir malzemenin mekanik ve termodinamik özelliklerinin anlaşılmasında temel bir araçtır. EOS analizleri, bir sistemin toplam enerjisi ile hacmi arasındaki ilişkiyi ortaya koyar ve malzemenin yapısal stabilitesi hakkında bilgi sağlar.

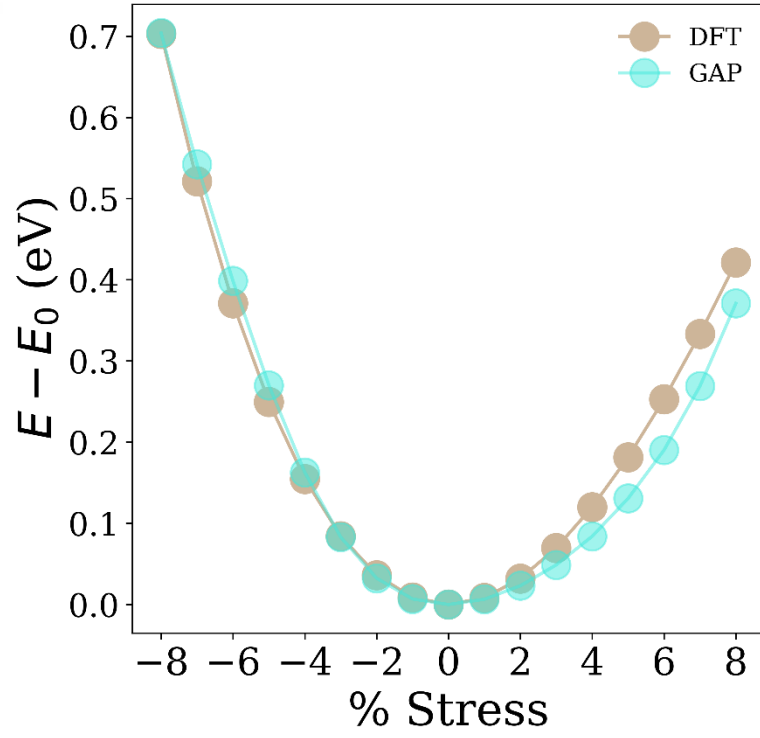
HIPHIVE ve GAP potansiyellerinin doğruluğunu değerlendirmek için elde edilen EOS sonuçları, aşağıdaki başlıca özellikleri incelemeye olanak tanır:

- Minimum enerjiye karşılık gelen denge hacmi.
- Farklı yöntemler arasında enerji-hacim eğrilerinin karşılaştırılması.
- Malzemenin elastik modülleri ve hacimsel sıkışabilirlik gibi mekanik özellikleri.

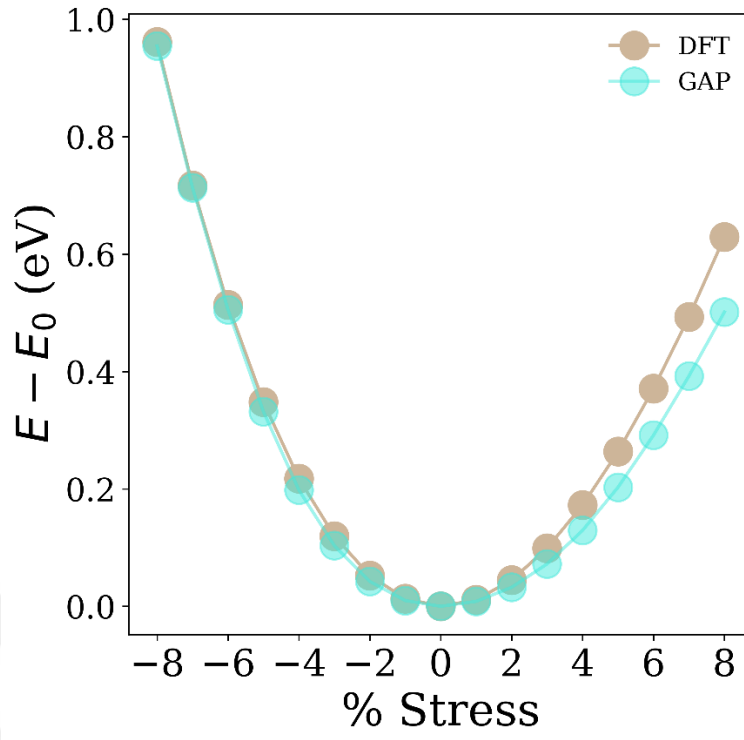
Bu çalışmada, HIPHIVE ve GAP yöntemleri ile EOS analizleri gerçekleştirilmiş ve grafiklerle sunulmuştur. Grafikler, her iki yöntemin de farklı hacim aralıklarında enerjiyi doğru bir şekilde modelleme yeteneğini göstermektedir.



