

**K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> MALZEMELERİNİN YAPISAL,  
ELEKTRONİK VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN  
TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ**

**Yüksek Lisans Tezi  
Zübeyde ER**

**Fizik Anabilim Dalı  
Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL**

**2019**

**T.C.**

**TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**$K_2Hg_2Se_3$  ve  $K_2Hg_2Te_3$  MALZEMELERİNİN YAPISAL,  
ELEKTRONİK VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN  
TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ**

**Zübeyde ER**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL**

**TEKİRDAĞ-2019**

Doç. Dr. Tanju GÜREL danışmanlığında, Zübeyde ER tarafından hazırlanan “K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> MALZEMELERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Doç. Dr. Cem SEVİK İmza:

Üye: Doç. Dr. Kadir ERTÜRK İmza:

Üye: Doç. Dr. Tanju GÜREL İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç. Dr. Bahar UYMAZ

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi  
K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> MALZEMELERİNİN YAPISAL,  
ELEKTRONİK VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN  
TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ

**Zübeyde Er**

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

Artan enerji ihtiyacı ile birlikte enerji verimliliğinin artırılması birçok çalışmanın konusu olmuş ve termoelektrik, enerji verimliliğinin artırılmasında önemli bir seçenek haline gelmiştir. Termoelektrik, elektrik ile ısı enerjisinin birbirine dönüşümünü inceleyen bilim dalıdır. Termoelektrik malzemeler soğutmada ve atık ısıdan güç üretme uygulamalarında kullanılır. Bir termoelektrik malzemenin performansı, yüksek Seebeck katsayısı ( $S$ ), yüksek elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ) ve düşük termal iletkenliği ( $\kappa$ ) gerektiren boyutsuz termoelektrik değer ( $ZT$ ) ile belirlenir.

Yoğunluk fonksiyonel kuramı temelinde yapılan bu çalışmada K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> malzemelerinin yapısal, elektronik ve termoelektrik özellikleri incelenmiştir. Denge örgü sabitleri, hacim modülü, elektronik band yapıları, kısmi ve toplam durum yoğunlukları genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı ile elde edilmiştir. Termoelektrik katsayılar, yarı-klasik Boltzmann taşınım denklemi çözülerek hesaplanmıştır. Seebeck katsayıları her iki malzemede de genel olarak p-tipi katkılamada n-tipine göre daha yüksek elde edilmiştir.  $ZT$  değerleri her iki malzemede de p-tipi katkılamada n-tipi katkılamaya göre daha yüksek çıkmıştır. p-tipi katkılamada elde edilen  $ZT$  değerleri K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> malzemesinde K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> malzemesine göre daha yüksektir. Yapılmış olan bu çalışmada, deneysel olarak operasyonel sıcaklık olan 500 K sıcaklığında p-tipi  $ZT=1,49$  değeri ile K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> malzemesinin umut vaadeden bir termoelektrik malzeme adayı olduğu gösterilmiştir.

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

2019, 57 sayfa

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC, AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $K_2Hg_2Se_3$ AND $K_2Hg_2Te_3$ COMPOUNDS FROM FIRST PRINCIPLES

**Zübeyde ER**

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

Supervisor: Assoc. Prof. Tanju GÜREL

Increasing energy efficiency has been the subject of many studies and thermoelectricity has become an important option in increasing energy efficiency. Thermoelectric is the science that examines the transformation of electric and heat energy. Thermoelectric materials are used in cooling and waste heat power generation applications. The performance of a thermoelectric material is determined by the dimensionless thermoelectric value ( $ZT$ ), which requires a high Seebeck coefficient ( $S$ ), high electrical conductivity ( $\sigma$ ), and low thermal conductivity ( $\kappa$ ).

In this study based on density functional theory; structural, electronic and thermoelectric properties of  $K_2Hg_2Se_3$  and  $K_2Hg_2Te_3$  materials are investigated. Equilibrium lattice constants, bulk modulus, electronic band structures, partial and total state density of states were obtained by generalized gradient approach. Thermoelectric coefficients are calculated by solving the semi-classical Boltzmann transport equation. The Seebeck coefficients in both materials are found to be larger in p-type doping than the n-type doping.  $ZT$  values in both materials are larger in p-type doping than n-type doping.  $ZT$  values obtained in p-type doping are larger for  $K_2Hg_2Te_3$  compared to  $K_2Hg_2Se_3$ . In this study, we showed that  $K_2Hg_2Te_3$  with p-type doping has a value of  $ZT=1.49$  at the operational temperature of 500 K, which is a promising thermoelectric material candidate.

