



**ZINTL BaIn₂Te₄ MALZEMESİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, TERMOELEKTRİK VE TERMAL TAŞINIM
ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ**

YASEMİN ASLANTÜRK ALTUNAY

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

2022

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ZINTL BaIn₂Te₄ MALZEMESİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, TERMOELEKTRİK VE TERMAL TAŞINIM
ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ**

YASEMİN ASLANTÜRK ALTUNAY

ORCID: 0000-0002-0334-6643

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

ŞUBAT-2022

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

ZINTL $BaIn_2Te_4$ MALZEMESİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, TERMOELEKTRİK VE TERMAL TAŞINIM ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ

Yasemin ASLANTÜRK ALTUNAY

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

Bu çalışmada tellür tabanlı $BaIn_2Te_4$ malzemesinin yapısal, elektronik, örgü dinamiksel, termoelektrik ve termal taşınım özellikleri kuramsal olarak incelenmiştir. Toplam enerji ve örgü dinamiksel hesaplamalar yoğunluk fonksiyonel kuramı (YFK) temelinde ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termoelektrik katsayıların hesabı gevşeme zamanı yaklaşımı altında elektronik Boltzmann taşınım denklemi çözülerek elde edilmiştir. Fonon taşınım özellikleri ise doğrusallaştırılmış fonon Boltzmann taşınım denkleminde elde edilmiştir. Deneysel parametre kullanmadan elde edilen denge örgü parametreleri ve iç parametreler deneysel ölçümlerle uyumludur. Elektronik bant yapısı hesaplamalarında doğrusal-olmayan bant aralığı bulunmuş olup aralık değeri GGY limitlerinde 0,963 eV olarak elde edilmiştir. Fonon dağılım eğrileri pozitif çıkmış olup yapının dinamik olarak stabil olduğunu göstermektedir. Hesaplanmış olduğumuz termoelektrik katsayılardan Seebeck katsayısının benzer taşıyıcı konsantrasyonlarda p-tipi katkılamının, n-tipi katkılamaya göre daha yüksek değerler aldığı görülmüştür. $BaIn_2Te_4$ malzemesinin örgü termal iletkenliğinin anizotropik davranış sergilediği, ortalamasının ise deneyle mükemmel biçimde uyumlu olduğu bulunmuştur. Tamamı kuramsal olarak elde edilen niceliklerle hesaplanmış ZT değerinin oda sıcaklığında 0.25 ve altında olduğu görülmüş, orta ve yüksek sıcaklıklarda ise yüksek değerlere ulaştığı gözlenmiştir. Özellikle p-tipi katkılamada 500 K'den itibaren $ZT > 1$ değerinden daha yüksek değerlere ulaşılmıştır. n-tipi katkılamada ise $ZT > 1$ değerine yaklaşık 700 K sıcaklıktan itibaren ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Termoelektrik Malzemeler, Örgü Termal İletkenlik, Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı, Boltzmann Taşınım Denklemi

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC, THERMOELECTRIC, AND THERMAL TRANSPORT PROPERTIES OF ZINTL BaIn_2Te_4 MATERIAL FROM FIRST PRINCIPLES

Yasemin ASLANTÜRK ALTUNAY

Department of Physics

MSc. Thesis

Supervisor: Doç. Dr. Tanju GÜREL

In this study, the structural, electronic, lattice dynamical, thermoelectric and thermal transport properties of the tellurium-based BaIn_2Te_4 material were investigated theoretically. Total energy and lattice dynamical calculations have been performed on the basis of density functional theory (DFT) and using the generalized gradient approach (GGA). The calculation of the thermoelectric coefficients was obtained by solving the electronic Boltzmann transport equation under the relaxation time approximation. Phonon transport properties are also obtained from the linearized phonon Boltzmann transport equation. Equilibrium lattice parameters obtained without using experimental parameters are in good agreement with the experiment together with internal parameters. The indirect band-gap was found in the electronic band structure calculations and the gap value was obtained as 0.963 eV at the GGA limits. Phonon distribution curves are positive, showing that the structure is dynamically stable. Among the thermoelectric coefficients we have calculated, the Seebeck coefficient has been found to have higher values for p-type doping compared to n-type at similar carrier concentrations. The lattice thermal conductivity of BaIn_2Te_4 was found to be anisotropic, and its average was found to be in perfect agreement with the experiment. It was observed that the ZT value, all calculated with the theoretically obtained quantities, was 0.25 and below at room temperature, and it reached high values at medium and high temperatures. Especially in p-type doping, values higher than $ZT > 1$ have been reached starting from 500 K. In n-type doping, on the other hand, $ZT > 1$ value is reached starting from about 700 K temperature.

Keywords: Thermoelectric Materials, Lattice Thermal Conductivity, Density Functional Theory, Boltzmann Transport Equation

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ	viii
KISALTMALAR DİZİNİ	ix
TEŞEKKÜR	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Özeti	2
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	3
2. TERMOELEKTRİK ETKİ	5
2.1. Seebeck Etkisi	5
2.2. Peltier Etkisi	5
2.3. Thomson Etkisi	7
2.4. Verimlilik Ve ZT	7
3. KURAMSAL ALTYAPI	9
3.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK)	9
3.2. Elektronlar İçin Boltzmann Taşınım Denklemi	11
3.3. Fononlar İçin Boltzmann Taşınım Denklemi	13
4. HESAPLAMA DETAYLARI	16
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	18
5.1. Kristal Yapı	18
5.2. Yapısal Özellikler	19
5.2.1. Örgü Parametreleri ve İç Parametreler	19
5.2.2. Hacim Modülü ve Hacim Modülünün Basınç Bağımlılığı	20
5.3. Elektronik Özellikler	21
5.3.1. Elektronik Bant Yapısı	21
5.3.2. Toplam ve Kısmi Durum Yoğunlukları	22
5.4. Termoelektrik Özellikler	23
5.4.1. Seebeck Katsayısı	23
5.4.2. Elektriksel İletkenlik	25
5.4.3. Elektronik Termal İletkenlik	25
5.4.4. Güç Faktörü	27
5.5. Fonon Özellikleri	29
5.5.1. Fonon Dağılım Eğrileri	29

5.5.2. Fonon Durum Yoğunlukları.....	30
5.6. Termal Taşınım Özellikleri.....	30
5.6.1. Örgü Termal İletkenliği	30
5.6.2. Mod Grüneisen Parametreleri, Grup Hızları ve Anharmonik Saçılma Oranları.....	31
5.7. ZT Değeri	34
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR.....	39
ÖZGEÇMİŞ	42



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. Taban Merkezli Ortorombik Yapının Birim Hücre Vektörleri (a , b ve c örgü sabitleridir.)	18
Çizelge 5.2. Taban Vektörleri (İndirgenmiş Koordinatlar).....	19
Çizelge 5.3. Taban Vektörleri (Kartezyen Koordinatlar)	19
Çizelge 5.4. Örgü Parametreleri ve İç Parametreler	20



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Seebeck etkisinin şematik gösterimi	6
Şekil 2.2.	Peltier etkisinin şematik gösterimi	7
Şekil 3.1.	ShengBTE kodu için iş-akış diyagramı	15
Şekil 5.1.	Ortorombik $BaIn_2Te_4$ bileşiğinin şematik gösterimi	18
Şekil 5.2.	Birch-Murnaghan denklemine fit edilmiş toplam enerjiye karşılık hacim grafiği parabolik fit ile beraber verilmiştir	21
Şekil 5.3.	$BaIn_2Te_4$ 'nin YFK-GGY ile elde edilmiş elektronik bant yapısı	22
Şekil 5.4.	$BaIn_2Te_4$ için YFK-GGY ile elde edilmiş (a) toplam durum yoğunluğu, (b) baryum atomu kısmi durum yoğunluğu, (c) indiyum atomu kısmi durum yoğunluğu ve (d) tellür atomu kısmi durum yoğunluğu	23
Şekil 5.5.	Farklı sıcaklıklarda p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık Seebeck katsayıları	24
Şekil 5.6.	Farklı sıcaklıklarda n-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık Seebeck katsayıları	24
Şekil 5.7.	Farklı sıcaklıklarda p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık gevşeme zamanına bağlı elektriksel iletkenlik	25
Şekil 5.8.	Farklı sıcaklıklarda n-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık gevşeme zamanına bağlı elektriksel iletkenlik	26
Şekil 5.9.	Farklı sıcaklıklarda p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık gevşeme zamanına bağlı elektronik termal iletkenlik ..	26
Şekil 5.10.	Farklı sıcaklıklarda n-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık gevşeme zamanına bağlı elektronik termal iletkenlik ..	27
Şekil 5.11.	Farklı sıcaklıklarda p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık gevşeme zamanına bağlı güç faktörü	28
Şekil 5.12.	Farklı sıcaklıklarda n-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık gevşeme zamanına bağlı güç faktörü	28
Şekil 5.13.	$BaIn_2Te_4$ için fonon dağılım eğrileri.	29
Şekil 5.14.	$BaIn_2Te_4$ için toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları	31
Şekil 5.15.	Bu çalışmada hesaplanan x , y ve z yönünde ve ortalama örgü termal iletkenliği. Deney Ref.[10]'tan alınmıştır	32
Şekil 5.16.	Bu çalışmada hesaplanan (a) mod Grüneisen parametreleri, (b) fonon grup hızları ve (c) anharmonik saçılma oranları	33
Şekil 5.17.	Bu çalışmada hesaplanan x , y ve z yönünde ve ortalama kümülatif örgü termal iletkenliği	34
Şekil 5.18.	Farklı sıcaklıklarda p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık ZT değerleri	35

Şekil 5.19. Farklı sıcaklıklarda n-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık ZT değerleri 35



SİMGELER DİZİNİ

ω	Açısal Frekans
V	Birim Hücre Hacmi
V_0	Birim Hücre Denge Durum Hacmi
i	Bant indisi
\mathbf{k}	Dalga Vektörü
n	Dağılım Fonksiyonu
κ_e	Elektronik Termal İletkenlik
σ	Eletriksel İletkenlik
\mathbf{r}	Elektron Konum Vektörü
$n(\mathbf{r})$	Elektron Yük Yoğunluğu Fonksiyonu
$E[\mathbf{r}]$	Enerji Fonksiyoneli
$\mathbf{v}_{i,\mathbf{k}}$	Elektron Grup hızı
e	Elektron Yüğü
λ	Fonon Kollarının İndisi
v_λ	Fonon Grup Hızı
τ	Gevşeme zamanı
Q	Isı
ϕ	Kohn-Sham Dalga Fonksiyonu
$T[\mathbf{r}]$	Kinetik Enerji Fonksiyoneli
κ	Örgü Termal İletkenlik
$V(\mathbf{r})$	Potansiyel (Genel)
\hbar	Planck Sabiti h 'nin 2π Değerine Bölünmüş Hali
N	Parçacık Sayısı
S	Seebeck Katsayısı
T	Sıcaklık
ΔT	Sıcaklık Farkı
Φ	Schrödinger Dalga Fonksiyonu
B_0	Sıfır Basınç Altındaki Hacim Modülü
B'_0	Sıfır Basınç Altındaki Hacim Modülünün Basınç Bağımlılığı
∇T	Sıcaklık Gradyanı
κ	Termal İletkenlik
ρ	Yük yoğunluğu
t	Zaman

KISALTMALAR DİZİNİ

YFK	Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı
YFTK	Yoğunluk Fonksiyoneli Tedirginme Kuramı
GGY	Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
BTD	Boltzmann Taşınım Denklemi
PAW	Projector Augmented Wave



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamın hazırlanması ve tamamlanmasının her aşamasında tez danışmanım Doç. Dr. Tanju GÜREL hocama sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Ne zaman bir sorunla karşılaştım, bir şeye ihtiyacım olduğunda ve araştırma çalışmalarımda bir sorunum olduğunda kapısı bana daima açıktı. Tez çalışmasında beni her zaman motive etti ve beni doğru yönlendirdi. Ayrıca akademik hayatımın ilk gününden bugüne kadar desteğini esirgemeyen değerli bilgilerini paylaştan Prof. Dr. Serbülen YILDIRIM hocama teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Başım sıkıştığında çalışma yıllarım boyunca desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Pınar BULUT hocama, Dr. Öğrt. Üyesi Pınar KİREZLİ hocama ve Fizik Bölüm hocalarıma çok teşekkür ederim.

İlkokul hayatımdan bu yana eğitim hayatım süresince beni daima destekleyen sevgili anneme teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmamı ve diğer tüm çalışmalarımı kısıtlı imkânlarla rağmen tek gayesi çocuklarımı okutmak, kendisi ve ülkesi için iyi insanlar yetiştirmek olan 2017 yılında kaybetmiş olduğum canım babama atfediyorum. Ruhunu şad olsun, saygıyla, özlemlerle...

YASEMİN ASLANTÜRK ALTUNAY

Fizikçi

1. GİRİŞ

Yükselen yaşamsal refah koşulları, tüm dünyada artan nüfus ve sanayinin gelişimi sebebiyle enerjiye olan ihtiyacı her geçen gün artırmaktadır. Enerji ihtiyacının çoğunluğu doğalgaz, petrol ve kömür kaynaklarından sağlanmaktadır. Söz konusu enerji kaynaklarının sonlu ve sınırlı olduğu düşünüldüğünde rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir (tükenmez) enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları doğal kaynaklar olduğundan çoğunlukla temiz kaynaklardır ancak bu kaynakların enerji verimliliğini artırmak için çeşitli araştırmaların yapılması gerekmektedir. Diğer bir konu ise nükleer enerji ve fosil yakıtların ekolojik dengeyi bozucu etkileridir. Bu yüzden yenilebilir enerji kaynaklarının kullanımı da temiz, çevre dostu ve sürdürülebilir olmalıdır.

Küresel sürdürülebilir enerji çözümlerinden bir tanesi de, atık ısıyı doğrudan elektriğe çevirebilen termoelektrik jeneratörlerdir[1]. Bu jeneratörlerde yarı iletken malzemelerden yapılmış olan termoelektrik modüller bulunmaktadır. Termoelektrik modüller, ısı enerjisini elektrik enerjisine, elektrik enerjisini de ısı enerjisine dönüşmesini sağlayan sistemlerdir.

İletken bir malzemenin iki ucu arasında bir sıcaklık farkı belirlediğinde, bu iki uç arasında bir potansiyel fark meydana gelir. Seebeck etkisi olarak bilinen bu olgu sayesinde evlerde, otomobillerde ve fabrikalardaki süreçlerde meydana gelen ve kullanılmayan atık ısıyı elektriğe dönüştürme potansiyeli bulunmaktadır[2]. Bir diğer etki olan Peltier etkisinde de, ısı doğru akım kaynağından gelen düşük voltaj sebebiyle, termoelektrik modülün bir ucundan diğer ucuna doğru yol alır. Bu durum sayesinde termoelektrik modülün bir ucu ısınırken, diğer yüzü aynı anda soğur. Bu olay doğru akım kaynağındaki artı ve eksi kutuplarının değiştirilmesi ile zıt duruma getirilebilir.