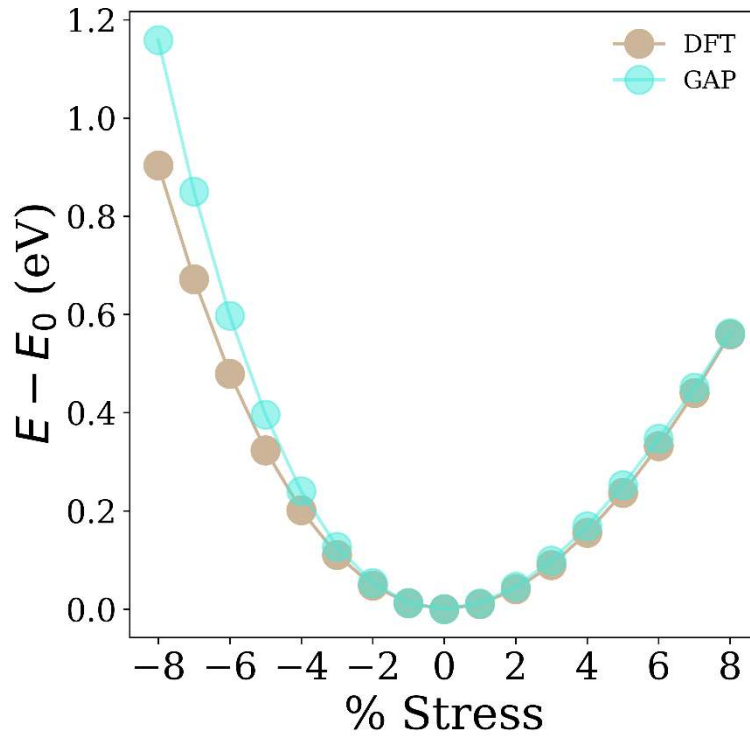
Şekil 4.37. Grafen için DFT ve GAP EOS grafiği.



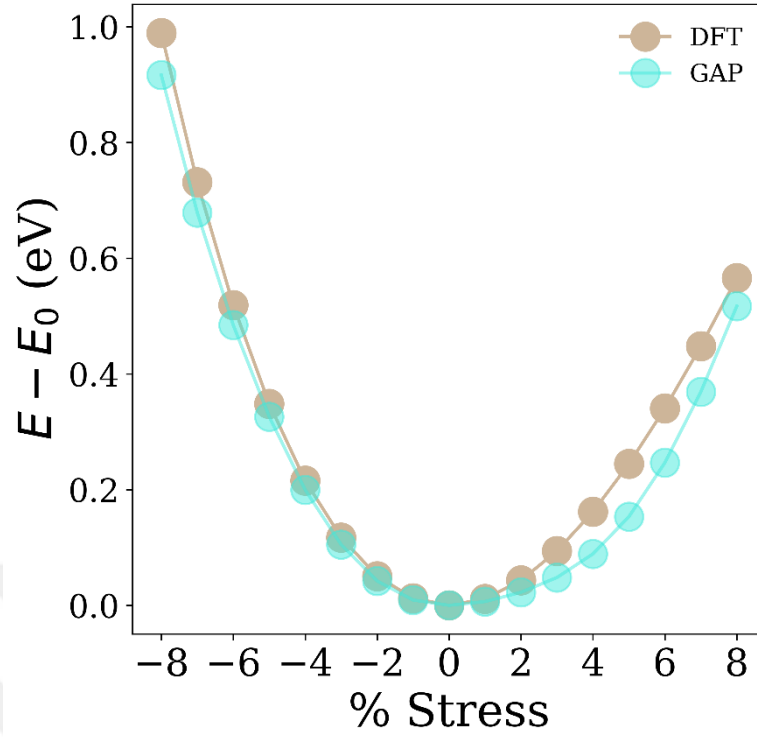
Şekil 4.38. Silisen için DFT ve GAP EOS grafiği.