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

2019, 57 pages

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>v</b>
<b>SEMBOLLER</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TERMOELEKTRİK PERFORMANSI ARTTIRMA STRATEJİLERİ</b> .....	<b>5</b>
2.1 Seebeck Katsayısı Geliştirme .....	5
2.1.1 Bant Mühendisliği.....	5
2.1.1.1 Rezonans Seviyesi .....	5
2.1.1.2 Bant Yakınsaması.....	6
2.1.2 Taşıyıcı Filtreleme Etkisi .....	7
2.2 Mobilite Geliştirme .....	8
2.3 Taşıyıcı Konsantrasyonu Optimizasyonu.....	8
2.4 Fonon Mühendisliği .....	9
2.4.1 Fonon-Fonon Saçılımı.....	10
2.4.2 Akustik ve Optik Fonon Eşleşmesi .....	10
2.4.3 Elektronlar ile Fonon Saçılması.....	10
<b>3. KURAMSAL ALTYAPI</b> .....	<b>11</b>
3.1 Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı (YFK) .....	11
3.1.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri .....	11
3.1.1.1 Teorem 1 .....	12
3.1.1.2 Teorem 2 .....	13
3.1.2 Kohn-Sham Denklemleri .....	14
3.1.3 Çok Cisim Problemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	15
3.1.4 Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi .....	17
3.1.4.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı(LDA).....	17
3.1.4.2 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı(GGA).....	18
3.1.5 Düzlem Dalga Metodu .....	18
3.1.6 Sanal Potansiyel Metodu.....	19
3.2 Boltzman Teorisi: Yarı Klasik Denklemler.....	21
<b>4. LİTERATÜR ÖZETİ</b> .....	<b>23</b>
<b>5. HESAPLAMA AYRINTILARI</b> .....	<b>25</b>

<b>6. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>26</b>
6.1 Kristal yapı.....	26
6.2 Denge örgü sabitleri ve hacim modülü .....	26
6.3 Elektronik bant yapıları.....	29
6.4 Toplam ve kısmi durum yoğunlukları .....	30
6.5 Termoelektrik özellikler.....	32
6.5.1 Seebeck katsayıları.....	32
6.5.2 Elektriksel iletkenlik .....	33
6.5.3 Elektronik termal iletkenlik .....	34
6.5.4 Güç Faktörü .....	35
6.5.5 ZT tahminleri .....	35
<b>7. SONUÇ .....</b>	<b>39</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>41</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>45</b>

## **KISALTMALAR**

YFK	: Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı
HKT	: Hohenberg-Kohn Teoremleri
K-S	: Kohn-Sham
TFT	: Thomas-Fermi Teorisi
DOS	: Toplam Durum Yoğunluğu
XC	: Değiş-tokuş Korelasyonu
DDY	: Düzlem Dalga Yöntemi
VASP	: Vienna Ab initio Simulation Package
PF	: Güç Faktörü
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
YYY	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGY	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı



## SEMBOLLER

$S$	: Seebeck Katsayısı
$\kappa$	: Termal İletkenlik
$T$	: Sıcaklık
$t$	: Zaman
$\sigma$	: Elektriksel İletkenlik
$m_b$	: Etkili Bant Kütlesi
$N_v$	: Bant Yozlaşması
$ZT$	: Fayda Faktörü
$\kappa_e$	: Elektronik Termal İletkenlik
$\kappa_l$	: Örgü Termal İletkenlik
$\kappa_B$	: Boltzman Sabiti
$\Delta T$	: Sıcaklık Farkı
$\rho$	: Elektriksel Direnç
$\tau_e$	: Elektron Saçılma Zamanı
$L_0$	: Lorenz Katsayısı
$I_0$	: Denge Fonon Yoğunluğu
$B$	: Hacim Modülü
$B'$	: Hacim Modülünün Basınç Türevi
$H_e$	: Elektronik Hamiltonyen
$E_0$	: Taban Durum Enerjisi
$\Psi$	: Taban Durum Dalga Fonksiyonu
$E_{xc}$	: Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi
$\chi_k^{OPW}$	: Ortogonal Düzlem-Dalga Temeli
$Z_j$	: Nükleer Yük
$V_0$	: Denge Hacmi
$\varepsilon$	: Taşıyıcı Enerjisi
$\eta$	: Kimyasal Potansiyel
$\tau$	: Ortalama Gevşeme Süresi
$m^*$	: Etkin Kütle
$\sigma(\varepsilon)$	: Diferansiyel İletkenlik
$f^0(\varepsilon)$	: Fermi Dağıtım Fonksiyonu

## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 6.1: Birim Hücre Vektörleri.....	26
Çizelge 6.2: Optimize edilmiş taban Vektörleri (İndirgenmiş Koordinatlar).....	27
Çizelge 6.3: Tetragonal yapı için hesaplanmış optimize örgü parametreleri ve deneysel değerler ile karşılaştırılması.....	28
Çizelge 6.4: Farklı sıcaklıklarda maksimum ZT değerleri ve maksimum değerlerin gerçekleştiği taşıyıcı konsantrasyonları (TK).....	37

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 6.1 : $K_2Hg_2X_3$ (X=Se,Te)'nin şematik gösterimi.....	26
Şekil 6.2 : Hacim modülü için toplam enerjiye karşı hacim grafiği.....	28
Şekil 6.3 : $K_2Hg_2Se_3$ 'ün elektronik bant yapısı.....	29
Şekil 6.4 : $K_2Hg_2Te_3$ 'ün elektronik bant yapısı.....	29
Şekil 6.5 : $K_2Hg_2Se_3$ için toplam ve kısmi durum yoğunlukları .....	30
Şekil 6.6 : $K_2Hg_2Te_3$ için toplam ve kısmi durum yoğunlukları .....	31
Şekil 6.7 : p-tipi ve n-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre Seebeck değerleri. Kesikli çizgilerde makas operatörü kullanılmıştır.....	33
Şekil 6.8 : p-tipi ve n-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre Elektriksel İletkenlik Değerleri. Kesikli çizgilerde makas operatörü kullanılmıştır. ....	34
Şekil 6.9 : p-tipi ve n-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre Elektronik Termal İletkenlik Değerleri. Kesikli çizgilerde makas operatörü kullanılmıştır. ....	35
Şekil 6.10 : p-tipi ve n-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre Güç Faktörü Değerleri. Kesikli çizgilerde makas operatörü kullanılmıştır. ....	36
Şekil 6.11 : p-tipi ve n-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre ZT öngörü değerleri. Kesikli çizgilerde makas operatörü kullanılmıştır.....	36

## ÖNSÖZ

Öncelikle tez danışmanım Doç. Dr. Tanju GÜREL hocama teşekkür ederim. Bu tez çalışmasında beni sürekli motive ederek desteğini hiç esirgemedi. Yaptığı yönlendirmeler ile karşılaştığım her sorunun üzerinden değerli hocam sayesinde gelebildim.

Ayrıca bu tezde bizimle değerli bilgilerini paylaşan Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM hocama da teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, çalışma yıllarım boyunca, bu tezin araştırılması ve yazılması sırasında bana sürekli destek olan başta babam olmak üzere aileme sonsuz teşekkür ederim.

Haziran 2019

Zübeyde ER  
Fizikçi

## 1. GİRİŞ

İnsan yaşamının ve modern toplumların sürdürülebilirliği için güvenli ve erişilebilir bir enerji kaynağı çok önemlidir. Artan nüfus ile birlikte enerji talebi de paralel olarak artmaktadır. Fosil yakıtların kullanımına devam edilmesi insanlığı birçok zorlukla karşı karşıya bırakmaktadır. Fosil yakıt rezervlerinin yakın bir zamanda enerji talebini karşılayamayacak seviyelere inecek olması bilimsel bir gerçektir. Küresel ısınma ve diğer çevresel kaygılar gibi sorunlar sürdürülemez bir durumu göstermektedir (Asif ve Muneer 2007).

Sonlu fosil yakıtların tükeneceği gerçeğini göz önünde bulundurarak enerji talebinin karşılanması için yeni rotalar geliştirilmelidir. Enerji üretiminde öncelikli kaynaklar petrol, doğalgaz ve kömür gibi yenilenemeyen enerji kaynaklarıdır. Bu enerji kaynakları tüketimi sırasında büyük oranda çevre kirliliğine yol açmaktadır. Bu kirliliğin devam etmesi durumunda ekolojik denge bozulacaktır. Bunun önüne geçmek için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek ve enerji talebini bu kaynaklar üzerinden karşılamak gerekmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları fosil yakıtların aksine kullanımı sırasında çevre üzerinde herhangi bir olumsuz etki bırakmamaktadır. Bu enerji kaynaklarını; hidroelektrik enerji, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, biokütle enerji ve hidrojen enerjisi olarak sınıflandırabiliriz (Panwar ve ark. 2011).