Termoelektrik elemanlar; küçük boyutlu olmaları, sarsıntı yapmamaları, sessiz olmaları, 200000 saati aşan ömürleri, etkin sıcaklık kontrolüne izin vermeleri, doğru alım gerilimi ile çalışıyor olmaları vb. birçok avantajlara sahiptir. Bu avantajlarından dolayı, askeri alanlarda, uzay çalışmalarında, hibrit araçlarda, bilimsel deneylerde, tıp

ve daha birçok alanda, soğutma veya ısıtma amaçlı veya termoelektrik jeneratör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Termoelektrik jeneratörler günümüzde dünyada önemli bir yere sahip olmasıyla birlikte kullanılmasında oluşturdukları dezavantajı verimliliğinin düşük olmasıdır. Verimlilik; malzemenin cinsine, sıcaklık farkına gibi etmenlere bağlıdır. Verimin iyileştirilmesi termoelektrik malzemenin performansı ZT değeri ile belirlenmektedir:

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

Z: Performans faktörü. Birimi K^{-1} 'dir T: Mutlak sıcaklık. Birimi K'dir. S: Seebeck katsayısıdır. Birimi V/K 'dir. σ : Elektriksel iletkenlik. Birimi $1/(\Omega.m)$ 'dir. Termal iletkenlik. Birimi W/(m.K) 'dir $S^2 \sigma$: Güç çarpanı, κ_e : Elektronik termal iletkenliği, κ_l : Örgü termal iletkenliği ifade etmektedir. Termoelektrik bir materyalin veriminin iyi olduğunu ifade edebilmek için Seebeck değeri ve elektriksel iletkenliği yüksek, termal iletkenliği düşük olmalıdır. ZT değeri yüksek olan malzemeler araştırmacıların konusu haline gelmiştir.

1.1. Literatür Özeti

Günümüzde ticari olarak kullanılan Bi_2Te_3 ve PbTe malzemelerinin ZT değerleri ~ 1 civarındadır. Son yıllarda yapılan yoğun deneysel ve teorik çalışmalarda ZT değeri daha yüksek yeni malzemeler (örneğin ZT=2.62 rekor değeri ile SnSe[3]) ya da malzeme aileleri (yarım-heusler[4], zintl[5], skutterudite[6] gibi) bulunmuş olmasına rağmen verimlilik artışı ve ticari kullanım sorunları hala çözülmeye çalışılmaktadır.

ZT değeri için kuramsal bir üst limit yoktur ancak ticari kullanımı yaygın olabilmesi için bir termoelektrik malzemenin ZT değeri 3 ve daha yukarıda olması beklenir. Bu yüzden ZT değeri yüksek yeni malzeme arayışı hem deneysel hem de teorik olarak yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

İyi bir termoelektrik malzemenin en önemli şartlarından bir termal iletkenliğinin son derece düşük olması ve elektriksel iletkenliğinin de yüksek olması gerektiğidir. Genel olarak cam yalıtkanlar olarak bilinen malzeme grubunun termal

iletkenlikleri çok küçüktür ama elektriksel iletkenlikleri neredeyse yoktur. Metaller ise yüksek iletkenliklerine rağmen yüksek termal iletkenliğe sahip oldukları için termoelektrik özellikleri zayıftır. Bir termoelektrik malzemenin elektronlarının metal, titreşim modlarının (fononlar) ise bir cam gibi davranması beklenir. Günümüzde termoelektrik modüller için en tercih edilen malzeme grubu olan yarı iletkenlerin ısısal ve elektriksel iletim olarak istenilen değerlere sahip olması için bant ve fonon mühendisliği gibi çeşitli yöntemler gerekmektedir. Daha yüksek atom çeşitliliğine sahip olduğu için daha düşük termal iletkenliğe sahip olan kompleks yarı-iletken malzemeler umut vaatmektedirler[2]. Bu kompleks termoelektrik malzemelerin elektriksel iletkenlikleri bant mühendisliği, etkin kütle mühendisliği, taşıyıcı konsantrasyonu optimizasyonu[7] gibi yöntemlerle artırılarak yüksek ZT değerlerin ulaşılabilme potansiyeli vardır.

AB_2Te_4 (A=Mg, Ca, Sr, Ba ve B=Al, Ga, In) 124-serisi olarak bilinen içinde alkali toprak metalleri ve geçiş metal atomları bulunduran tellür tabanlı malzemelerdir. Genelde tetragonal ve ortorombik yapıda kristallenirler[8]–[10]. Bu 124 malzeme ailesi Zintl fazı olarak sınıflandırılmıştır. Ishtiyak ve ark.[10] yapmış oldukları deneysel çalışma ile $BaIn_2Te_4$ 124 malzemesinin üretimini yapmışlar, kristal yapı, Raman spektroskopisi, optik ve termoelektrik özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca bu malzemenin çok düşük termal iletkenlik gösterdiğini bulmuşlardır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada deneysel olarak çok düşük termal iletkenliğe sahip olduğu ispatlanmış $BaIn_2Te_4$ malzemesinin yapısal, elektronik, termoelektrik ve termal taşınım özellikleri kuantum mekaniksel temel ilke yöntemleri ve Boltzmann taşınım denklemleri kullanılarak incelenmesi amaçlanmıştır. Düşük termal iletkenlik gösteren bir malzemenin elektriksel iletkenlik özelliklerinin de iyi olması beklenmektedir. Bu yüzden elektriksel iletkenliklerini arttırmak için katkılamının önemi büyüktür. Bu motivasyon ile, deneysel parametreler kullanmadan, farklı taşıyıcı konsantrasyonlarında $BaIn_2Te_4$ malzemesinin termoelektrik özelliklerinin nasıl değiştiği kuramsal olarak incelenmiş ve uygun katkılama yapılabildiğinde yüksek ZT değerlerine ulaşılacağı gösterilmiştir.

Bölüm 2’de termoelektrik etki ve verim hakkında bilgi verilmiş olup, Bölüm 3’te bu çalışmada kullanılan hesaplama yöntemlerinin kuramsal altyapısı sunulmuştur. Bölüm 4’te hesaplama detayları, Bölüm 5’te bulgular ve tartışma, Bölüm 6’da ise sonuç ve öneriler verilmiştir.



2. TERMOELEKTRİK ETKİ

Isı enerjisinin elektrik enerjisine, elektrik enerjisinin ısı enerjisine dönüşümlerinin temelini oluşturan termoelektrik etkiler, 150 yıldan günümüze bir zaman süresince bilinmektedir. Bu bölümde Seebeck, Peltier ve Thomson etkileri olarak bilinen bu olaylar hakkında bilgilere yer verilecektir.

2.1. Seebeck Etkisi

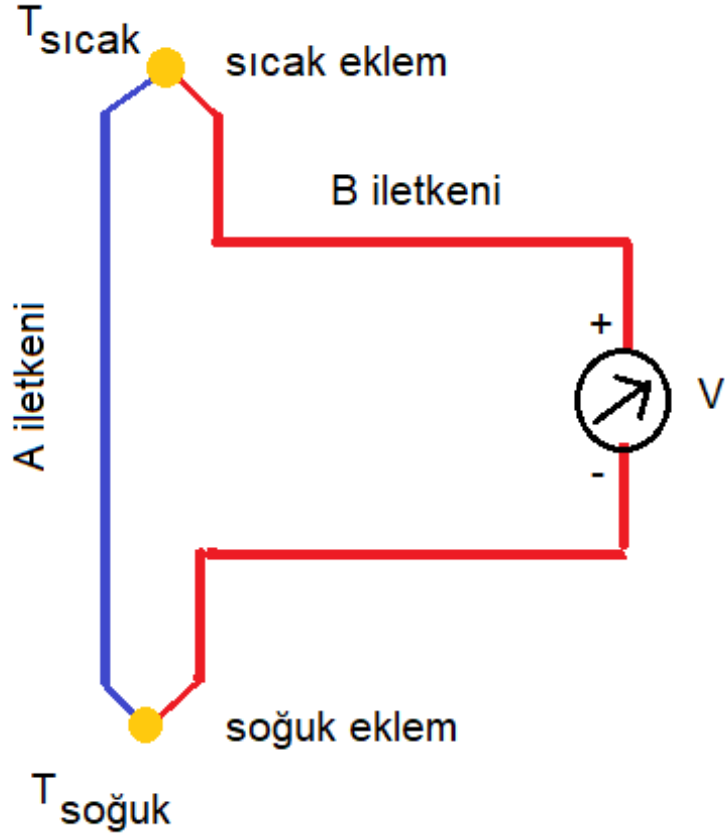
1821 yılında Alman fizikçi Thomas Johann Seebeck tarafından keşfedilmiştir[11]. Seebeck etkisinde, birbirine benzemeyen iki metal uçlarından birleştirildiğinde uçlarından birisi T_1 sıcaklığına yükseltilip öbür ucu da düşük T_2 sıcaklığına yani farklı sıcaklığa getirildiğinde devrede akımın oluştuğu gözlemlenir. İletken (metal) sonlu bir çubuk gibi düşünüldüğünde de aynı şekilde akım meydana gelir (Şekil 2.1). Devrede meydana gelen akım iletkenlerin(metal) cinsine, T_1 ve T_2 sıcaklıklarına bağlıdır. Seebeck etkisi aşağıda yazılan denklemde belirtildiği gibi tanımlanır:

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

Burada S: Seebeck katsayısı, ΔT : İki metalin uçları arasındaki sıcaklık, ΔV : Termoelektrik gerilim olarak ifade edilmektedir.

2.2. Peltier Etkisi

1834 yılında Fransız fizikçi Jean Peltier tarafından gözlemlenmiştir. Peltier etkisi, Seebeck etkisinin tersidir. İki malzeme birbirlerine bağlandığında ve bağlantı yerinden akım geçirildiğinde, kimyasal potansiyel farkını dengelemek için malzemeler bağlantı noktasında ısı yayacak ya da emecektir. Bu etki sayesinde Peltier soğutucusu adı verilen elektronik soğutucular yapılabilmektedir. Şematik bir gösterimi Şekil 2.2'de verilmiştir. Peltier etkisi için iletken ya da yarı-iletken kullanılabilir ancak yarı-iletkenlerin iletkenlere göre daha güçlü etki gösterdiği gözlemlenmiştir. Peltier etkisi



Şekil 2.1. Seebeck etkisinin şematik gösterimi

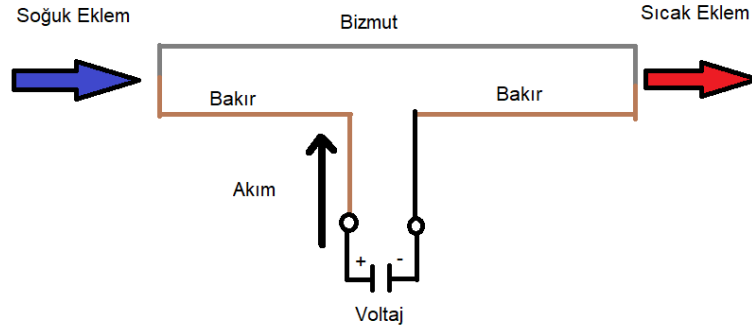
ile üretilen ısı şu ifade ile hesaplanabilir:

$$\dot{Q} = (\Pi_A - \Pi_B)I \quad (2.2)$$

Burada I devreden geçen akım, Π_A ve Π_B sırasıyla A ve B iletkenlerinin Peltier katsayılarıdır. A ve B malzemelerinin katsayıları farklı olduğu için ısı akışı bir süreksizliğe sebep olur. Bu da iki bağlantı noktası arasındaki sıcaklık farkının sebebidir. Peltier katsayısı, Seebeck katsayısının bir bakıma tersi olduğu için aşağıdaki ifade ile ilişkilendirilebilirler:

$$\Pi = TS \quad (2.3)$$

Bu ifade aslında çok işe yarar, çünkü ısı miktarını hassas biçimde ölçmek, sıcaklık farkını ölçmekten daha zordur. Peltier katsayısı nadiren ölçülür, Seebeck katsayısını ölçmek daha kolaydır.



Şekil 2.2. Peltier etkisinin şematik gösterimi

2.3. Thomson Etkisi

Seebeck ve Peltier etkisinden farklı olarak Thomson etkisi iki tane birbirine bağlanmış elektrot yerine homojen bir çubuktan oluşmaktadır. Bir dış akım ve sıcaklık farkı olduğunda, sıcaklık gradyanı ile orantılı olarak termal akım oluşur. Thomson etkisi ile birim hacimde üretilen ısı aşağıdaki ifade ile hesaplanabilir.

$$\dot{q} = KJ \cdot \nabla T. \quad (2.4)$$

Burada J akım yoğunluğu ve K ise Thomson katsayısıdır. Thomson katsayısı aşağıdaki ifade ile Seebeck katsayısına ilişkilendirilebilir:

$$K = T \frac{dS}{dT} \quad (2.5)$$

Eğer yüksek potansiyel sıcak uçta ve düşük potansiyel ise soğuk uçta olursa, üretilen ısı da akım gibi sıcak uçtan soğuk uca akar. Bu duruma pozitif Thomson etkisi denir. Bakır, çinko, gümüş gibi metaller pozitif Thomson etkisi gösterir. Ters olarak negatif Thomson etkisinde sıcak uçta düşük potansiyel ve soğuk uçta ise yüksek potansiyel olur. Akım soğuktan sıcak uca geçirildiğinde ısı üretimi olur ve akım sıcaktan soğuk uca akarken ise ısı emilimi gerçekleşir.

2.4. Verimlilik Ve ZT

Termoelektrik cihazların güç üretim verimliliği

$$\eta = \frac{\Delta T}{T} \left(\frac{\sqrt{ZT + 1} - 1}{\sqrt{ZT + 1} + 1 - \frac{\Delta T}{T}} \right) \quad (2.6)$$

ifadesi ile verilir. ZT ifadesi "başarım ölçütü" olarak bilinir ve

$$ZT = \left(\frac{S^2 \sigma}{\kappa} \right) T \quad (2.7)$$

olarak ifade edilir. Burada S Seebeck katsayısı, σ elektriksel iletkenlik, κ termal iletkenlik ve T ise sıcaklıktır. Kesirin üst kısmındaki $S^2 \sigma$ ifadesi "güç faktörü" olarak bilinir. Bir malzemenin termoelektrik uygulamasının olabilmesi için ZT değerinin ($ZT > 1$) olması gerekmektedir. Bu nedenle Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenliği yüksek ve termal iletkenliği düşük olan materyaller potansiyel termoelektrik malzeme adaydırlar. Yalıtkanlarda son derece düşük olan elektriksel iletkenlik yüzünden, metallerde ise düşük Seebeck katsayısı sebebiyle bu malzeme grupları düşük $S^2 \sigma$ değerine sahip olmaktadır. Yarıiletkenlerde ise katkılamamanın miktarı ile oynanarak uygun güç faktörü $S^2 \sigma$ değerleri elde edilebilmektedir.

Termal iletkenlik

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \quad (2.8)$$

olarak sırasıyla elektronik katkı (κ_e) ve örgü katkısı (κ_l) şeklinde ayrılmıştır. Yarıiletkenlerde termal iletkenliğe olan elektronik katkı, örgü katkısına göre oldukça azdır ($\kappa_e \ll \kappa_l$). Metallerde ise elektriksel iletkenlik ve termal iletkenlik oranı neredeyse sabit kalmaktadır. Bunun anlamı elektriksel iletkenlikteki artış kaçınılmaz bir şekilde termal iletkenlikte de artışa sebep olmaktadır. Bu durum Wiedemann-Franz yasası ile verilir: $\kappa_e = LT \sigma$. L burada Lorentz sayısı olarak bilinir.

Yarıiletkenlerde $S^2 \sigma$ değeri optimize edilirken yük taşıyıcılarının oranı arttırılırsa termal iletkenliğe olan elektronik katkı (κ_e) da istenmeyen bir şekilde artmaktadır. Bu yüzden termal iletkenliğe olan örgü katkısının (κ_l) düşük olması yeni aday termoelektrik malzemeler için en önemli özelliklerden biridir. Deneysel çalışmalara yol göstermek açısından malzemelerin κ_l değerlerinin ve fonon taşınım mekanizmalarının kuramsal olarak belirlenmesi önemlidir.

3. KURAMSAL ALTYAPI

3.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK)

Yoğunluk fonksiyonel kuramı (YFK) katıhal fiziği ve malzeme biliminde yoğun olarak kullanılan ve günümüzdeki deneylerle olumlu sonuçlar elde edilen kuantum mekaniksel bir yöntemdir. Yoğunluk fonksiyonel kuramı atomların, moleküllerin ve katıların birçok özelliğini elektronik yapısından hesaplayan başarılı bir yöntemdir. Özellikle teknolojinin gelişmesiyle bazı hesaplamaların yapılabilmesinde güçlü bilgisayarlar ve gelişmiş yazılımlar kullanılmaktadır.