Şekil 4.39. *h*-BN için DFT ve GAP EOS grafiği.



Şekil 4.40. *h*-AlN için DFT ve GAP EOS grafiği.



Şekil 4.41. *h-GaN için DFT ve GAP EOS grafiği.*

Bu çalışmada, iki boyutlu malzemelerin (grafen, silisen, h-BN, h-AlN ve h-GaN) örgü termal taşınım özelliklerini anlamak için makine öğrenimi tabanlı Gaussian Yaklaşım Potansiyelleri (GAP) kullanılarak kapsamlı bir analiz gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında, GAP ile elde edilen sonuçlar referans DFT sonuçlarıyla karşılaştırılarak GAP'in performansı fonon dağılım eğrileri ve örgü termal taşınım özellikleri üzerinden değerlendirilmiştir. DFT'ye kıyasla düşük hesaplama maliyetine sahip GAP'in malzemelerin termal ve dinamik özelliklerin tahmininde yüksek doğruluk sağladığı gösterilmiştir.

Fonon dağılım eğrilerinin, ve örgü termal taşınım özelliklerine ek olarak hız otokorelasyon fonksiyonu üzerinden PDOS hesabının GAP ile tahmini, yöntemlerin yalnızca statik analizlerde değil, aynı zamanda dinamik özelliklerin hesaplanmasında da güvenilir olduğunu kanıtlamıştır. Özellikle, en düşük hesaplama maliyetine sahip GAP-HIPHIVE yöntemi, üçüncü dereceden kuvvet sabitlerini başarılı bir şekilde hesaplayarak fonon-fonon etkileşimlerinin ve örgü termal iletkenliğin doğru bir şekilde öngörülmesini sağlamıştır.

Bu yöntemle, yüksek hesaplama maliyetine sahip DFT tabanlı simülasyonların yerine, daha düşük maliyetli ve büyük ölçekli moleküler dinamik simülasyonları gerçekleştirilmiştir. GAP modelleriyle hesaplanan fonon yoğunluk durumu (PDOS), DFT tabanlı sonuçlarla mükemmel bir uyum göstermiştir. Bu başarı, GAP yöntemlerinin yalnızca DFT doğruluğunda değil, aynı zamanda daha uzun süreli ve büyük ölçekli simülasyonlar için uygun olduğunu ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma, iki boyutlu malzemelerin termal taşınım özelliklerini anlamak ve hesaplama maliyetlerini azaltmak için GAP yöntemlerinin etkinliğini göstermiştir. Gelecekte, bu yöntemlerin daha karmaşık malzeme sistemleri ve yüksek sıcaklık aralıklarında uygulanması, yeni nesil malzeme tasarımı için önemli bir adım olabilir.