Üretilen enerjinin büyük bir kısmı ısı enerjisine dönüşerek kaybolmaktadır. Ortaya çıkan atık ısının elektrik enerjisine dönüşmesini sağlayarak enerji kaybını azaltmak oldukça önemlidir. Isı enerjisinin elektrik enerjisine dönüşmesinde termoelektrik malzemelerin önemi her geçen gün artmaktadır.

Termoelektrikle ilgili ilk çalışmalar dünya savaşlarından yaklaşık yüz yıl kadar önce 1820'li yıllarda başlamıştır. Termoelektrik teknolojisi ısı (sıcaklık gradyanı) ve elektrik arasındaki enerji dönüşüm etkileşimi üzerine kuruludur ve bu da enerji üretimine ve soğutmaya yol açar (Zhao ve ark. 2014a). Termoelektrik ilk kez Batı Avrupa'daki bilim insanları tarafından keşfedilmiş ve geliştirilmiştir. Yapılan çalışmaların çoğu ise Berlin merkezli olmuştur.

Isı ve elektrik arasında meydana gelen dönüşümlerde üç farklı etkiden bahsedilebilir. Bunlar; Seebeck, Peltier ve Thomson etkileridir.

Seebeck etkisi, sıcaklık farklılıklarının doğrudan elektriğe dönüşümüdür. Alman fizikçi Thomas Johann Seebeck 1821'de, farklı iki metalden yapılmış ve birer uçları birleştirilen bu metaller arasındaki sıcaklık farklılığından dolayı, kapalı biçimdeki bir pusula iğnesinin saptırılabilirdiğini keşfetti. Seebeck bu durumun elektrik enerjisinden kaynaklandığını saptayamamış ve yanlış yorumlamıştır. Farklı iki metal plaka uç noktalarından temas ettirilip bir ucundan ısıtıldığında, elektronlar kinetik enerjilerinin artması sonucu sıcak uçtan soğuk uca doğru hareket eder. Metallerdeki ısı iletkenliklerinin farklı olmasıyla da sıcak uç ile soğuk uç arasında potansiyel fark oluşur (Uchida ve ark. 2008).

Charles Peltier, Seebeck etkisinin tersi şekilde termoelektrik etkinin çift yönlü olduğunu keşfetmiştir. Metallerde elektrik akımı uygulandığında, birisinin ısındığını diğersinin ise soğuduğunu gözlemlemiştir. Elektrik akımının yönüne bağlı olarak uçların hangisinin soğuyacağı hangisinin ısınacağı belirlenir. Bir akım uygulandığında elektronlar sahip oldukları enerji ile birlikte diğer uca geçer. Bu durumda elektronların ayrıldığı yer soğuk uç olarak gittiği yer ise sıcak uç olarak belirlenir (Snyder ve Toberer 2010).

Peltier etkisiyle bağlantılı olan Thomson etkisi, W. Thomson tarafından 1854 yılında termoelektrik etkilerden üçüncüsü olarak keşfedilmiştir. İletken uçlarının farklı sıcaklıkta tutulduğu bir durumda uygulanan akım yönüne bağlı olarak enerjinin iletken üzerinde absorbe edilmesi veya soğurulması olayına Thomson etkisi denir. Isı gradyanı bulunan, metal bir çubuğa akım uygulandığında ya ısı verir ya da soğurulur ve metal içinde bir elektrik alan oluşur. Bu durum akım geçtiği sürece devam eder (Huang ve ark. 2005).

Altenkirch 1909 yılında, bir termoelektrik jeneratörün maksimum verimini doğru bir şekilde buldu ve 1911 yılında da bir soğutucunun performansını belirlemeye yarayan ve daha sonraki yıllarda adına "thermoelectric figure of merit" yani termoelektrik değer katsayısı (ZT) denilecek olan denklemin temelini attı.

Abram Fedorovich Ioffe 1949 yılında, yarı iletken fiziğinin modern teorisini geliştirmek amacıyla termoelektrik enerji dönüşümünü tanımlayarak termoelektrik

malzemelerin nasıl üretilebileceklerini anlamaya olanak sağladı. Aynı zamanda transistör ve mikroelektronik fiziğini anlamının son derece önemli olduğunu ortaya koydu (Vedernikov ve Iordanishvili 1998).

ZT değeri;  $ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_\ell} T$  formülüyle hesaplanır. Bu formülde, S; Seebeck katsayısını,  $\sigma$ ; elektriksel iletkenliği, T; mutlak sıcaklığı,  $\kappa_e$ ; elektronik termal iletkenliği  $\kappa_\ell$ ; örgü termal iletkenliği temsil eder. Ayrıca Seebeck katsayısının karesi ile elektriksel iletkenliğin çarpımı ( $S^2 \sigma$ ) güç faktörü olarak ifade edilmektedir (Hicks ve Dresselhaus 1993).