Kuantum mekanik dalga fonksiyonu belirli bir sistemin özelliği hakkındaki bilgiyi kapsamaktadır. Sistemin dalga fonksiyonu ve taban enerji durumları Schrödinger denklemi ile belirlenebilir. Ancak çok parçacıklı karmaşık sistemlerde Schrödinger denklemini çözmek parçacık sayısı arttıkça zorlaşmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel kuramı yöntemleri Schrödinger denklemine yakın bir çözüm elde edebilmek için karşımıza çıkan ve hesaplamalarda yüksek başarı ile sonuçlanan bir metottur. Yoğunluk fonksiyonel kuramı Hohenberg ve Kohn(1964)[12] ve Kohn ve Sham(1965)[13] tarafından geliştirilmiştir. Yoğunluk fonksiyonel kuramında sistemin enerjisini hesaplarken temel değişken olarak çok parçacıklı dalga fonksiyonunu almanın problemi çözümede zorlaşacağı kabul edilmiştir. YFK metodunda çok parçacıklı dalga fonksiyonu yerine tek parçacık yoğunluğu kullanılmaktadır. 1927 yılında Thomas-Fermi Kuramı ile devam eden süreç 1964 yılında Hohenberg-Kohn teoremleri ve ardından 1965 yılında Kohn-Sham metodu ile devam ederek Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı, günümüzde en çok kullanılan hesaplama yöntemlerindedir. Bu yaklaşımın önemli özelliklerinden biri deneysel verilere bağlı kalmaksızın ab initio (en baştan) hesaplama yapılabilmesidir. Kohn-Sham yoğunluk fonksiyonel teorisinin yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) veya genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) içinde elektron sistemlerinin kuantum mekaniksel taban durumlarının tam çözümlerine temel olan ilke (first-principle) ile malzemelerin elektronik yapısını hesaplamada kullanılan yaklaşımlardır.

Bir atom, molekül ya da katının elektronik yapısını bulmak için çok-parçacıklı Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Elektronların atom çekirdeklerine göre çok daha hızlı olduğu bilindiğinden, ilk yaklaşım olarak atom çekirdeklerinin hareketi ile elektronların hareketini birbirinden ayıran Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılabilir.

N elektrondan oluşan ve bir dış potansiyel ($V_{\text{dış}}$) altında bulunan bir sistemin Schrödinger denklemi Φ çok parçacık dalga fonksiyonu olmak üzere

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{dış}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \right] \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada atomik birimler kullanılmış olup $\hbar = e = m_e = 1$ alınmıştır. $-\frac{1}{2} \nabla^2$ ifadesi elektronların kinetik enerjisini ve $\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$, r_i ve r_j konumlarında bulunan iki elektron arasındaki Coulomb etkileşmesidir. Schrödinger denkleminin pratik olarak çözülmesi çok küçük bir iki sistem dışında günümüz bilgisayar gücünün çok ötesindedir.

Yoğunluk fonksiyonel kuramı temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn[12] tarafından atılmıştır. Hohenberg-Kohn teoremi olarak bilinen teoremden etkileşen elektronlardan oluşan bir sistemin taban durum elektron yoğunluğu $n(\mathbf{r})$, elektronların hareket ettiği dış potansiyel $v(\mathbf{r})$ 'yi ve dolayısıyla sistemin Hamiltonyen ve tüm fiziksel özelliklerini benzersiz bir şekilde belirler. Aynı zamanda yine bir dış potansiyel altındaki çoklu elektron sisteminde toplam enerjinin benzersiz bir fonksiyoneli olduğunu da gösterdiler:

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

Burada $F[n(\mathbf{r})]$ fonksiyoneli evrenseldir ve tüm sistemler için aynıdır:

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + E_{\text{etk}}[n(\mathbf{r})] \quad (3.3)$$

Burada $T[n(\mathbf{r})]$ kinetik enerji ve $E_{\text{etk}}[n(\mathbf{r})]$ ise parçacıkların etkileşme enerjisidir. Toplam enerji fonksiyoneli $E[n(\mathbf{r})]$ için en düşük değer sistemin gerçek taban durumu yük yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$ kullanıldığında olur. Bu taban durum yoğunluğu dışındaki tüm $n(\mathbf{r})$ yük yoğunluklarında enerji daha yüksektir. Bu yüzden $n(\mathbf{r})$ yoğunluğundaki değişimlere göre sistemin toplam enerji fonksiyoneli $E[n(\mathbf{r})]$ 'yi minimize ederek, gerçek taban durum yoğunluğu ve enerjisi bulunabilir.

Kohn ve Sham[13] 1965 yılında YFK hesaplarını gerçekleştirebilmek için bir ifade önerdiler:

$$E^{KS}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r}V_{dış}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

Burada $T_s[n(\mathbf{r})]$ etkileşmeyen bir sistemin kinetik enerjisi, $E_H[n(\mathbf{r})]$ Hartree enerjisi olarak da bilinen elektronlar arasındaki elektrostatik etkileşme enerjisi ve $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ da değiştokuş-korelasyon enerjisidir. $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ ifadesi etkileşen sistem ile etkileşmeyen sistemin kinetik enerjilerinin farkını ve elektron-elektron etkileşmelerinin klasik-olmayan kısımlarını içerir.

Bir dış potansiyel altında bulunan ve N elektrondan oluşan etkileşen sistemi, bir etkin potansiyel altındaki N elektronlu etkileşmeyen sistem ile değiştirerek elektron yoğunluğu hesaplanır:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

denklemlerine Kohn-Sham denklemleri ve $\phi_i(\mathbf{r})$ ifadesine de Kohn-Sham dalga fonksiyonları denir. Burada etkin potansiyel $V_{eff}(\mathbf{r})$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{dış}(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

şeklinindedir. $V_H(\mathbf{r})$ ve $V_{xc}(\mathbf{r})$ ifadeleri sırasıyla Hartree ve değiştokuş-korelasyon enerjilerinin fonksiyonel türevleridirler. Kohn-Sham dalga fonksiyonları kullanarak etkileşen sistemin elektron yoğunluğu hesaplanabilir:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.7)$$

Kohn-Sham denklemlerindeki etkin potansiyel elektron yoğunluğuna bağlı olduğu için, ve elektron yoğunlukları da etkin potansiyel kullanılarak hesaplandığı için, Kohn-Sham denklemleri iteratif öz-tutarlı bir döngüde çözümlenmelidir.

3.2. Elektronlar İçin Boltzmann Taşınım Denklemleri

Elektronik taşınım katsayıları malzemelerin elektronik yapısındaki bant enerjilerinden hesaplanabilir. Yöntemlerden bir tanesi de gevşeme zamanı yaklaşımı altında yarı-klasik Boltzmann taşınım kuramıdır[14]. Bu yöntem birçok termoelektrik

malzemeye başarılı biçimde uygulanmıştır[14], [15]. Bu yaklaşım altında $\Lambda^{(\alpha)}$ fonksiyonu[16]–[18] enerji durumları üzerinden

$$\Lambda^{(\alpha)} = \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - E_F)^\alpha \Sigma(\varepsilon) \quad (3.8)$$

olmak üzere, elektriksel iletkenlik:

$$\sigma = \Lambda^{(0)}, \quad (3.9)$$

Seebeck katsayısı:

$$S = -\frac{1}{eT} \left(\frac{\Lambda^{(1)}}{\Lambda^{(0)}} \right) \quad (3.10)$$

ve elektronik termal iletkenlik:

$$\kappa_e = \frac{1}{e^2 T} \left(\Lambda^{(2)} - \frac{[\Lambda^{(1)}]^2}{\Lambda^{(0)}} \right) \quad (3.11)$$

şeklinde tanımlanır. Burada e taşıyıcıların temel yükü, T sıcaklık, E_F Fermi seviyesi, f_0 Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ve $\Sigma(\varepsilon)$ ise taşınım dağılım fonksiyonudur. Taşınım dağılım fonksiyonu şu şekilde ifade edilir:

$$\Sigma(\varepsilon) = \frac{e^2}{N_{\mathbf{k}} \Omega} \sum_{i,\mathbf{k}} \mathbf{v}_{i,\mathbf{k}} \mathbf{v}_{i,\mathbf{k}} \tau_{i,\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(\mathbf{k})). \quad (3.12)$$

Burada i bant indisi, \mathbf{k} dalga vektörü, $N_{\mathbf{k}}$ Brillouin bölgesinde örneklenen \mathbf{k} noktası sayısı, Ω birim hücrenin hacmi ve $\mathbf{v}_{i,\mathbf{k}}$ ise i bantındaki \mathbf{k} vektörüne sahip taşıyıcıların grup hızıdır. Grup hızı $\mathbf{v}_{i,\mathbf{k}}$ \mathbf{k} uzayında aşağıdaki ifade ile elde edilir:

$$\mathbf{v}_{i,\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_i(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (3.13)$$

Gevşeme zamanı ifadesi $\tau_{i,\mathbf{k}}$, tüm i ve tüm \mathbf{k} 'lar için sabit (τ) kabul ederek (sabit gevşeme zamanı yaklaşımı) gevşeme zamanına bağlı elektriksel iletkenlik (σ/τ) ve elektronik termal iletkenlik (κ_e/τ) katsayıları elde edilebilir. Eşitlik 3.10 ve Eşitlik 3.12'den de görüleceği üzere sabit gevşeme zamanı yaklaşımı altında (τ) Seebeck katsayısı (S) gevşeme zamanından bağımsız hale gelmektedir.

3.3. Fononlar İçin Boltzmann Taşınım Denklemleri

Makroskopik olarak termal iletkenlik, ısı akısı Q ile uygulanan sıcaklık gradyanının ∇T oranı olarak verilir ve bu Fourier yasası olarak bilinir:

$$Q_\alpha = - \sum_{\beta} \kappa_{\alpha\beta} \nabla T_\beta. \quad (3.14)$$

Burada $\kappa_{\alpha\beta}$ thermal iletkenlik tensörü olup α ve β koordinatları temsil etmektedir.

Termal iletkenliğin mikroskopik tanımı Boltzmann taşınım denkleminin bir çözümünü gerektirmektedir[19]. Bu denklemden fononların dağılım fonksiyonu (n), sıcaklık gradyanı olmadığında $n_0(\omega_\lambda)$ Bose-Einstein istatistiğine uymaktadır. Burada ω açısal frekanstır ve λ da fonon kollarının indisini ve bir dalga vektörünü temsil etmektedir. Fonon dağılım fonksiyonunu denge durumundan çıkarmak için sıcaklık gradyanına bağlı olan "difüzyon" ve izin verilen "saçılma" süreçleri gerçekleşmelidir. Durağan durumda dağılımın değişimi olmamalıdır:

$$\left. \frac{dn_\lambda}{dt} \right|_{\text{difüzyon}} + \left. \frac{dn_\lambda}{dt} \right|_{\text{saçılma}} = 0. \quad (3.15)$$

Burada

$$\left. \frac{dn_\lambda}{dt} \right|_{\text{difüzyon}} = -\nabla T \cdot \mathbf{v}_\lambda \frac{dn_\lambda}{dT} \quad (3.16)$$

şeklinde ve \mathbf{v}_λ da λ fonon modunun grup hızı olarak verilir.

Denklemin 3.15'deki ikinci terim saçılma terimi olarak adlandırılır ve çalışılan malzemeye göre özel saçılma süreçlerine bağlıdır. Örneğin tek-kristal yapılarda, fononlar çoğunlukla fonon-fonon etkileşimleri sonucunda saçılırlar. Ayrıca izotop gibi safsızlıklar ile de saçılmalar gerçekleşir. Düşük boyutlu yapılar, nano-teller ve nano-şeritlerde de boyuta, diğer kusurlara ve safsızlıklara bağlı saçılmalar bulunmaktadır. Eğer saçılma terimi

$$\left. \frac{dn_\lambda}{dt} \right|_{\text{saçılma}} = - \frac{n_\lambda - n_\lambda^0}{\tau_\lambda} \quad (3.17)$$

şeklinde yazılırsa n_λ için basit bir çözüm elde etmiş oluruz. Burada τ_λ gevşeme zamanı, her saçılma mekanizması için belli yaklaşıklıklarla ele alınır. Bu yaklaşıma "gevşeme(relaxation) zamanı yaklaşımı" adı verilir. Bu yaklaşım akustik modların baskın olduğu durumlarda başarılı olmakla birlikte normal süreçlerin baskın olduğu durumlarda yeterli olmamaktadır[20]–[22].

Fonon taşınım özelliklerinin daha gerçekçi olarak incelenebilmesi için Boltzmann taşınım denkleminin tam bir çözümü gerekmektedir. ∇T 'nin normu birçok durumda yeterince küçük olduğu için n_λ ifadesi ∇T 'ye göre birinci dereceden açılabilir:

$$n_\lambda = n_0(\omega_\lambda) - \mathbf{F}_\lambda \cdot \nabla T \frac{dn_0}{dT}. \quad (3.18)$$

Burada ∇T 'ye doğrusal(lineer) bir bağıllık vardır. \mathbf{F}_λ ise şu şekilde verilir:

$$\mathbf{F}_\lambda = \tau_\lambda^0 (\mathbf{v}_\lambda + \mathbf{\Delta}_\lambda). \quad (3.19)$$

Bu ifadede saçılma kaynakları olarak sadece izin verilen iki- ve üç-fonon süreçleri bulunmaktadır ve doğrusallaştırılmış(lineerize edilmiş) Boltzmann taşınım denklemini olarak bilinir. Burada yine τ_λ^0 mod λ 'nın gevşeme zamanı ve $\mathbf{\Delta}_\lambda$ ise ω_λ açısız frekansına ve \mathbf{F}_λ 'ya bağlı bir ifadedir. (Detaylar Ref. [22]'da bulunmaktadır.) Denklem 3.19'nin her iki tarafı da \mathbf{F}_λ 'ya bağlı olduğundan denklem yinelemeli(iteratif) olarak çözümlenmelidir[23].

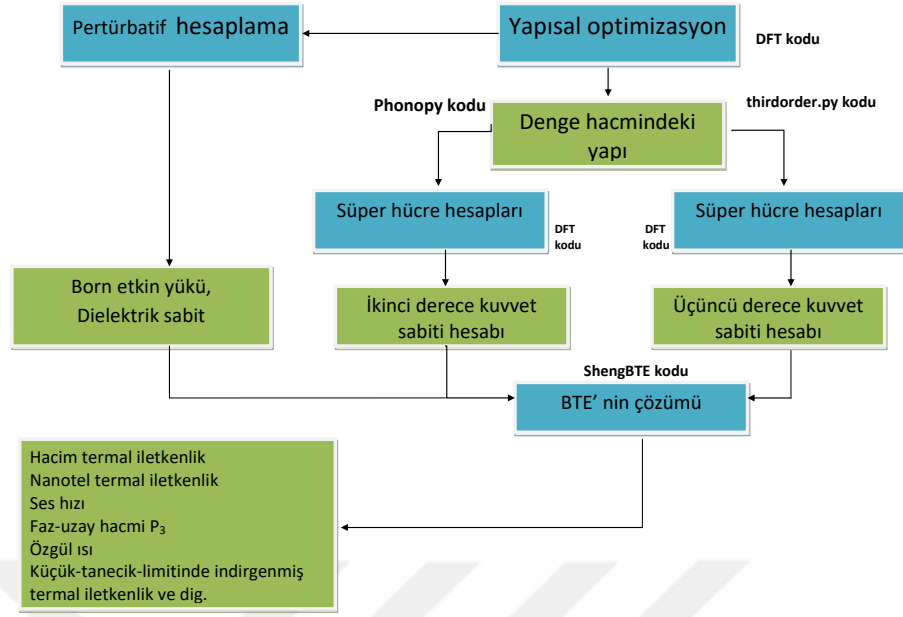
Son olarak örgü termal iletkenlik (κ_T), \mathbf{F}_λ 'nin elde edilmesinden sonra şu şekilde yazılabilir:

$$\kappa_T^{\alpha\beta} = \frac{1}{k_B T^2 V N} \sum_\lambda n_0(n_0 + 1) (\hbar \omega_\lambda)^2 \mathbf{v}_\lambda \mathbf{F}_\lambda. \quad (3.20)$$

Burada V birim hücrenin hacmi, k_B Boltzmann sabiti ve N Brillouin bölgesinde kullanılan \mathbf{k} -noktası sayısıdır.