KAYNAKÇA

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science* (1979), vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat Mater*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007, doi: 10.1038/nmat1849.
- [3] C. Jin, F. Lin, K. Suenaga, and S. Iijima, “Fabrication of a Freestanding Boron Nitride Single Layer and Its Defect Assignments,” *Phys Rev Lett*, vol. 102, no. 19, p. 195505, May 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.195505.
- [4] H. Zeng *et al.*, “‘White Graphenes’: Boron Nitride Nanoribbons via Boron Nitride Nanotube Unwrapping,” *Nano Lett*, vol. 10, no. 12, pp. 5049–5055, Dec. 2010, doi: 10.1021/nl103251m.
- [5] Y. Jing, X. Zhang, and Z. Zhou, “Phosphorene: what can we know from computations?,” *WIREs Computational Molecular Science*, vol. 6, no. 1, pp. 5–19, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/wcms.1234>.
- [6] H. Liu, Y. Du, Y. Deng, and P. D. Ye, “Semiconducting black phosphorus: Synthesis, transport properties and electronic applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 44, no. 9, pp. 2732–2743, 2015, doi: 10.1039/c4cs00257a.
- [7] H. O. H. Churchill and P. Jarillo-Herrero, “Phosphorus joins the family,” *Nat Nanotechnol*, vol. 9, no. 5, pp. 330–331, 2014, doi: 10.1038/nnano.2014.85.
- [8] E. Bianco, S. Butler, S. Jiang, O. D. Restrepo, W. Windl, and J. E. Goldberger, “Stability and Exfoliation of Germanane: A Germanium Graphane Analogue,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4414–4421, May 2013, doi: 10.1021/nn4009406.
- [9] P. Vogt *et al.*, “Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon,” *Phys Rev Lett*, vol. 108, no. 15, p. 155501, Apr. 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.155501.
- [10] Z. Zeng *et al.*, “Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 47, pp. 11093–11097, 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201106004>.
- [11] K.-G. Zhou, N.-N. Mao, H.-X. Wang, Y. Peng, and H.-L. Zhang, “A Mixed-Solvent Strategy for Efficient Exfoliation of Inorganic Graphene Analogues,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 46, pp. 10839–10842, 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201105364>.
- [12] A. J. Skinnert and J. Q. Broughton, “Neural networks in computational materials science: training algorithms,” 1995. [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/0965-0393/3/3/006>
- [13] D. F. R. Brown, M. N. Gibbs, and D. C. Clary, “Combining ab initio computations, neural networks, and diffusion Monte Carlo: An efficient

- method to treat weakly bound molecules,” *J Chem Phys*, vol. 105, no. 17, pp. 7597–7604, Nov. 1996, doi: 10.1063/1.472596.
- [14] T. B. Blank, S. D. Brown, A. W. Calhoun, and D. J. Doren, “Neural network models of potential energy surfaces,” *J Chem Phys*, vol. 103, no. 10, pp. 4129–4137, Sep. 1995, doi: 10.1063/1.469597.
 - [15] O. T. Unke *et al.*, “Machine Learning Force Fields,” *Chem Rev*, vol. 121, no. 16, pp. 10142–10186, Aug. 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c01111.
 - [16] Z.-H. Shen, H.-X. Liu, Y. Shen, J.-M. Hu, L.-Q. Chen, and C.-W. Nan, “Machine learning in energy storage materials,” *Interdisciplinary Materials*, vol. 1, no. 2, pp. 175–195, Apr. 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/idm2.12020>.
 - [17] H. Chan *et al.*, “Machine Learning Classical Interatomic Potentials for Molecular Dynamics from First-Principles Training Data,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 12, pp. 6941–6957, Mar. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b09917.
 - [18] A. P. Bartók and G. Csányi, “Gaussian approximation potentials: A brief tutorial introduction,” *Int J Quantum Chem*, vol. 115, no. 16, pp. 1051–1057, Aug. 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/qua.24927>.
 - [19] A. P. Bartók, M. C. Payne, R. Kondor, and G. Csányi, “Gaussian Approximation Potentials: The Accuracy of Quantum Mechanics, without the Electrons,” *Phys Rev Lett*, vol. 104, no. 13, p. 136403, Apr. 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.104.136403.
 - [20] I. S. Novikov, K. Gubaev, E. V. Podryabinkin, and A. V. Shapeev, “The MLIP package: moment tensor potentials with MPI and active learning,” *Mach Learn Sci Technol*, vol. 2, no. 2, p. 025002, 2021, doi: 10.1088/2632-2153/abc9fe.
 - [21] K. T. Schütt, P. Kessel, M. Gastegger, K. A. Nicoli, A. Tkatchenko, and K. R. Müller, “SchNetPack: A Deep Learning Toolbox for Atomistic Systems,” *J Chem Theory Comput*, vol. 15, no. 1, pp. 448–455, 2019, doi: 10.1021/acs.jctc.8b00908.
 - [22] A. P. Thompson, L. P. Swiler, C. R. Trott, S. M. Foiles, and G. J. Tucker, “Spectral neighbor analysis method for automated generation of quantum-accurate interatomic potentials,” *J Comput Phys*, vol. 285, pp. 316–330, 2015, doi: 10.1016/j.jcp.2014.12.018.
 - [23] Z. Fan *et al.*, “Neuroevolution machine learning potentials: Combining high accuracy and low cost in atomistic simulations and application to heat transport,” *Phys Rev B*, vol. 104, no. 10, pp. 1–15, 2021, doi: 10.1103/PhysRevB.104.104309.
 - [24] Z. Li, J. R. Kermode, and A. De Vita, “Molecular Dynamics with On-the-Fly Machine Learning of Quantum-Mechanical Forces,” *Phys Rev Lett*, vol. 114, no. 9, p. 96405, Mar. 2015, doi: 10.1103/PhysRevLett.114.096405.