ZT değeri termoelektrik malzemelerin ve cihazların verimliliğini ifade eder. Bu nedenle amaç her zaman ZT'yi maksimuma çıkarmak ve termoelektrik verimliliğini arttırmaktır. Yüksek verimliliği elde edebilmek için malzemenin yüksek Seebeck değeri, yüksek elektriksel iletkenliği ve düşük termal iletkenliği olmalıdır (Zhao ve ark. 2014b). Termoelektrik enerji dönüşüm verimliliği, büyük ölçüde malzemelerin performansının boyutsuz ZT değerine bağlıdır. Belli bir sıcaklık farkında, ZT değerinin geliştirilmesi ile verimlilik etkili bir şekilde artırılabilir. Bu nedenle, termoelektrik malzemelerin araştırılmasında ana konu ZT değerinin geliştirilmesinde yatmaktadır (Mahan ve Sofo 1996).

Ağır metallerin kalkojenitleri ilgi çekici optoelektronik ve termoelektrik özelliklerine sahiptir ve bu nedenle birçok uygulamada kullanılmıştır. Kalkojenit tabanlı malzemeler temel çalışmalar ve uygulamalar için kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Çok ağır element atomlarının varlığı, özellikle yapısal olarak ilgili bileşikler ailesindeki elementlerin varyasyonu ile ayarlanabilen sensörlerdeki termoelektrik veya optoelektronik uygulamalarla ilgili olarak eşsiz malzeme özelliklerine neden olur (Thiele ve ark. 2015).

Bu tez çalışmasında  $K_2Hg_2Se_3$  ve  $K_2Hg_2Te_3$  bileşiklerinin temel yapısal, elektronik ve termal özelliklerini temel prensip yöntemleri kullanarak inceledik. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak denge örgü parametreleri, hacim modülü, elektronik bant yapısı, durum yoğunlukları, Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik, elektronik termal iletkenlik, güç faktörü gibi nicelikler elde edilerek bu malzemeler ile ilgili yapılan diğer çalışmalar ile karşılaştırılması yapılmıştır.

Tez içeriği řu şekilde ilerlemektedir. İkinci bölümde termoelektrik performansı arttırma stratejileri açıklanmıştır. Üçüncü bölümde kuramsal altyapı ele alınmış olup yoğunluk fonksiyonel kuramı ile ilgili bilgiler verilmiştir. Dördüncü bölümde malzemeler ile ilgili yapılan çalışmaların kısaca açıklandığı literatür özeti bulunmaktadır. Beşinci bölümde hesaplama ayrıntıları verilerek kullanılan yöntemler ve parametreler kısaca açıklanmıştır. Altıncı bölümde yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler tartışmaları ile birlikte verilmiştir. Yedinci bölümde bu çalışmanın değerlendirilmesi yapılmıştır.



## 2. TERMOELEKTRİK PERFORMANSI ARTTIRMA STRATEJİLERİ

Termoelektrik performansın başarılı bir şekilde artırılması için çeşitli stratejiler önerilmiş ve uygulanmıştır (Mao ve ark. 2018).

### 2.1 Seebeck Katsayısı Geliştirme

#### 2.1.1 Bant Mühendisliği

ZT değerini geliştirerek termoelektrik performansı arttırmak için yaygın olarak kullanılan yaklaşımlar, bant mühendisliği (yüksek güç faktörleri için durum yoğunluğunun manipülasyonu) ya da termal iletkenliği azaltmak için alaşım ve nanoyapılılık ile fonon yayılımının engellenmesidir (Dravid ve ark. 2014).

Düşük boyutlu malzemelerdeki bant yapısının değiştirilmesine neden olan kuantum sınırlama etkisinden esinlenerek, bant mühendisliği (örneğin rezonans seviyeleri ve bant yakınsamaları) alaşım ve kimyasal katkılama yoluyla, termoelektrik performansı arttırmak için bant yapısını manipüle etmek üzere bulk malzemelerde uygulanmaktadır (Mao ve ark. 2018).

##### 2.1.1.1 Rezonans Seviyesi

Taşıma işlemine katılan elektronların enerjilerinin dar bir şekilde dağılımı termoelektrik performansı arttırabilir. Ayrıca "Sanal Sınır Durumu" olarak bilinen rezonans seviyesi istenilen delta şeklindeki enerji seviyesine benzer (Mahan ve Sofo 1996).