Boltzmann taşınım denklemini çözmek ve fonon termal iletkenliği elde etmek için fonon frekansları, grup hızları ve saçılma oranları gibi niceliklerin elde edilmesi için ikinci ve üçüncü dereceden atomlararası kuvvet sabitlerinin hesaplanması gerekmektedir.

İkinci derece kuvvet sabitleri, yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK) temelinde, son yıllarda birçok sistem için başarılı şekilde hesaplanabilmektedir. İkinci dereceden



Şekil 3.1. ShengBTE kodu için iş-akış diyagramı

kuvvet sabitleri doğrudan-yöntem (süperhücre)[24] ya da yoğunluk fonksiyoneli tedirginme kuramı (YFTK)[25] ile hesaplanabilmektedir.

Üçüncü dereceden kuvvet sabitleri ise fonon taşınım hesaplamalarının en çok zaman alan kısmıdır ve işlem gücü yüksek çok sayıda bilgisayardan oluşan bir sistem gerektirmektedir. Yine üçüncü dereceden kuvvet sabitleri doğrudan-yöntem[22] ya da yoğunluk fonksiyoneli tedirginme kuramı (YFTK) çerçevesinde "2n+1" teoremi [26]–[28] ile hesaplanabilmektedir.

Örgü termal iletkenlik ve ilgili diğer özellikleri hesaplayabilmek için literatürde yayınlanmış açık-kaynak bilgisayar kodları bulunmaktadır. ShengBTE[22] ve phono3py[29] kodları süper-hücre yöntemlerini kullanmakta olup Quantum Espresso program suiti[30] içinde yer alan D3Q[20], [31], [32] kodu ise "2n+1" yöntemi ile çalışmaktadır. Ayrıca Boltzmann taşınım denklemini çözen bu kodlar, ikinci ve üçüncü dereceden kuvvet sabitlerini literatürde farklı yöntemlerle hesap yapan diğer YFK tabanlı kodlardan da alabilmektedirler.

Bu çalışma için kullandığımız ShengBTE kodunun iş-akış diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir. (Burada ikinci dereceden kuvvet sabitleri PHONOPY kodu[33] ile elde edilmektedir.)

4. HESAPLAMA DETAYLARI

Hesaplamalar yoğunluk fonksiyonel kuramını[12], [13] temel alan Vienna Atomistic Simulation Package (VASP)[34] kodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tek-parçaçık Kohn-Sham denklemlerindeki dalga fonksiyonlarını temsil etmek için düzlem dalga taban fonksiyonları kullanılmış olup atomlar ile elektronların etkileşimleri PAW tipi sanal-potansiyellerle[35] tarif edilmiştir. Değiş-tokuş ve korelasyon etkileşimleri için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı temelinde Perdew-Burke-Ernzerhof[36] parametrizasyonu kullanılmıştır.

Düzlem dalgalar için 400 eV'luk bir enerji kesilim değeri yakınsamış olarak bulunmuş ve öz tutarlı alan hesapları için 10^{-7} eV bir yakınsama değeri alınmıştır. Toplam enerji ve geometrik optimizasyon hesaplamalarında $6 \times 6 \times 3$ 'lük bir ızgara kullanılmış olup takip eden elektronik durum yoğunluğu ve termoelektrik katsayıların hesaplanmasında daha yoğun $12 \times 12 \times 6$ 'lık bir ızgara kullanılmıştır.

İkinci dereceden kuvvet sabitlerinin hesabında $2 \times 2 \times 2$ 'lik süper-hücreler oluşturulmuş olup bu süper hücrelerde $3 \times 3 \times 2$ 'lik k-noktası ızgarası kullanılmıştır. Üçüncü derece kuvvet sabitlerinde ise $3 \times 3 \times 2$ 'lik süper-hücreler oluşturulmuş olup bu süper hücrelerde $1 \times 1 \times 1$ 'lik tek Γ k-noktası kullanılmıştır.

Seebeck katsayısı, gevşeme zamanına bağlı elektriksel iletkenlik ve elektronik termal iletkenlik elektron Boltzmann taşınım denklemini çözülmesi ile elde edilmiştir. Bu hesaplamalar BoltzTRaP2[14] kodu ile gerçekleştirilmiştir.

Fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunlukları sonlu farklar yöntemi ile PHONOPY kodu[33] yardımıyla hesaplanmıştır. Üçüncü dereceden kuvvet sabitleri yine sonlu farklar yöntemi kullanan thirddorder.py betiği[22] ile hesaplanmış olup termal taşınım özellikleri doğrusallaştırılmış Fonon Boltzmann taşınım denklemlerinin çözümünü yapan ShengBTE[22] kodu ile elde edilmiştir. Hesaplamalarda etkileşmeler dördüncü komşuluklara kadar alınmıştır. ShengBTE hesaplamalarında q-ızgarası yakınsamalarında önce $12 \times 12 \times 12$ 'lık ızgarada scalebroad parametresi 1.0 ve 0.1

için hesaplar yapılmış, iki hesap arasındaki farkın az çıkması üzerine nihai hesaplar $\text{scalebroad}=0.1$ değeri ile $16 \times 16 \times 16$ 'lık ızgarada gerçekleştirilmiştir.

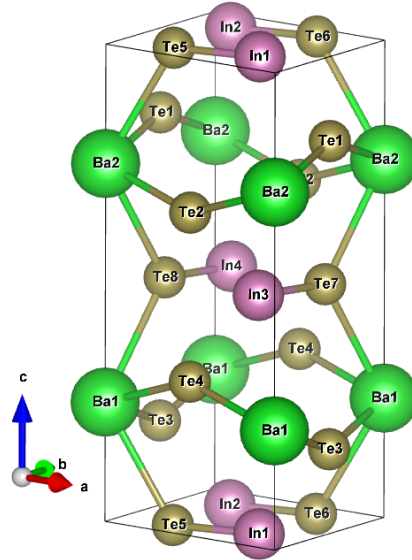


5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Kristal Yapı

BaIn₂Te₄ bileşiği $D_{2h}^{20} - Cccm$ uzay grubunda kristallenmekte olup ortorombik örgü yapısındadır[10]. İlkel hücresinde, formüle göre 2 katlı olduğu için 14 atom bulunmaktadır. Bu atomların iki tanesi baryum, iki tanesi indiyum ve 4 tanesi ise tellürdür. İlkel hücrenin şematik gösterimi Şekil 5.1’de verilmiştir. Taban merkezli ortorombik örgünün birim vektörleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. BaIn₂Te₄ malzemesinin indirgenmiş koordinatlardaki taban vektörleri ve kartezyen koordinatlardaki taban vektörleri sırasıyla Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3’de verilmiştir[37].

5.2. Yapısal Özellikler



Şekil 5.1. Ortorombik BaIn₂Te₄ bileşiğinin şematik gösterimi

Çizelge 5.1. Taban Merkezli Ortorombik Yapının Birim Hücre Vektörleri
(a , b ve c örgü sabitleridir.)

Vektör	\hat{x}	\hat{y}	\hat{z}
\vec{a}_1	$a/2$	$-b/2$	0
\vec{a}_2	$a/2$	$b/2$	0
\vec{a}_3	0	0	c

Çizelge 5.2. Taban Vektörleri (İndirgenmiş Koordinatlar)

Atom	Vektör	\vec{a}_1	\vec{a}_2	\vec{a}_3
Ba	\vec{r}_1	0	0	1/4
Ba	\vec{r}_2	0	0	3/4
In	\vec{r}_3	$-x_3 + y_3$	$-x_3 - y_3$	0
In	\vec{r}_4	$-x_3 - y_3$	$-x_3 + y_3$	0
In	\vec{r}_5	$x_3 + y_3$	$x_3 - y_3$	1/2
In	\vec{r}_6	$x_4 - y_3$	$x_4 - y_4$	1/2
Te	\vec{r}_7	0	1/2	z_2
Te	\vec{r}_8	1/2	0	$1/2 - z_2$
Te	\vec{r}_9	0	1/2	$-z_2$
Te	\vec{r}_{10}	1/2	0	$1/2 + z_2$
Te	\vec{r}_{11}	$x_3 + y_3$	$x_3 + y_3$	0
Te	\vec{r}_{12}	$-x_4 + y_4$	$-x_4 - y_4$	1/2
Te	\vec{r}_{13}	$-x_4 - y_4$	$-x_4 + y_4$	1/2
Te	\vec{r}_{14}	$x_4 + y_4$	$x_4 - y_4$	1/2

Çizelge 5.3. Taban Vektörleri (Kartezyen Koordinatlar)

Atom	Vektör	\hat{x}	\hat{y}	\hat{z}
Ba	\vec{r}_1	0	0	$c/4$
Ba	\vec{r}_2	0	0	$3c/4$
In	\vec{r}_3	x_3a	y_3b	0
In	\vec{r}_4	$-x_3a$	$-y_3b$	0
In	\vec{r}_5	$-x_3a$	y_3b	$c/2$
In	\vec{r}_6	x_3a	$-y_3b$	$c/2$
Te	\vec{r}_7	x_4a	y_4b	0
Te	\vec{r}_8	$a/4$	$b/4$	z_2c
Te	\vec{r}_9	$a/4$	$-b/4$	$1/2 - z_2c$
Te	\vec{r}_{10}	$a/4$	$b/4$	$-z_2c$
Te	\vec{r}_{11}	$a/4$	$3/4b$	$1/2 + z_2c$
Te	\vec{r}_{12}	$-x_4a$	$-y_4b$	0
Te	\vec{r}_{13}	$-x_4$	y_4	$c/2$
Te	\vec{r}_{14}	x_4	$-y_4$	$c/2$

5.2.1. Örgü Parametreleri ve İç Parametreler

Çizelge 5.4'te geometrik optimizasyon sonucu elde ettiğimiz denge örgü parametreleri, iç parametreler, hacim modülü ve hacim modülünün basınç bağımlılığı varolan deneysel sonuçlarla birlikte verilmiştir. Çizelgeye baktığımızda kuramsal olarak hesapladığımız örgü parametreleri deneysel ölçümlerden daha yüksek çıkmış olup bu sonuç GGY'nin bilinen davranışını içermektedir. Hesaplanan denge örgü

Çizelge 5.4. Örgü Parametreleri ve İç Parametreler

Parametre	Bu Çalışma	Deney (Ref.[10])
a (Å)	7,2598	7,1417
b (Å)	12,314	12,034
c (Å)	12,445	12,107
z_2	0,82288	0,82141
x_3	0,00196	0,00156
y_3	0,26370	0,26082
x_4	0,72792	0,73918
y_4	0,42687	0,42835

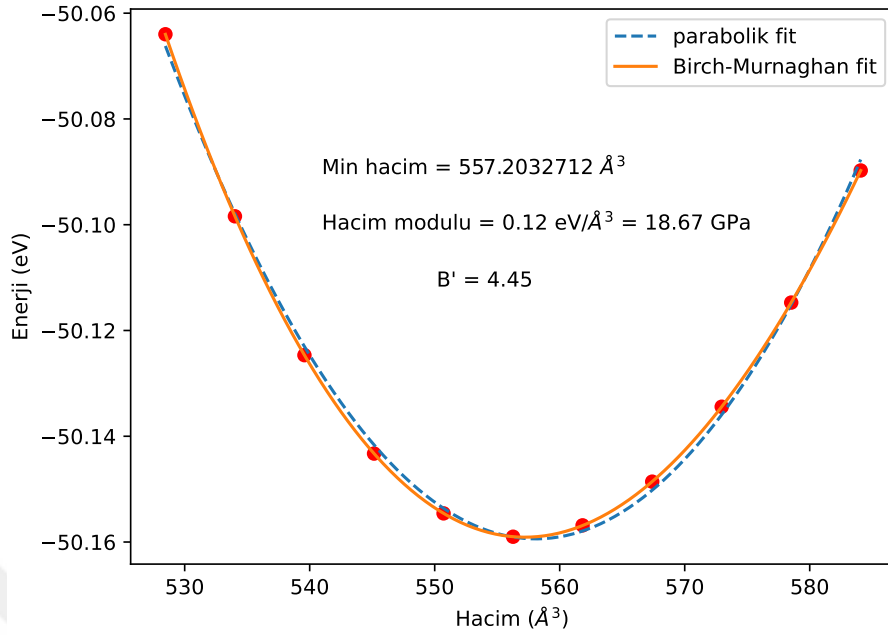
parametreleri deney göre a parametresi için %1.66, b parametresi için % 2.32 ve c parametresi için de %2.79'dur. deneysel olarak rapor edilen iç parametreler ile hesapladığımız değerler Çizelge 5.4'de de görüldüğü üzere son derece uyumludur.

5.2.2. Hacim Modülü ve Hacim Modülünün Basınç Bağımlılığı

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

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (5.1)$$

Burada B_0 hacim modülü, B'_0 hacim modülünün basınca bağımlılığı, V_0 denge hacmi, ve E_0 ise birim hücrenin bu denge hacmindeki toplam enerjisidir. Denklem 5.1 kullanarak elde ettiğimiz fit sonuçları Şekil 5.2'de sunulmuştur. Bildiğimiz kadarı ile BaIn_2Te_4 malzemesinin deneysel ya da kuramsal hacim modülü değeri bulunmamaktadır. Elde edilen $B = 18.67$ GPa değeri görece düşük bir değer olup, buna yakın değerler diğer bazı baryum içeren malzemelerde de görülmektedir[38], [39]. Hacim modülünün basınç bağımlılığı $B'_0 = 4.45$ olarak hesaplanmış olup kristallerin büyük çoğunluğunda bu değer tipik olarak bulunmaktadır.