- [25] A. Glielmo, P. Sollich, and A. De Vita, “Accurate interatomic force fields via machine learning with covariant kernels,” *Phys Rev B*, vol. 95, no. 21, p. 214302, Jun. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.95.214302.
- [26] V. Botu and R. Ramprasad, “Learning scheme to predict atomic forces and accelerate materials simulations,” *Phys Rev B*, vol. 92, no. 9, p. 94306, Sep. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.094306.
- [27] E. V. Podryabinkin and A. V. Shapeev, “Active learning of linearly parametrized interatomic potentials,” *Comput Mater Sci*, vol. 140, pp. 171–180, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.commatsci.2017.08.031.
- [28] A. Takahashi, A. Seko, and I. Tanaka, “Linearized machine-learning interatomic potentials for non-magnetic elemental metals: Limitation of pairwise descriptors and trend of predictive power,” *J Chem Phys*, vol. 148, no. 23, p. 234106, Jun. 2018, doi: 10.1063/1.5027283.
- [29] F. A. Faber *et al.*, “Prediction Errors of Molecular Machine Learning Models Lower than Hybrid DFT Error,” *J Chem Theory Comput*, vol. 13, no. 11, pp. 5255–5264, Nov. 2017, doi: 10.1021/acs.jctc.7b00577.
- [30] M. J. Willatt, F. Musil, and M. Ceriotti, “Atom-density representations for machine learning,” *J Chem Phys*, vol. 150, no. 15, p. 154110, Apr. 2019, doi: 10.1063/1.5090481.
- [31] J. S. Smith *et al.*, “Approaching coupled cluster accuracy with a general-purpose neural network potential through transfer learning,” *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, p. 2903, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-10827-4.
- [32] F. Eriksson, E. Fransson, and P. Erhart, “The Hiphive Package for the Extraction of High-Order Force Constants by Machine Learning,” *Adv Theory Simul*, vol. 2, no. 5, p. 1800184, May 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adts.201800184>.
- [33] A. K. Rajagopal and J. Callaway, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys Rev B*, vol. 7, no. 5, pp. 1912–1919, Mar. 1973, doi: 10.1103/PhysRevB.7.1912.
- [34] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys Rev Lett*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [36] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential,” *J Chem Phys*, vol. 118, no. 18, pp. 8207–8215, May 2003, doi: 10.1063/1.1564060.
- [37] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, “A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters,” *J Chem Phys*, vol. 76, no. 1, pp. 637–649, 1982.