Rezonans seviyesi başlıca iki parametre ile ifade edilebilir;  $\Gamma$  rezonans durum genişliği ve  $E_D$  rezonans seviyesi enerjisidir.

Seebeck katsayısı için Bethe-Sommerfeld genişlemesi şöyle ifade edilebilir:

$$S = \frac{\pi^2 k_B}{3 e} (k_B T) \left[ \frac{1}{n(E)} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu(E)} \frac{d\mu(E)}{dE} \right]. \quad (2.1)$$

Burada  $k_B$  Boltzmann sabiti,  $\mu$  taşıyıcı mobilitesi,  $e$  temel elektron yükünü ifade eder.

Denklemden görülebileceği gibi Seebeck katsayısı, durum yoğunluğu ve taşıyıcı saçılma mekanizmasına bağlıdır. Bu yüzden elektronik durum yoğunluğunun bozulması ve taşıyıcı saçılma mekanizmasının manipülasyonu Seebeck katsayısına doğrudan etki eder.

Rezonans seviyesi ana (host) banda ek enerji durumları ekleyebilir ve etkin bant kütlelerini arttırabilir. Etkin bant kütlelerinin artması ile etkin durum yoğunluğu kütleleri  $m_d^*$  artar (Mao ve ark. 2018).

Etkin durum yoğunluk kütleleri;

$$m_d^* = N_v^{\frac{2}{3}} m_b$$

şeklinde ifade edilir.

Termoelektrik malzemelerde rezonans seviyesinin belirlenmesi için birçok kriterin karşılanması gerekir (Heremans ve ark. 2012).

*i.* Fermi seviyesi, rezonans seviyesindeki enerji  $E_D$ 'nin merkezi enerjisine yakın uygun bir konumda bulunmalı ve taşımayı modifiye etmesi için optimize edilmelidir.

*ii.* Rezonans seviyesinin genişliği, Fermi seviyesini yerleştirebilecek kadar geniş ve durumların yoğunluğunda belirgin bir bozulmaya neden olacak kadar dar olmalıdır.

*iii.* Rezonans seviyesi yük ve ısıyı iletmelidir; bu durum yoğunluğunun, arka plan durumlarına uygun şekilde hibritleşmesi gerektiğini belirtir.

*iv.* Durumların arka plan yoğunluğunun mümkün olduğu kadar küçük olması gerekir, bu nedenle rezonans seviyesi tarafından indüklenen durumların yoğunluğunun bozulması dikkate değer olur.

### 2.1.1.2 Bant Yakınsaması

Bant yozlaşmasının geliştirilmesi ile etkin durum yoğunluğu kütleleri  $m_d^*$  arttırılabilir. Bant yozlaşması, çoklu bantlar arasında enerji açısından önemsiz farklar olduğunda artar. Yüksek bant yozlaşmaları Brillouin bölgesindeki çoklu taşıyıcı

paketlerin yozlaşması ile elde edilebilir (Goldsmid 2016). Çoklu taşıyıcı paketleri kristal simetrilerinden dolayı simetrik olarak birbirine eşittir. Bant uçları Brillouin bölgesinde düşük simetri noktalarına yerleştirildiğinde yüksek simetri kristalinde çok yüksek taşıyıcı paket yozlaşması elde edilebilir (Mao ve ark. 2018).

Bant mühendisliğinin ilk girişimleri, kuantum sınırlandırma etkisinin, bant yapısını değiştirmede bir başka serbestlik derecesi sağladığı ve böylece yüksek bant yozlaşmasına neden olabileceği düşük boyutlu yapılara yöneliktir (Dresselhaus ve ark. 2007).

Boyutsallığın manipülasyonuna ek olarak, farklı elektronik bantların birleştirilmesi de bant yozlaşmasını artırabilir. Bu tür bant yakınsama stratejisi daha sonra bulk malzemelere uygulanarak termoelektrik performansın artırılmasındaki potansiyeli ortaya çıkardı (Pei ve ark. 2011).

Bant yakınsaması ZT değerini geliştirse de, farklı elektronik bantlar ihmal edilebilir bir enerji farkı içinde sıralandığında, taşıyıcıların bantlar arası saçılmasının ortaya çıkabileceği ve elektronik taşıma özelliklerinde kritik bir rol oynayabilir. Burada, taşıyıcı hareketliliğindeki azalma, artan bant yozlaşmasını kısmen telafi edebilir ve sınırlı bir ZT artışı ile sonuçlanabilir.