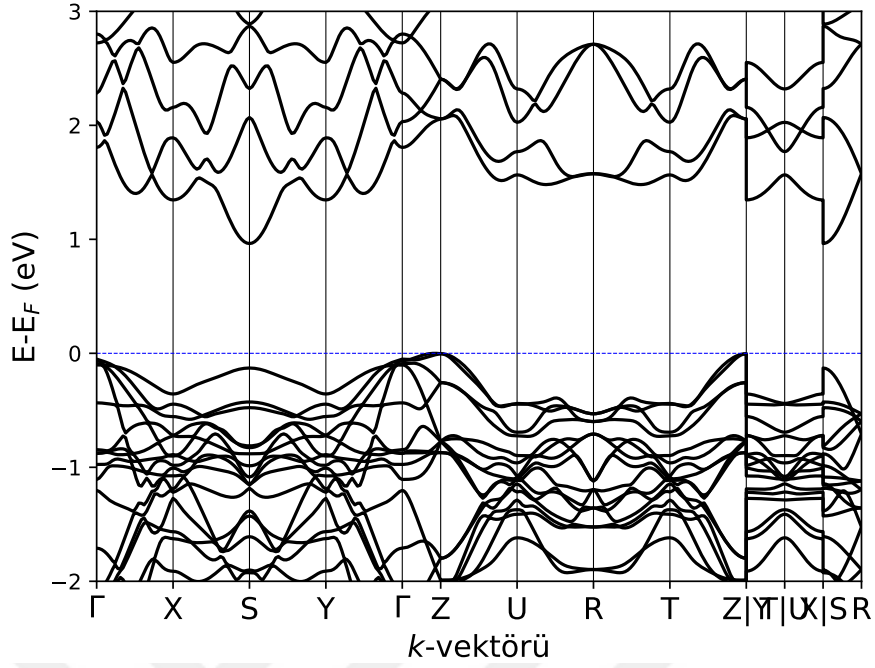


Şekil 5.2. Birch-Murnaghan denklemine fit edilmiş toplam enerjiye karşılık hacim grafiği parabolik fit ile beraber verilmiştir

5.3. Elektronik Özellikler

5.3.1. Elektronik Bant Yapısı

YFK-GGY çerçevesinde hesapladığımız elektronik bant yapısı Şekil 5.3'te verilmiştir. Burada enerji değerleri Fermi seviyesi 0 eV değerinde olacak şekilde kaydırılmıştır. Yarı iletkenlik gösteren BaIn₂Te₄ malzemesi şekilde de görüldüğü üzere doğrusal-olmayan bant aralığına sahiptir. Değerlik bandının en yüksek enerjiye sahip dolu durumdaki elektron seviyeleri, ortorombik örgünün Brillouin bölgesindeki Z yüksek-simetrlili noktasında yer almaktadır. İletim bandının en düşük enerjiye sahip boş elektron durumları ise yine ortorombik örgünün Brillouin bölgesindeki S yüksek-simetrlili noktasında bulunmaktadır. Mevcut durumda S – Z arasındaki doğrusal-olmayan bant aralığı 0.963 eV olarak elde edilmiştir. Ishiyak ve ark.[10] oda sıcaklığında yapmış olduğu optik emilim çalışmasında bant aralığını 1.63 eV olarak ve doğru-bant aralığı şeklinde öngörü olarak rapor etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada 0.83 eV olarak da doğrusal-olmayan bant aralığı öngörülmüş olmasına rağmen, elde

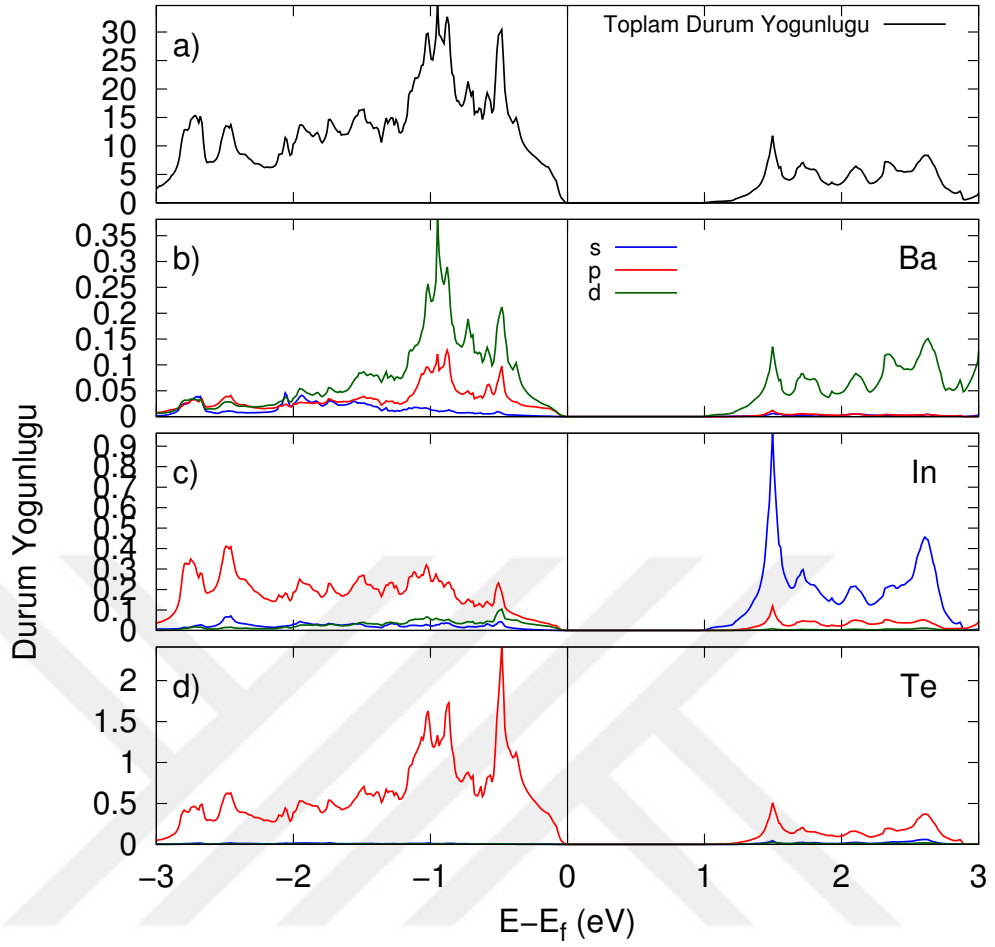


Şekil 5.3. BaIn_2Te_4 'nin YFK-GGY ile elde edilmiş elektronik bant yapısı

edilen değerler kullanılan spektrofotometrenin limitleri ile sınır kaldığı belirtilmiştir. Dolayısıyla, Brillouin bölgesi özel nokta bilgilerini de içermeyen deneysel değerler ile bizim hesaplarımızı karşılaştırma yapmak mümkün olamamaktadır. GGY'nin hemen hemen tüm malzemelerde bant aralığını gerçek deneyden daha düşük hesapladığı bilinmektedir. GW, DFT+U veya hibrit fonksiyonel yaklaşımları ile deneye daha yakın değerler elde edebilmek mümkündür.

5.3.2. Toplam ve Kısmi Durum Yoğunlukları

Ortorombik BaIn_2Te_4 malzemesinin toplam ve kısmi elektronik durum yoğunlukları Şekil 5.4'de verilmiştir. Fermi seviyesine yakın bölge (-1 eV ve civarı) incelendiğinde, Ba-4d, In-5p ve Te-5p elektronlarının bu seviyeleri katkıları en çok olduğu görülmektedir. Ayrıca Ba-5p elektronların da bu bölgede önemli katkısı bulunmaktadır. Toplam durum yoğunluğuna (Şekil 5.4a) Fermi seviyesinde (0 eV civarı) en önemli katkının Te-5p elektronlarından (Şekil 5.4d) geldiği görülmektedir. Toplam durum yoğunluğunun Fermi seviyesi civarında görülen eğimli bölge BaIn_2Te_4 malzemesinin p-tipi bir yarı iletken olarak da kullanılabileceğine işaret etmektedir.

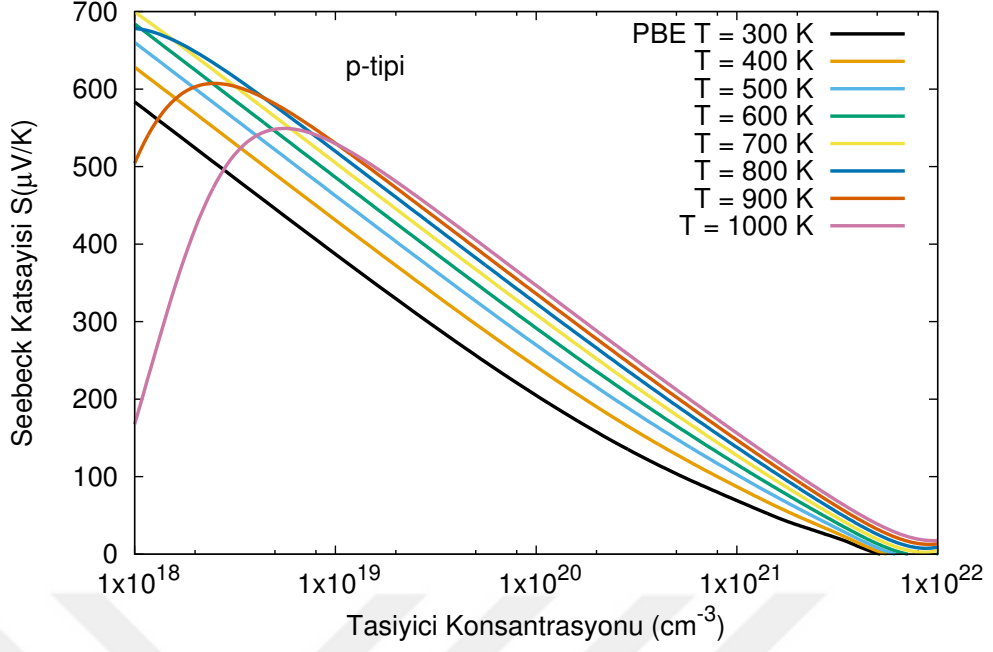


Şekil 5.4. BaIn_2Te_4 için YFK-GGY ile elde edilmiş (a) toplam durum yoğunluğu, (b) baryum atomu kısmi durum yoğunluğu, (c) indiyum atomu kısmi durum yoğunluğu ve (d) tellür atomu kısmi durum yoğunluğu

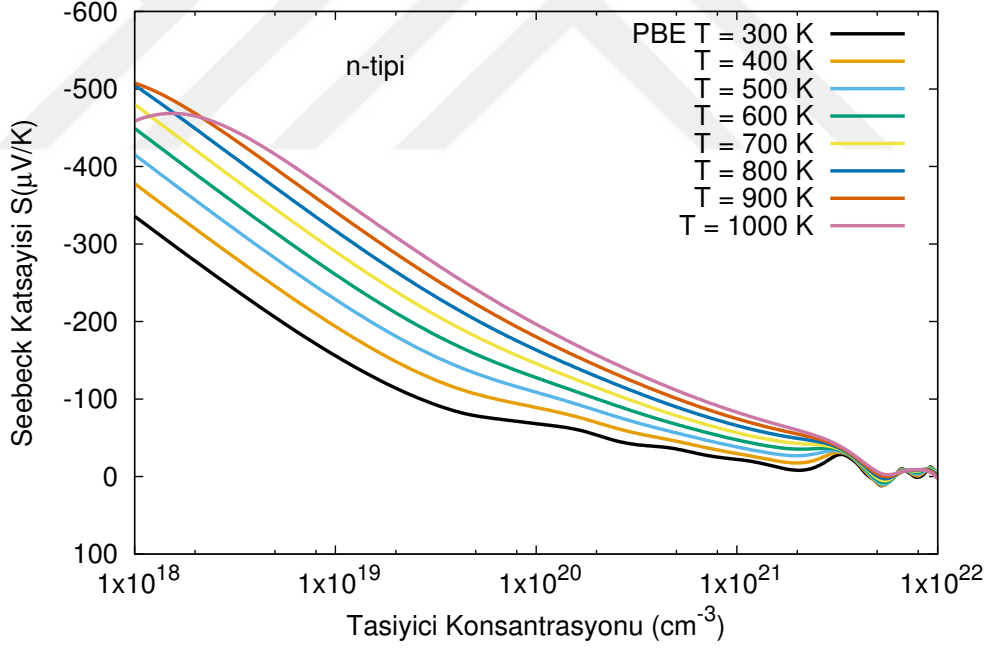
5.4. Termoelektrik Özellikler

5.4.1. Seebeck Katsayısı

Elektronlar için Boltzmann taşıma denkleminin çözülmesi ile elde edilen BaIn_2Te_4 malzemesine ait taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olan Seebeck katsayıları p-tipi için Şekil 5.5'de ve n-tipi için ise Şekil 5.6'da 300-1000K sıcaklıkları arasında verilmiştir. Her iki grafikte de düşük konsantrasyonlarda 800K ve yukarı sıcaklıklarda görülen düşüşler bipolar etkiyi göstermesine rağmen GGY bant aralığını gerçek değerden küçük olduğunu varsaydığımızda, bu bölgedeki Seebeck düşüşleri anlamsızdır. Her iki tipte de taşıyıcı konsantrasyon yoğunluğu arttıkça Seebeck katsayısı azalmaktadır. Sıcaklık artışlarında da Seebeck katsayısı artmakta olup,

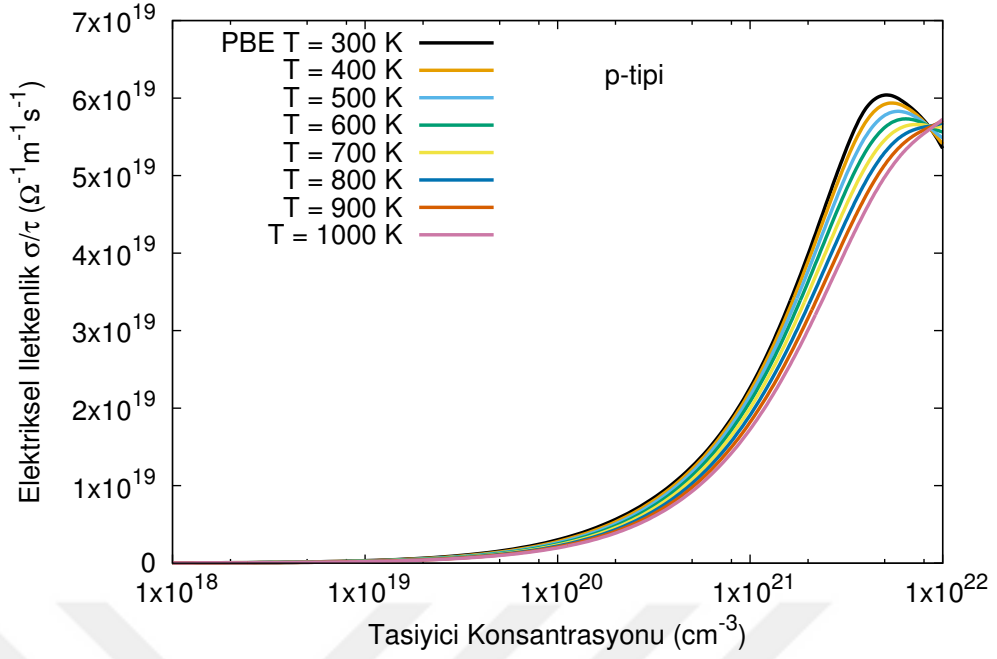


Şekil 5.5. Farklı sıcaklıklarda p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık Seebeck katsayıları



Şekil 5.6. Farklı sıcaklıklarda n-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık Seebeck katsayıları

artış miktarı yüksek sıcaklıklarda düşmektedir. Benzer taşıyıcı konsantrasyonları ve sıcaklıklar dikkate alındığında p-tipi Seebeck katsayılarının mutlak değeri, n-tipine göre 2-2,5 kata kadar daha büyük olduğu görülmektedir.