- [38] K. Chen *et al.*, “Ultrahigh thermal conductivity in isotope-enriched cubic boron nitride,” *Science (1979)*, vol. 367, no. 6477, pp. 555–559, 2020, doi: 10.1126/science.aaz6149.
- [39] Z. Han, X. Yang, W. Li, T. Feng, and X. Ruan, “FourPhonon: An extension module to ShengBTE for computing four-phonon scattering rates and thermal conductivity,” *Comput Phys Commun*, vol. 270, p. 108179, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108179>.
- [40] T. Feng, L. Lindsay, and X. Ruan, “Four-phonon scattering significantly reduces intrinsic thermal conductivity of solids,” *Phys Rev B*, vol. 96, no. 16, p. 161201, Oct. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.96.161201.
- [41] T. Feng and X. Ruan, “Four-phonon scattering reduces intrinsic thermal conductivity of graphene and the contributions from flexural phonons,” *Phys Rev B*, vol. 97, no. 4, p. 45202, Jan. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.045202.
- [42] N. K. Ravichandran and D. Broido, “Phonon-Phonon Interactions in Strongly Bonded Solids: Selection Rules and Higher-Order Processes,” *Phys Rev X*, vol. 10, no. 2, p. 21063, Jun. 2020, doi: 10.1103/PhysRevX.10.021063.
- [43] X. Yang, T. Feng, J. S. Kang, Y. Hu, J. Li, and X. Ruan, “Observation of strong higher-order lattice anharmonicity in Raman and infrared spectra,” *Phys Rev B*, vol. 101, no. 16, p. 161202, Apr. 2020, doi: 10.1103/PhysRevB.101.161202.
- [44] A. Kundu, N. Mingo, D. A. Broido, and D. A. Stewart, “Role of light and heavy embedded nanoparticles on the thermal conductivity of SiGe alloys,” *Phys Rev B*, vol. 84, no. 12, p. 125426, Sep. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.125426.
- [45] N. Mingo, K. Esfarjani, D. A. Broido, and D. A. Stewart, “Cluster scattering effects on phonon conduction in graphene,” *Phys Rev B*, vol. 81, no. 4, p. 45408, Jan. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.045408.
- [46] S. Tamura, “Isotope scattering of dispersive phonons in Ge,” *Phys Rev B*, vol. 27, no. 2, pp. 858–866, Jan. 1983, doi: 10.1103/PhysRevB.27.858.
- [47] B. Abeles, “Lattice Thermal Conductivity of Disordered Semiconductor Alloys at High Temperatures,” *Physical Review*, vol. 131, no. 5, pp. 1906–1911, Sep. 1963, doi: 10.1103/PhysRev.131.1906.
- [48] W. Li, J. Carrete, and N. Mingo, “Thermal conductivity and phonon linewidths of monolayer MoS₂ from first principles,” *Appl Phys Lett*, vol. 103, no. 25, p. 253103, Dec. 2013, doi: 10.1063/1.4850995.
- [49] J. A. Pascual-Gutiérrez, J. Y. Murthy, and R. Viskanta, “Thermal conductivity and phonon transport properties of silicon using perturbation theory and the environment-dependent interatomic potential,” *J Appl Phys*, vol. 106, no. 6, p. 063532, Sep. 2009, doi: 10.1063/1.3195080.

- [50] D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. S. Askerov, and A. A. Balandin, “Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering,” *Phys Rev B*, vol. 79, no. 15, p. 155413, Apr. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.155413.
- [51] G. Xie *et al.*, “A Bond-order Theory on the Phonon Scattering by Vacancies in Two-dimensional Materials,” *Sci Rep*, vol. 4, no. 1, p. 5085, 2014, doi: 10.1038/srep05085.
- [52] C. A. Ratsifaritana and P. G. Klemens, “Scattering of phonons by vacancies,” *Int J Thermophys*, vol. 8, no. 6, pp. 737–750, 1987, doi: 10.1007/BF00500791.
- [53] P. G. Klemens and D. F. Pedraza, “Thermal conductivity of graphite in the basal plane,” *Carbon N Y*, vol. 32, no. 4, pp. 735–741, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90096-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90096-5).
- [54] P G Klemens, “The Scattering of Low-Frequency Lattice Waves by Static Imperfections,” *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 68, no. 12, p. 1113, 1955, doi: 10.1088/0370-1298/68/12/303.
- [55] Z. Wang, J. E. Alaniz, W. Jang, J. E. Garay, and C. Dames, “Thermal Conductivity of Nanocrystalline Silicon: Importance of Grain Size and Frequency-Dependent Mean Free Paths,” *Nano Lett*, vol. 11, no. 6, pp. 2206–2213, Jun. 2011, doi: 10.1021/nl1045395.
- [56] B. K. Singh, V. J. Menon, and K. C. Sood, “Phonon conductivity of plastically deformed crystals: Role of stacking faults and dislocations,” *Phys Rev B*, vol. 74, no. 18, p. 184302, Nov. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.184302.
- [57] C. Lin, X. Chen, and X. Zou, “Phonon–Grain-Boundary-Interaction-Mediated Thermal Transport in Two-Dimensional Polycrystalline MoS₂,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, no. 28, pp. 25547–25555, Jul. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b06196.
- [58] C. Dames and G. Chen, “Theoretical phonon thermal conductivity of Si/Ge superlattice nanowires,” *J Appl Phys*, vol. 95, no. 2, pp. 682–693, Jan. 2004, doi: 10.1063/1.1631734.
- [59] M. Asen-Palmer *et al.*, “Thermal conductivity of germanium crystals with different isotopic compositions,” *Phys Rev B*, vol. 56, no. 15, pp. 9431–9447, Oct. 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.56.9431.
- [60] A. P. Bartók, R. Kondor, and G. Csányi, “On representing chemical environments,” *Phys Rev B*, vol. 87, no. 18, p. 184115, May 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.184115.
- [61] T. Kocabaş, D. Çakır, O. Gülseren, F. Ay, N. Kosku Perkgöz, and C. Sevik, “A distinct correlation between the vibrational and thermal transport properties of group VA monolayer crystals,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 16, pp. 7803–7812, 2018, doi: 10.1039/C7NR09349G.