### 2.1.2 Taşıyıcı Filtreleme Etkisi

Potansiyel bariyerleri kullanarak termoelektrik enerji performansını arttırmak sağlanabilir. Taşıyıcı enerji filtresi gibi davranan potansiyel bariyerler, düşük enerjili taşıyıcıları engelleyerek termoelektrik enerji performansı artırır. Bu durum enerji filtreleme metodu olarak da bilinir (Nishio ve Hirano 1997).

Düşük enerjili taşıyıcılarının potansiyel bariyerler ile geçişinin engellenmesine dayanan termoelektrik performansı geliştirme kavramı, termogüç ifadesinden doğmaktadır;

$$\alpha = \frac{1}{\epsilon \sigma} \int d\epsilon \frac{\epsilon - \mu}{T} \sigma(\epsilon) \left[ \frac{-\partial f^0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right] \quad (2.2)$$

Denkleme göre kimyasal potansiyelden daha az enerjiye sahip olan taşıyıcıların Seebeck katsayısına olan katkısı yüksek enerjili taşıyıcılara göre tam tersi bir durum söz konusudur. Yüksek enerjili taşıyıcılar Seebeck katsayısına pozitif yönde katkı

sağlarken düşük enerjili taşıyıcılar negatif yönlü katkı sağlamaktadır (Nishio ve Hirano 1997). Bu nedenle düşük enerjili taşıyıcıların, taşıyıcı filtreleme yolu ile geçişinin engellenmesi ile Seebeck katsayısını artırabilir.

## 2.2 Mobilite Geliştirme

Seebeck katsayısı artışının, etkin bant kütlelerinin artması veya taşıyıcıların yoğun saçılmasından dolayı taşıyıcı mobilitesinde belirgin bir azalmaya eşlik ettiği sıkça görülür. Seebeck katsayısı artışının, etkin bant kütlelerinin artması veya taşıyıcıların yoğun saçılmasından dolayı taşıyıcı mobilitesinde belirgin bir azalmaya eşlik ettiği sıkça görülür (Heremans ve ark. 2008, Wang ve ark. 2015). Mobilitenin azalması elektriksel iletkenliğin bozulmasına neden olur. Elektriksel iletkenliğin bozulması sınırlı bir güç faktörünün gelişmesi ile sonuçlanır (Dehkordi ve ark. 2014).

Basit bir parabolik bant ile yarı iletkende taşıyıcı mobilitesi;

$$\mu = \frac{e(\tau)}{m^*}$$

şeklinde ifade edilir.

$\tau$  ortalama gevşeme süresi,  $m^*$  etkin kütlelerdir. Ortalama gevşeme süresi( $\tau$ ), taşıyıcı enerjinin güç fonksiyonu ( $E^r$ ), sıcaklık ( $T$ ) ve etkin kütle ( $m^*$ ) ile doğru orantılıdır:

$$\tau \propto E^r T^S (m^*)^t. \quad (2.3)$$

Her iki denklemden görülebileceği gibi mobilite, bant yapısına ve taşıyıcı saçılma mekanizmasına bağlıdır. Etkin kütle ve taşıyıcı saçılma mekanizmasının ayarlanması ile taşıyıcı mobilitesinin artırılması sağlanabilir.

## 2.3 Taşıyıcı Konsantrasyonu Optimizasyonu

Taşıyıcı konsantrasyonu optimizasyonu, termoelektrik performansı arttırmak için kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Seebeck katsayısının büyük olması için sadece tek tip taşıyıcı olması gerekir. n tipi ve p tipi karışık iletim, her iki yük taşıyıcısının soğuk tarafa geçişine yol açarak indüklenen Seebeck gerilimini

ortadan kaldırır. Düşük taşıyıcı konsantrasyonlu yalıtkanlar ve yarı iletkenler yüksek Seebeck katsayılarına sahiptir. Ancak düşük taşıyıcı konsantrasyonu düşük elektriksel iletkenlik ile sonuçlanır. Metaller ve yozlaşmış yarıiletkenler için Seebeck katsayısı;

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.4)$$

şeklindedir. Denklemden n taşıyıcı konsantrasyonu,  $m^*$  taşıyıcının etkin kütleini ifade eder.

Elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ) ve elektriksel özdirenç ( $\rho$ ) taşıyıcı mobilitesi yolu ile taşıyıcı konsantrasyonuna (n) bağlıdır (Snyder ve Toberer 2010):

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = ne\mu. \quad (2.5)$$

ZT değerini maksimize etmek için termoelektrik malzemelerde büyük termogüç ve yüksek elektriksel iletkenliğin uyuşması gerekir.