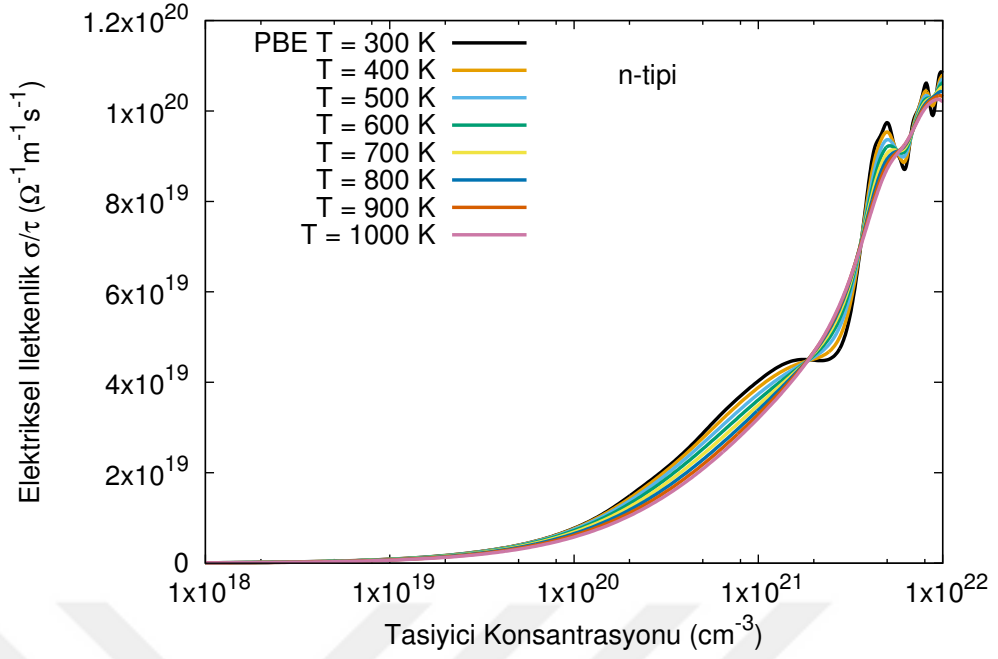
Şekil 5.7. Farklı sıcaklıklarda p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık gevşeme zamanına bağlı elektriksel iletkenlik

5.4.2. Elektriksel İletkenlik

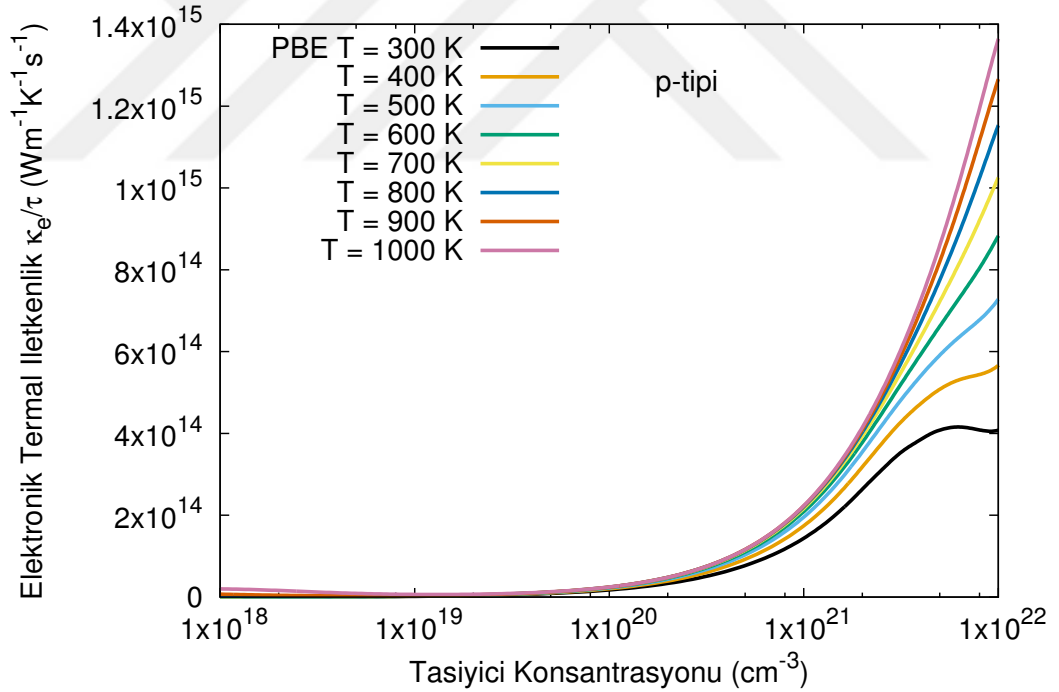
Sabit gevşeme zamanı yaklaşımı kullanarak hesapladığımız taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık elektriksel iletkenlik (σ/τ) p- ve n-tipi için sırasıyla Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de verilmiştir. Her iki tipe de taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak elektriksel iletkenlik artmaktadır. p-tipi için incelediğimizde yüksek konsantrasyonlarda sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenlik bir miktar azalmaktadır. Benzer taşıyıcı konsantrasyonları değerlerinde n-tipi için elektriksel iletkenlik p-tipine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

5.4.3. Elektronik Termal İletkenlik

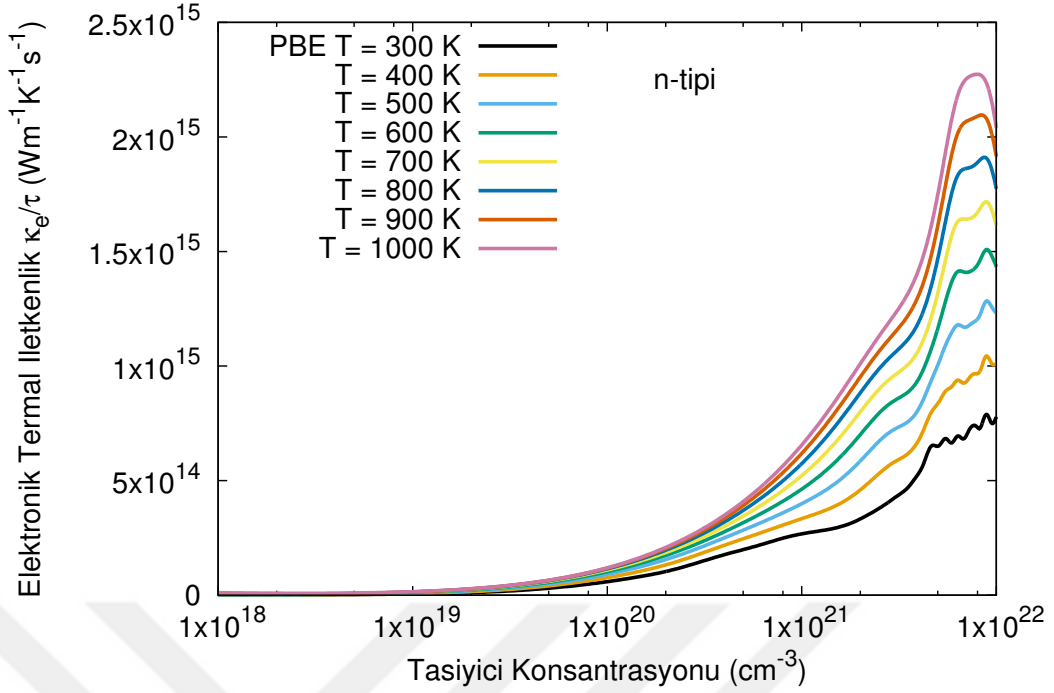
Şekil 5.9 ve Şekil 5.10’de sırasıyla p-tipi ve n-tipi için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık sabit gevşeme zamanına bağlı elektronik termal iletkenlikler verilmiştir. Her iki tip için de 1×10^{20} cm⁻³ taşıyıcı konsantrasyonları değerinden daha yüksek değerlerde ciddi termal iletkenlik artışı bulunmaktadır. Ayrıca sıcaklık arttıkça termal iletkenlik de artmaktadır.



Şekil 5.8. Farklı sıcaklıklarda n-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık gevşeme zamanına bağlı elektriksel iletkenlik



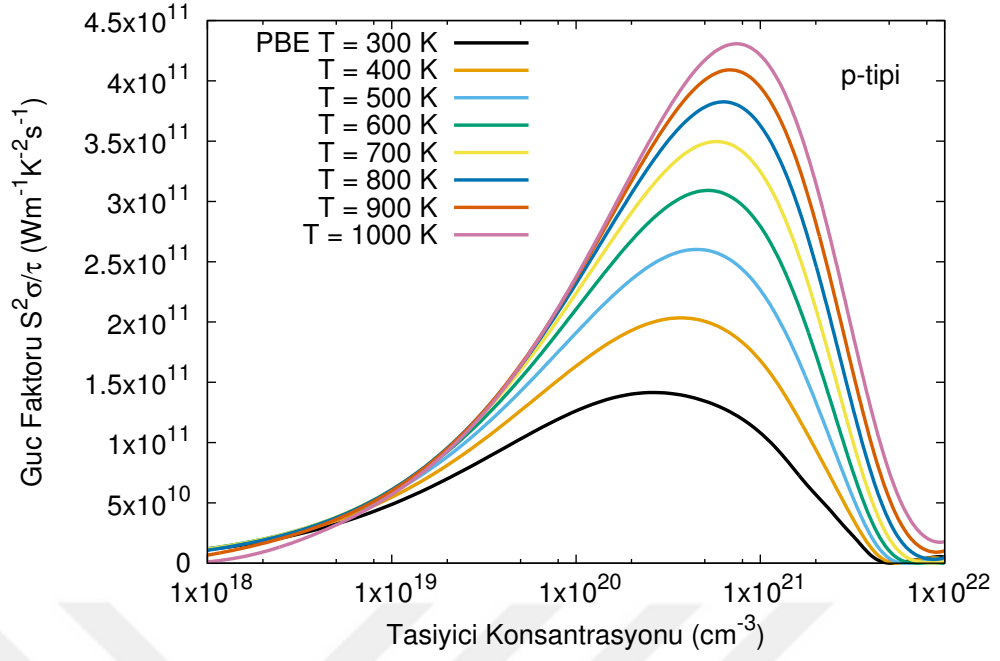
Şekil 5.9. Farklı sıcaklıklarda p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık gevşeme zamanına bağlı elektronik termal iletkenlik



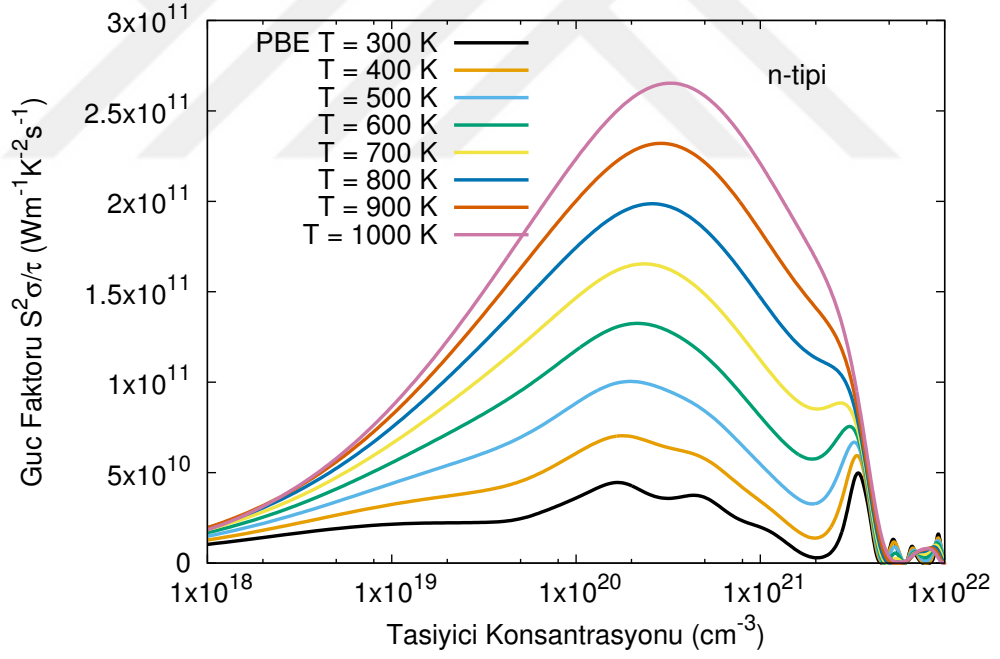
Şekil 5.10. Farklı sıcaklıklarda n-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık gevşeme zamanına bağlı elektronik termal iletkenlik

5.4.4. Güç Faktörü

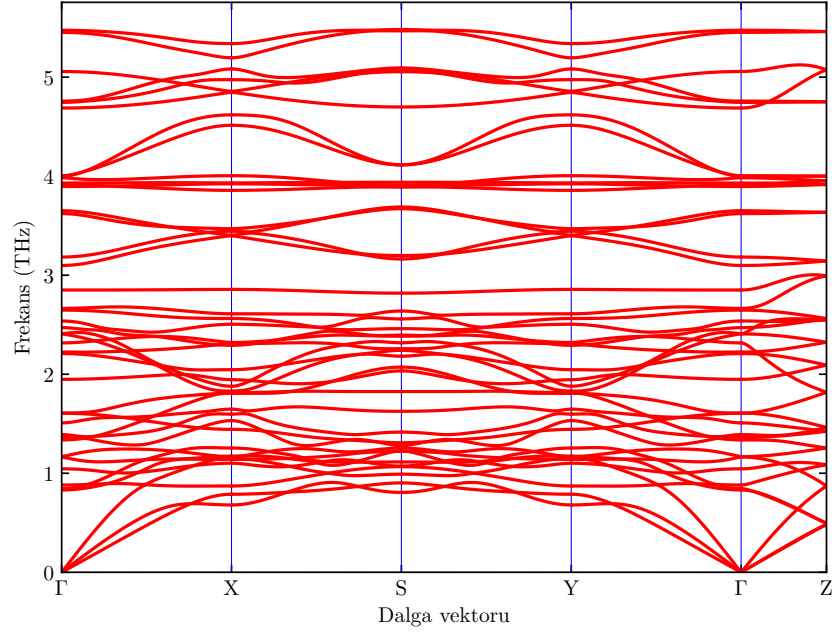
Sabit gevşeme zamanına bağlı taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık olarak elde edilen güç faktörü ($S^2\sigma/\tau$) p-tipi ve n-tipi için sırasıyla Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de verilmiştir. Güç faktörü, her iki tip katkılamada da düşük konsantrasyonlarda (10^{18} - 10^{19} civarı) elektriksel iletkenliğin az olması nedeniyle düşükken, konsantrasyon artışı ile birlikte 10^{20} - 10^{21} civarında bir artış gözlenmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise Seebeck katsayılarının düşmesi, güç faktöründe de dramatik düşüşlere sebep olmaktadır. Güç faktörü için en optimize katkılama değerleri p-tipi için 300 K’de $2,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ değerinden 1000K için $7,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ değerine doğru sistematik bir artış göstermektedir. Bu optimize değerler n-tipinde 300 K’de $1,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ değerinden 1000K için $3,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ değerine doğru gerçekleşmektedir. İki katkılama tipini karşılaştırdığımızda p-tipi için olan güç faktörü değerleri n-tipine göre yaklaşık %60 daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 5.11. Farklı sıcaklıklarda p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık gevşeme zamanına bağlı güç faktörü



Şekil 5.12. Farklı sıcaklıklarda n-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık gevşeme zamanına bağlı güç faktörü



Şekil 5.13. BaIn₂Te₄ için fonon dağılım eğrileri.

5.5. Fonon Özellikleri

Termal iletkenliğin daha iyi bir şekilde anlaşılabilmesi için fonon özelliklerinin detaylı bir analizine ihtiyaç vardır. Bu kısımda fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunlukları incelenecektir.

5.5.1. Fonon Dağılım Eğrileri

İkinci dereceden kuvvet sabitlerini kullanarak elde edilen dinamik matrisin çözümü ile hesaplanan fonon dağılım eğrileri Şekil 5.13'te verilmiştir. Ortorombik örgü için Brillouin bölgesi Γ -X-S-Y- Γ -Z özel simetri güzargahı seçilmiş olup, iyonik hareketler sebebiyle oluşan makroskopik elektrik alanların uzun erimli etkileşmelerinin sebep olduğu LO-TO ayrışması da hesaba katılmıştır.

BaIn₂Te₄ malzemesinin ilkel hücresinde 14 atom bulunduğu için her bir q -noktası için 42 tane fonon frekansı bulunmaktadır. Bu 42 frekanstan üç tanesi akustik mod, geri kalan 39 tanesi ise optik modtur. Ters uzayda belli bir güzargah boyunca elde

edilen frekanslar dağılım eğrilerini oluştururlar. Şekilde görüleceği üzere elde edilen dağılım eğrileri tüm güzergahlar boyunca pozitif olup, malzemenin dinamik olarak kararlı olduğunu bildirmektedir.