- [62] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Phys Rev B*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, Jan. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.558.
- [63] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys Rev B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, Jun. 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [64] A. Togo and I. Tanaka, “First principles phonon calculations in materials science,” *Scr Mater*, vol. 108, pp. 1–5, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>.
- [65] W. Li, L. Lindsay, D. A. Broido, D. A. Stewart, and N. Mingo, “Thermal conductivity of bulk and nanowire $\text{Mg}_2\text{SixSn}_{1-x}$ alloys from first principles,” *Phys Rev B*, vol. 86, no. 17, p. 174307, Nov. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.174307.
- [66] G. Csányi *et al.*, “Expressive programming for computational physics in Fortran 950+,” *Newsletter of the Computational Physics Group*, pp. 1–24, 2007.
- [67] J. R. Kermode, “f90wrap: an automated tool for constructing deep Python interfaces to modern Fortran codes,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, no. 30, p. 305901, May 2020, doi: 10.1088/1361-648X/ab82d2.
- [68] A. Hjorth Larsen *et al.*, “The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 27, p. 273002, 2017, doi: 10.1088/1361-648X/aa680e.
- [69] D. M. Heyes, “Molecular dynamics at constant pressure and temperature,” *Chem Phys*, vol. 82, no. 3, pp. 285–301, 1983, doi: [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(83\)85235-5](https://doi.org/10.1016/0301-0104(83)85235-5).
- [70] W. Li, J. Carrete, N. A. Katcho, and N. Mingo, “ShengBTE: A solver of the Boltzmann transport equation for phonons,” *Comput Phys Commun*, vol. 185, no. 6, pp. 1747–1758, 2014, doi: 10.1016/j.cpc.2014.02.015.
- [71] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. Oxford University Press, 1960. doi: 10.1093/ACPROF:OSO/9780198507796.001.0001.
- [72] S. Plimpton, “Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics,” *J Comput Phys*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995, doi: <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.
- [73] H. Wang, G. Qin, Z. Qin, G. Li, Q. Wang, and M. Hu, “Lone-Pair Electrons Do Not Necessarily Lead to Low Lattice Thermal Conductivity: An Exception of Two-Dimensional Penta-CN₂,” *J Phys Chem Lett*, vol. 9, no. 10, pp. 2474–2483, May 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b00820.
- [74] J. Haskins, A. Kınacı, C. Sevik, H. Sevinçli, G. Cuniberti, and T. Çağın, “Control of Thermal and Electronic Transport in Defect-Engineered Graphene Nanoribbons,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 3779–3787, May 2011, doi: 10.1021/nn200114p.

- [75] Y. Ouyang, Z. Zhang, C. Yu, J. He, G. Yan, and J. Chen, “Accuracy of Machine Learning Potential for Predictions of Multiple-Target Physical Properties*,” *Chinese Physics Letters*, vol. 37, no. 12, p. 126301, Dec. 2020, doi: 10.1088/0256-307X/37/12/126301.
- [76] A. A. Balandin *et al.*, “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene,” *Nano Lett*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, Mar. 2008, doi: 10.1021/nl0731872.
- [77] L. A. Jauregui *et al.*, “Thermal Transport in Graphene Nanostructures: Experiments and Simulations,” *ECS Trans*, vol. 28, no. 5, p. 73, Apr. 2010, doi: 10.1149/1.3367938.
- [78] Q. Wang, X. Wang, R. Guo, and B. Huang, “Parametrization of Density Functional Tight-Binding Method for Thermal Transport in Bulk and Low-Dimensional Si Systems,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 28, pp. 15472–15480, Jul. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b04182.
- [79] C. Zhang and Q. Sun, “Gaussian approximation potential for studying the thermal conductivity of silicene,” *J Appl Phys*, vol. 126, no. 10, p. 105103, Sep. 2019, doi: 10.1063/1.5119281.
- [80] M. H. Kourra, K. Sadki, L. B. Drissi, and M. Bousmina, “Mechanical response, thermal conductivity and phononic properties of group III-V 2D hexagonal compounds,” *Mater Chem Phys*, vol. 267, p. 124685, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124685>.
- [81] H. Fan, H. Wu, L. Lindsay, and Y. Hu, “Ab initio investigation of single-layer high thermal conductivity boron compounds,” *Phys Rev B*, vol. 100, no. 8, p. 85420, Aug. 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.100.085420.
- [82] H. Ying *et al.*, “Tailoring the thermal transport properties of monolayer hexagonal boron nitride by grain size engineering,” *2d Mater*, vol. 7, no. 1, p. 15031, Dec. 2019, doi: 10.1088/2053-1583/ab5ae0.
- [83] H. Wang *et al.*, “Intrinsically low lattice thermal conductivity of monolayer hexagonal aluminum nitride (h-AlN) from first-principles: A comparative study with graphene,” *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 162, p. 106772, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2020.106772>.
- [84] A. Banerjee, B. K. Das, and K. K. Chattopadhyay, “Significant enhancement of lattice thermal conductivity of monolayer AlN under bi-axial strain: a first principles study,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 24, no. 26, pp. 16065–16074, 2022, doi: 10.1039/D2CP01513G.
- [85] Y. Jiang, S. Cai, Y. Tao, Z. Wei, K. Bi, and Y. Chen, “Phonon transport properties of bulk and monolayer GaN from first-principles calculations,” *Comput Mater Sci*, vol. 138, pp. 419–425, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.07.012>.
- [86] X. Cai, G. Sun, Y. Xu, J. Ma, and D. Xu, “Effect of hydrogenation on the thermal conductivity of 2D gallium nitride,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 39, pp. 22423–22429, 2021, doi: 10.1039/D1CP02759J.

- [87] J. Zhang, “Piezoelectric effect on the thermal conductivity of monolayer gallium nitride,” *J Appl Phys*, vol. 123, no. 3, p. 035102, Jan. 2018, doi: 10.1063/1.5010811.



ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0002-0651-1392

Ad Soyad : Tuğbey KOCABAŞ

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2025, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora
- 2018, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Nanoteknoloji Bilim Dalı, Yüksek Lisans
- 2013, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Lisans

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- T. Kocabaş, B. Samanta, E. da Silva Barboza, C. Sevik, M. V. Milošević, and D. Çakır, “Electron-phonon coupling and thermal transport in two-dimensional materials,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 8, no. 5, Art. no. 055002, 2024.
- T. Kocabaş, M. Keçeli, Á. Vázquez-Mayagoitia, and C. Sevik, “Gaussian approximation potentials for accurate thermal properties of two-dimensional materials,” *Nanoscale*, vol. 15, no. 19, pp. 8772–8780, 2023.
- İ. Demiroğlu, Y. Karaaslan, T. Kocabaş, M. Keçeli, Á. Vázquez-Mayagoitia, and C. Sevik, “Computation of the thermal expansion coefficient of graphene with Gaussian approximation potentials,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 24, pp. 13501–13509, 2021.
- T. Kocabaş, D. Çakır, and C. Sevik, “High-throughput computational screening of 2D materials for thermoelectrics,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 33, no. 13, Art. no. 135501, 2021.
- S. Sarikurt, T. Kocabaş, and C. Sevik, “High-throughput computational screening of 2D materials for thermoelectrics,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 37, pp. 19674–19683, 2020.
- T. Kocabaş, D. Çakır, A. Özden, İ. Demiroğlu, and C. Sevik, “Determination of dynamically stable electriles toward ultrafast charging battery applications,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 15, pp. 4267–4274, 2018.
- T. Kocabaş, D. Çakır, O. Gülseren, F. Ay, N. Kosku Perkgöz, and C. Sevik, “A distinct correlation between the vibrational and thermal transport properties of group VA monolayer crystals,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 16, pp. 7803–7812, 2018.