Akustik modların (özellikle üçüncü yüksek frekansa sahip LA modu) Γ noktasında uzaklaşıp diğer yüksek simetri noktalarına gittikçe optik modlarla aynı frekans değerlerine ulaşmaları bize saçılmalarının fazlaca olduğunu bildirmektedir. Optik modların çoğunluğunun dağılımları düz olmasına rağmen birçok frekans bölgesinde önemli eğriler göze çarpmaktadır. Bu yüksek eğriye sahip optik modların yüksek grup hızları olması, termal iletkenliğe optik modlardan da önemli katkılar geldiğinin işaretidir.

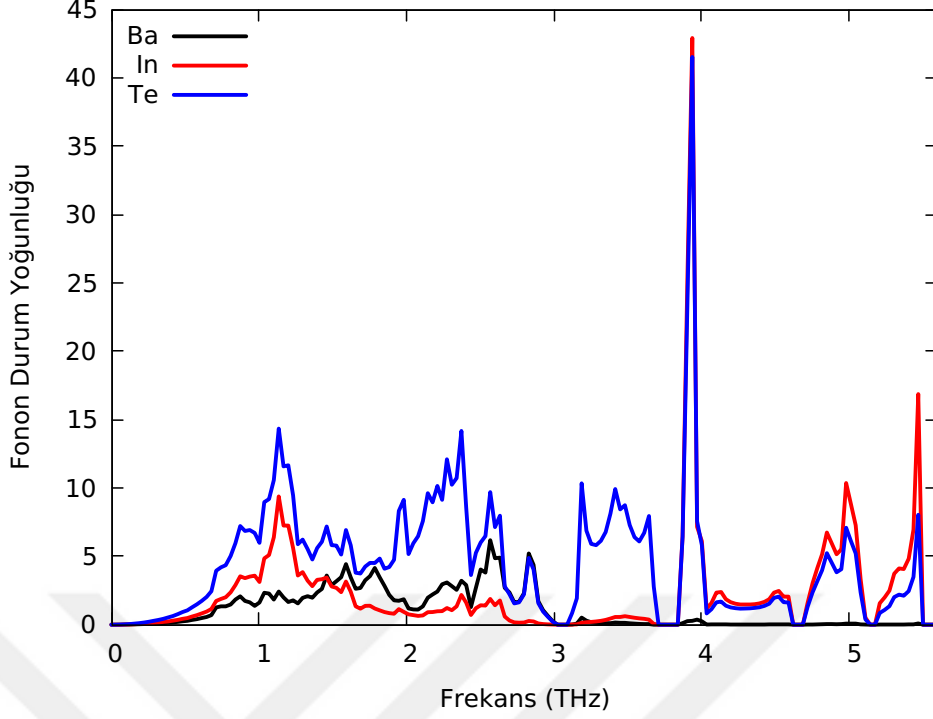
5.5.2. Fonon Durum Yoğunlukları

Fonon frekans bölgelerine atomlardan gelen katkıları incelemek için atomik kısmi fonon durum yoğunluklarını hesaplayıp Şekil 5.14'te sunduk. Şekilden de görüleceği üzere tellür atomları tüm frekans bölgelerinde katkı sağlamaktadır. BaIn_2Te_4 malzemesindeki en ağır atom olan baryum atomlarının katkısı sadece 0-3 THz bölgesinde olup indiyum atomlarının katkısı en çok 1-2 THz ve 4-6 THz frekans bölgeleri arasındadır. Ayrıca 4 THz civarı oluşan pik'te birbirine yakın atomik kütlelere sahip tellür ve indium atomlarından eşit miktarda katkı bulunmaktadır.

5.6. Termal Taşınım Özellikleri

5.6.1. Örgü Termal İletkenliği

Üçüncü dereceden kuvvet sabitlerinin elde edilmesi ve saçılım oranlarının ve dolayısıyla fonon gevşeme zamanlarının elde edilmesi ile Eşitlik 3.20 kullanılarak hesaplanan örgü termal iletkenliği Şekil 5.15'de sıcaklığa bağlı olarak x , y ve z yönlerinde deneysel ölçümlerle birlikte 300-1000K aralığında verilmiştir. Ayrıca üç yönün ortalaması da hesaplanmıştır. Şekilde de görüldüğü üzere örgü termal iletkenliği en yüksek x -yönünde olup 300K sıcaklıkta y ve z yönündeki termal iletkenlikten 1.7 kat daha büyük değere sahiptir. Şekil 5.15'de Ishtiyak ve ark.[10] tarafından



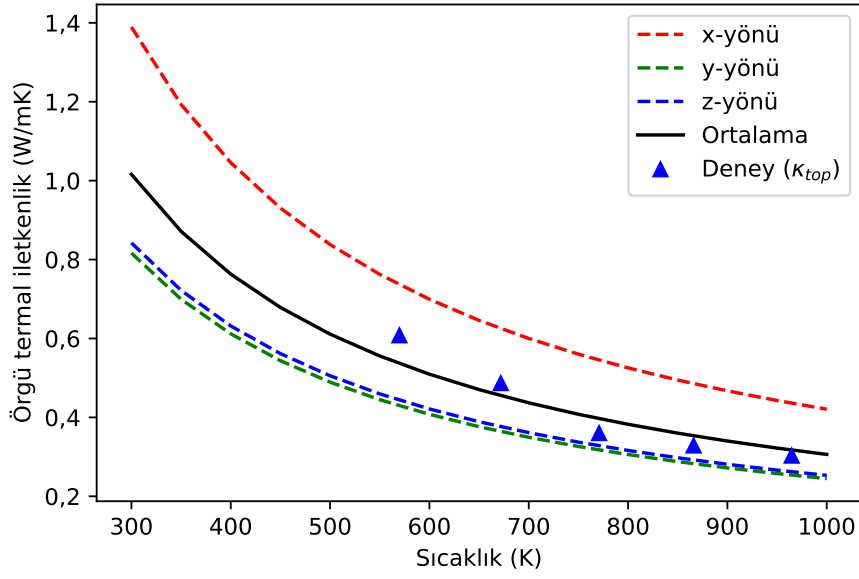
Şekil 5.14. BaIn₂Te₄ için toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları

rapor edilen toplam termal iletkenlik ($\kappa_{top} = \kappa_l + \kappa_e$) de gösterilmiştir. Elektronik iletkenlik bir çok (katkılanmamış) yarı-iletken malzemede örgü termal iletkenliğe göre ihmal edilebilecek kadar düşük olduğu göz önünde bulundurulursa, hesapladığımız κ_l değerlerini deney sonucuyla doğrudan karşılaştırabiliriz. Şekilden de görüleceği üzere deneysel değerler ile hesapladığımız ortalama örgü termal iletkenlik değerleri çok iyi şekilde uymaktadır.

5.6.2. Mod Grüneisen Parametreleri, Grup Hızları ve Anharmonik Saçılma Oranları

BaIn₂Te₄ malzemesinin sergilediği düşük termal iletkenlik davranışının altında yatan fiziksel mekanizmaları daha iyi anlamak için Şekil 5.16a,b ve c'de sırasıyla mod Grüneisen parametreleri, fonon grup hızları ve anharmonik saçılma oranları verilmiştir.

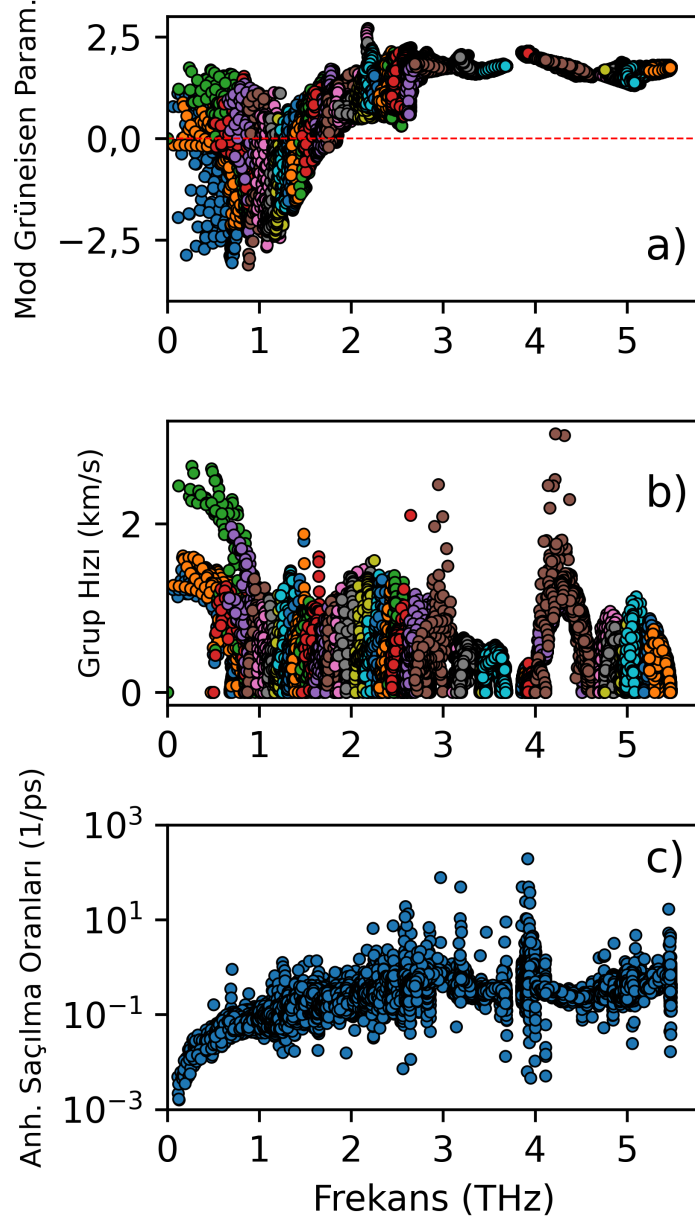
Mod Grüneisen parametreleri malzemenin anharmonik fonon-fonon saçılmalarının şiddetinin bir ölçüsü olup, BaIn₂Te₄ için frekansa karşılık olarak Şekil 5.16a'da çizdirilmiştir. Şekilden bir kısım akustik modların ve düşük frekanslı (< 2 THz) optik modların negatif Grüneisen parametresine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.15. Bu çalışmada hesaplanan x , y ve z yönünde ve ortalama örgü termal iletkenliği. Deney Ref.[10]'tan alınmıştır

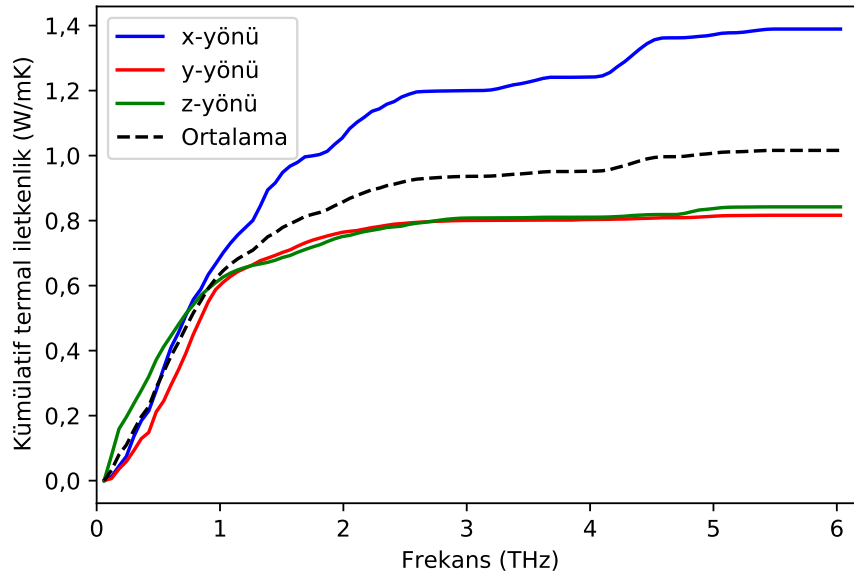
Bu bölgede -3 değerine kadar ulaşan mod Grünesien parametreleri bize yüksek anharmonikliliği belirtmektedir.

Şekil 5.16b'de de fonon grup hızları, frekans büyüklüğüne karşılık olarak çizdirilmiştir. Genel olarak tüm frekans bölgelerine baktığımızda grup hızlarının büyük çoğunluğunda 1.5 km/sn değerinin altında oldukça düşük değerlerde olduğunu görüyoruz. Fonon dağılım eğrilerinden (Şekil 5.13) akustik modların 0-1 THz bölgesinde olduklarını görmekteyiz. Bu akustik bölgede 3 km/sn değere kadar ulaşan değerler sadece LA modlarından kaynaklanmaktadır. TA modların grup hızları ise 1.5 km/sn değerini geçmemektedir. Bu değerler düşük termal iletkenliği ile bilinen termoelektrik PbTe malzemesinin akustik grup hızlarından daha düşüktür[40]. Bu sonuçlar, BaIn₂Te₄ malzemesinin örgü termal iletkenliğinin düşük olmasında düşük grup hızlarının etkisinin büyük olduğunu göstermektedir. Optik modlar akustik modlara göre genelde daha düşük grup hızlarına sahiptirler ve termal iletkenliğe katkıları genelde daha düşük olur. BaIn₂Te₄ malzemesinin 4-4.7 THz bölgesindeki yüksek dağılımlı optik modların grup hızlarının diğer optik modlara göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu yüksek grup hızlarının örgü termal iletkenliğe bir miktar katkısı olmaktadır.



Şekil 5.16. Bu çalışmada hesaplanan (a) mod Grüneisen parametreleri, (b) fonon grup hızları ve (c) anharmonik saçılma oranları

Termal iletkenlik değerini etkileyen bir diğer önemli faktör de anharmonik saçılma oranları (gevşeme zamanının tersi, $1/\tau$) olup, hesapladığımız değerler Şekil 5.16c'de verilmiştir. Anharmonik saçılma oranları küçük olduğunda örgü termal iletkenlik daha yüksek olmaktadır ve şekilden de görüleceği üzere en küçük değerler 0-1 THz akustik bölgede bulunmaktadır. Optik modlar daha yüksek saçılma oranlarına sahip olup, termal iletkenliklere katkıları oldukça sınırlıdır.

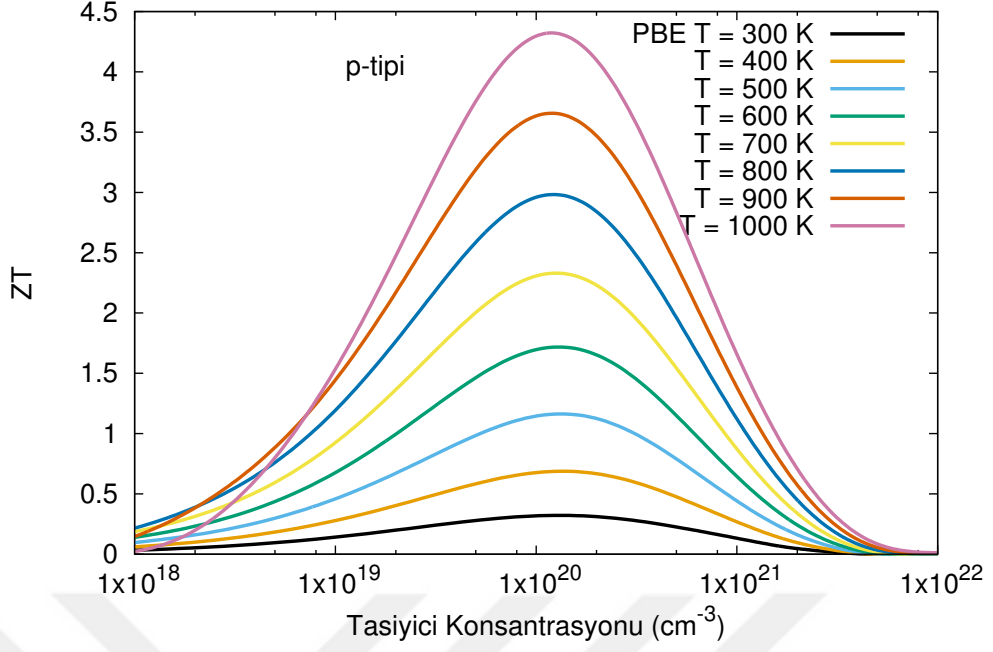


Şekil 5.17. Bu çalışmada hesaplanan x , y ve z yönünde ve ortalama kümülatif örgü termal iletkenliği

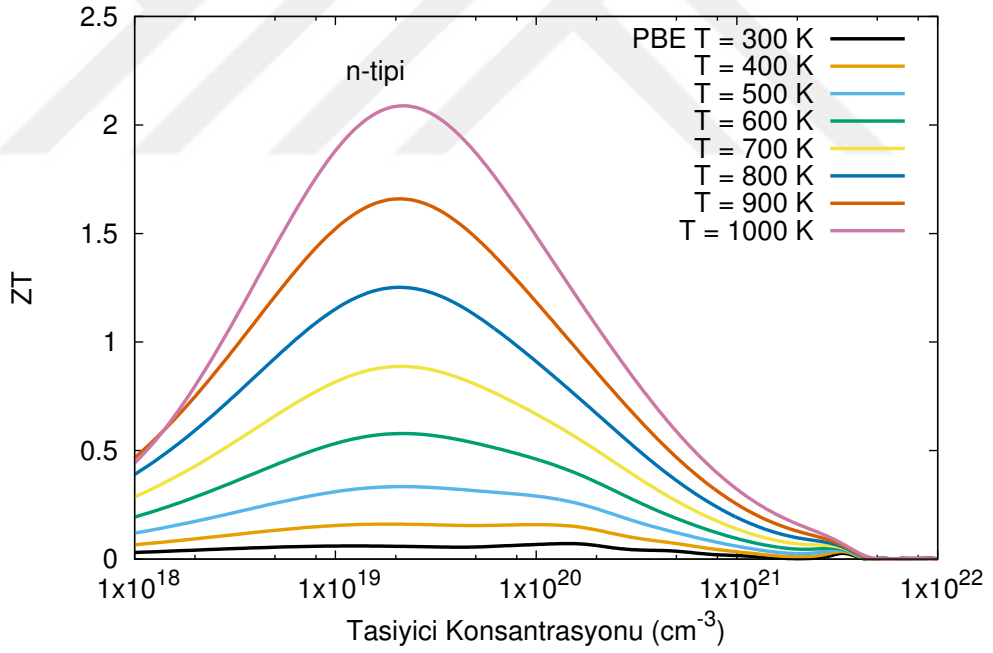
Şekil 5.17 ile verilen 300K için frekansa bağlı kümülatif örgü termal iletkenlik değerleri ilgili frekans bölgesinden termal iletkenliğe ne kadar katkı verdiğini göstermesi açısından önemli bilgi sağlamaktadır. Şekilden de görüldüğü üzere, ortalama termal iletkenliğe olan katkıların neredeyse tamamı 0-2 THz frekans bölgesinden gelmekte olup, 0-1 THz bölgesinden gelen katkı ise %70 civarındadır. Optik bölgelerden gelen katkılar çoğunlukla x -yönünde olup y - ve z -yönünden gelen katkı çok azdır.

5.7. ZT Değeri

Sabit gevşeme zamanı yaklaşımı altında elektronik Boltzmann taşınım denklemi çözülerek elde edilen Seebeck katsayıları, elektriksel iletkenlik ve elektronik termal iletkenlik değerleri ve fonon Boltzmann taşınım denklemi çözülerek elde edilen örgü termal iletkenlikleri kullanarak elde edilen ZT değerleri 300-1000K sıcaklıkları arasında ve sırasıyla p-tipi ve n-tipi taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak Şekil 5.18 ve Şekil 5.19'de sunulmuştur. Tüm hesaplamalarda sabit gevşeme zamanı $\tau = 10^{-14}$ s olarak alınmıştır. p-tipi katkılamada en yüksek ZT değerleri tüm sıcaklıklar için yaklaşık $1,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ civarında bir konsantrasyonda elde edilmiştir. n-tipi



Şekil 5.18. Farklı sıcaklıklarda p-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık ZT değerleri



Şekil 5.19. Farklı sıcaklıklarda n-tipi katkılama için taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık ZT değerleri

katkılama için ise en yüksek ZT değerleri $2,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ olmak üzere biraz daha düşük konsantrasyonda elde edilmiştir.

BaIn₂Te₄ malzemesinde, her iki katkılama türünde oda sıcaklığında oldukça düşük olan ZT değerleri, sıcaklık artışıyla birlikte yüksek değerlere çıkmakta, 1000K sıcaklığında p-tipi için 4-4.5 ve n-tipi için ise 2'nin üzerinde değerler sergilemektedir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, deneysel parametreler kullanmadan, yoğunluk fonksiyonel kuramı temelinde elektronik Boltzmann taşınım denklemi sabit gevşeme zamanı yaklaşımı altında ve lineer fonon Boltzmann denklemi ise tam olarak çözümlenerek BaIn_2Te_4 malzemesinin yapısal, elektronik, örgü dinamiksel, termoelektrik ve termal taşınım özellikleri detaylı biçimde incelenmiştir. Hesaplamalar genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı altında ve PAW tipi sanal-potansiyeller ve düzlem-dalga tabanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ortorombik yapıdaki BaIn_2Te_4 malzemesinde elde ettiğimiz örgü parametreleri ve iç parametreler GGY limitlerinde deneyle uyumlu çıkmış olup hesaplanan 18.67 GPa hacim modülü değeri bazı diğer baryum tabanlı malzemelerde görüldüğü üzere genel malzemelere göre düşük olarak hesaplanmıştır. Yapmış olduğumuz elektronik bant yapısı hesapları sonucunda ortorombik ters uzayın Z ve S özel simetri noktaları arasında 0.963 eV değerine sahip bir doğrusal-olmayan bant aralığı öngörülmüştür. Elektronik durum yoğunluğu hesaplarında Fermi yüzeyine yakın valans bölgesinde en büyük katkının tellür 5p elektronlarından geldiği bulunmuş ve bu bölgedeki toplam elektronik durum yoğunlukları davranışında, malzemenin p-tipi katkılamada potansiyel olarak yüksek Seebeck değerlerine ulaşılacağı öngörülmüştür.

Termoelektrik katsayıları incelediğimizde, benzer taşıyıcı konsantrasyonu değerlerinde p-tipi Seebeck katsayısı n-tipine göre daha yüksek değerler sergilemiş, elektriksel iletkenlikte ise n-tipi katkılamının p-tipine göre daha yüksek değerler gösterdiği bulunmuştur.

Yarı iletkenlerdeki en önemli termal taşıyıcılar olan fononların davranışları da fonon dağılım eğrileri, fonon durum yoğunlukları, grup hızları, mod Grüneisen parametreleri ve anharmonik saçılma oranları hesaplanarak incelenmiştir. Fonon dağılım eğrilerinin pozitif çıkmış olması bize yapının dinamik olarak stabil olduğunu göstermektedir. Fonon durum yoğunluklarına baktığımızda İlginç olarak tellür atomlarının tüm frekans bölgelerinde katkıda bulunduğu gözlenmiştir.

Çalışmamızda $BaIn_2Te_4$ malzemesinin örgü termal iletkenliğinin anizotropik olduğu bulunmuş, x -yönündeki iletkenliğin diğer iki yöne göre yaklaşık 1.7 kat daha büyük değere sahip olduğu tespit edilmiştir. Ortalama örgü termal iletkenliği deneyle karşılaştırdığımızda uyumun çok iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca bu çalışmada, $BaIn_2Te_4$ malzemesinin düşük termal iletkenlik sergilemesinin sebebinin, arharmonikliğin bir ölçüsü olan görece yüksek negatif mod Grünesien parametrelerine ve son derece düşük grup hızlarına sahip olmasından kaynaklandığı gösterilmiştir.

Hesaplamalar sonucu elde edilen termoelektrik katsayıları ve termal iletkenlik değerleri ile hesaplanan ZT değerleri sonucu, $BaIn_2Te_4$ malzemesinin hem p-tipi hem de n-tipi uygun katkılama ile yüksek performans sergileyebileceği öngörülmüştür.

$BaIn_2Te_4$ malzemesinin elektronik özelliklerinin hem kuramsal hem de deneysel olarak daha detaylı incelenmesine ihtiyaç olduğu görülmekte olup kuramsal olarak daha doğru bir bant-aralığı elde etmek için hibrit-fonkiyoneller ya da GW yaklaşımı altında YFK ötesi çalışmalar yapılması önerilmektedir. Ayrıca söz konusu malzeme için uygun katkılanmış örnekler hazırlanmalı ve termoelektrik performansı incelenmelidir.

Yapılan bu sistematik kuramsal çalışma ile $BaIn_2Te_4$ malzemesinin uygun katkılama ile yüksek termoelektrik performans gösterebileceği bulunmuş, sonraki çalışmalarda faydalanılacak veriler ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] D. Champier, “Thermoelectric Generators: A Review of Applications,” *Energy Conversion and Management*, vol. 140, pp. 167–181, 2017.
- [2] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex Thermoelectric Materials,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 105–14, 2008.
- [3] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, *et al.*, “Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Figure of Merit in SnSe Crystals,” *Nature*, vol. 508, no. 7496, pp. 373–377, Apr. 2014.
- [4] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, and X. Zhao, “High Efficiency Half-Heusler Thermoelectric Materials for Energy Harvesting,” *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 19, p. 150588, 2015.
- [5] J. Shuai, J. Mao, S. Song, Q. Zhang, G. Chen, and Z. Ren, “Recent Progress and Future Challenges on Thermoelectric Zintl Materials,” *Materials Today Physics*, vol. 1, pp. 74–95, 2017.
- [6] M. Rull-Bravo, A. Moure, J. F. Fernández, and M. Martín-González, “Skutterudites as Thermoelectric Materials: Revisited,” *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 41653–41667, 52 2015.
- [7] J. Mao, Z. Liu, J. Zhou, *et al.*, “Advances in Thermoelectrics,” *Advances in Physics*, vol. 67, no. 2, pp. 69–147, 2018.
- [8] P. Dotzel, E. Franke, H. Schäfer, and G. Schön, “Zur Kenntnis von MgAl_2Te_4 , MgGa_2Te_4 und MgIn_2Te_4 / On the Ternary Tellurides MgAl_2Te_4 , MgGa_2Te_4 and MgIn_2Te_4 ,” *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 30, no. 3-4, pp. 179–182, 1975.
- [9] E. R. Franke and H. Schäfer, “Zur Strukturchemie ternärer Telluride der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der 3. Hauptgruppe / On the Structural Chemistry of Ternary Tellurides of Alkali- and Earthalkalimetals with the Group- (III) -Elements,” *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 27, no. 11, pp. 1308–1315, 1972.
- [10] M. Ishtiyak, S. Jana, S. Narayanswamy, *et al.*, “Intrinsic Extremely Low Thermal Conductivity in BaIn_2Te_4 : Synthesis, Crystal Structure, Raman Spectroscopy, Optical, and Thermoelectric Properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 802, pp. 385–393, 2019.
- [11] T. J. Seebeck, *Ueber den Magnetismus der galvanischen Kette*. Berlin: Astor Library, 1821, p. 58.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, B864–B871, 3B Nov. 1964.

- [13] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, A1133–A1138, 4A Nov. 1965.
- [14] G. K. Madsen, J. Carrete, and M. J. Verstraete, “BoltzTraP2, a Program for Interpolating Band Structures and Calculating Semi-Classical Transport Coefficients,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 231, pp. 140–145, Dec. 2018.
- [15] G. K. Madsen and D. J. Singh, “BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 175, no. 1, pp. 67–71, Jul. 2006.
- [16] G. Zhou and D. Wang, “High Thermoelectric Performance from Optimization of Hole-Doped CuInTe₂,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 8, pp. 5925–5931, 2016.
- [17] G. Zhou, L. Li, and G. H. Li, “Enhancement of Thermoelectric Figure of Merit in Bismuth nanotubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 2, p. 023 112, 2010.
- [18] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [19] R. Peierls, “Zur kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Kristallen,” *Ann. Phys.*, vol. 395, no. 8, pp. 1055–1101, 1929.
- [20] G. Fugallo, M. Lazzeri, L. Paulatto, and F. Mauri, “Ab Initio Variational Approach for Evaluating Lattice Thermal Conductivity,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 4, pp. 045 430–, 2013.
- [21] G. Fugallo, A. Cepellotti, L. Paulatto, M. Lazzeri, N. Marzari, and F. Mauri, “Thermal Conductivity of Graphene and Graphite: Collective Excitations and Mean Free Paths,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 6109–6114, Nov. 2014.
- [22] 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.
- [23] M. Omini and A. Sparavigna, “An iterative approach to the phonon Boltzmann equation in the theory of thermal conductivity,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 212, no. 2, pp. 101–112, Jul. 1995.
- [24] K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe, “First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO₂,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 21, pp. 4063–4066, May 1997.
- [25] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, “Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, no. 2, pp. 515–562, Jul. 2001.
- [26] A. Debernardi, S. Baroni, and E. Molinari, “Anharmonic Phonon Lifetimes in Semiconductors from Density-Functional Perturbation Theory,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 9, pp. 1819–1822, Aug. 1995.
- [27] M. Lazzeri and S. de Gironcoli, “First-Principles Study of the Thermal Expansion of Be(10 $\bar{1}0$),” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 24, p. 245 402, May 2002.

- [28] G. Deinzer, G. Birner, and D. Strauch, “Ab Initio Calculation of the Linewidth of Various Phonon Modes in Germanium and Silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 14, p. 144 304, Apr. 2003.
- [29] A. Togo, L. Chaput, and I. Tanaka, “Distributions of Phonon Lifetimes in Brillouin Zones,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 9, p. 094 306, Mar. 2015.
- [30] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, *et al.*, “Quantum Espresso: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395 502, Sep. 2009.
- [31] M. Lazzeri and S. de Gironcoli, “Ab Initio Study of Be (0001) Surface Thermal Expansion,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 10, pp. 2096–2099, Sep. 1998.
- [32] L. Paulatto, F. Mauri, and M. Lazzeri, “Anharmonic Properties from a Generalized Third-Order Ab Initio Approach: Theory and Applications to Graphite and Graphene,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 87, no. 21, pp. 1–18, 2013.
- [33] A. Togo and I. Tanaka, “First Principles Phonon Calculations in Materials Science,” *Scr. Mater.*, vol. 108, pp. 1–5, Nov. 2015.
- [34] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11 169–11 186, 1996.
- [35] G. Kresse, “From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999.
- [36] 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.
- [37] D. Hicks, M. J. Mehl, E. Gossett, *et al.*, “The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 2,” *Computational Materials Science*, vol. 161, S1–S1011, 2019.
- [38] S. Kumar, N. Kumar, K. Yadav, A. Kumar, and R. Singh, “DFT Investigations on Optoelectronic Spectra and Thermoelectric Properties of Barium Cadmium Disulphide (BaCdS₂),” *Optik*, vol. 207, p. 163 797, 2020.
- [39] B. Bahloul, A. Bentabet, L. Amirouche, *et al.*, “Ab Initio Calculations of Structural, Electronic, Optical and Thermodynamic Properties of Alkaline Earth Tellurides Ba_xSr_{1-x}Te,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, no. 3, pp. 307–314, 2014.
- [40] Z. Tian, J. Garg, K. Esfarjani, T. Shiga, J. Shiomi, and G. Chen, “Phonon Conduction in PbSe, PbTe, and PbTe_{1-x}Se_x from First-Principles Calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 184 303, 18 May 2012.