## 2.4 Fonon Mühendisliği

Kristal bir örgüde bulunan atomların yaptıkları ortak titreşime fonon denir. Fononlar, tam olarak parçacık olmadıklarından dolayı parçacıgımsı olarak ifade edilirler. Fononlar, Optik ve akustik fonon olmak üzere ikiye ayrılırlar. Enerjileri yüksek olan optik fononların fotonlar ile çiftleşmeleri daha kolaydır. Daha düşük enerjide olan akustik fononlar ise fotonlar ile optik fononlara göre daha zor çiftleşirler.

Örgü termal iletkenlik diğer termoelektrik parametrelerden bağımsızdır. Fonon mühendisliğini kullanarak örgü termal iletkenliğini azaltmak termoelektrik performansı artırır. Üç boyutlu bir malzeme için termal iletkenlik için kinetik teori ifadesi (Esfarjani ve ark. 2011):

$$k(\Lambda) = \frac{1}{N_k} \sum_{k\lambda}^{\Lambda_{k\lambda} < \Lambda} \frac{1}{3} V_{k\lambda} \Lambda_{k\lambda} C_{vk\lambda}. \quad (2.6)$$

V fonon grup hızı,  $\Lambda$  fonon ortalama serbest yol,  $C_v$  özısı,  $\lambda$  fonon bant, k birinci Brillouin bölgesi,  $N_k$  nokta sayısıdır.

### 2.4.1 Fonon-Fonon Saçılımı

Bir fononun varlığı kristalin esnek sabitini uzay ve zamanda modüle ederek periyodik bir esnek gerilmeye (anhormanik etkileşim yolu ile) neden olur. Buna fonon-fonon etkileşimi denir. İkinci bir fonon, kristal esnek sabitinde oluşan değişimi algılar ve üçüncü bir fonon üretmek için saçılır. Buna üç fonon işlemi denir.

#### **2.4.2 Akustik ve Optik Fonon Eşleşmesi**

Yüksek grup hızlarından dolayı akustik fononlar örgü termal iletkenliğe katkıda bulunan asıl fononlar olarak bilinmektedir. Akustik ve optik fononlar arasında gerçekleşen eşleşmeler sonucunda bir termal direnç ortaya çıkar. Fonon-fonon termal direnci akustik-akustik üç fonon işleminden ve teorik tahminlerden sapan atomik kütle oranının artması ile azalmıştır (Steigmeier ve Kudman 1966). Bundan dolayı akustik-optik fonon saçılımı düşünülmüştür. Optik fonon modları, ısı taşıyan akustik fononlar için saçılma kanalları sağlamakta önemli bir role sahiptir. Gerçekleşen saçılma işlemlerinin büyük bir kısmı akustik fononları kapsamaktadır (Ward ve Broido 2010). Temel ilkeler ile akustik-fonon saçılım kanallarının olmadığı varsayılarak yapılan hesaplarda örgü termal iletkenliğinin önemli derecede arttığı görülmüştür.

#### **2.4.3 Elektronlar ile Fonon Saçılması**

Saçılan elektronlar için akustik fonon saçılmaları oldukça önemlidir. Elektron-fonon etkileşiminden dolayı, elektronlar ile fonon saçılımı mümkündür. Saf olmayan atomlar ile bağlantılı taşıyıcıların dalga fonksiyonlarının taşıyıcıların yarı-serbest durumlarda olduğu düşünülerek çakıştığı varsayılmıştır (Ziman 1956). Bundan dolayı, enerji seviyelerine ait dolmamış bir safsızlık bandı oluşturulur. Bu bantta bulunan taşıyıcılar ile gerçekleşecek bir çarpışma ile fonon saçılması sağlanabilir (Challis ve ark. 1962).

### 3. KURAMSAL ALTYAPI

#### 3.1 Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı (YFK)

Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı, çok parçacıklı sistemlerin elektronik yapısını çözümlmek için kullanılan yöntemdir. Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı, kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Kuantum mekaniği, katıların yapılarının anlaşılmasında oldukça önemlidir. Ancak elde edilen denklemlerin çözümlerinde birçok zorluklarla karşılaşmıştır.  $N$  parçacıklı bir sistem için Schrödinger denkleminin çözümü neredeyse imkansızdır. Çok parçacıklı sistemlerde, temel değişken olarak dalga fonksiyonu yerine elektron yük yoğunluğu kullanılarak bu çok parçacık sisteminin çözümü amaçlanmıştır. Dalga fonksiyonunun yerine elektron yoğunluğu kullanılarak çok büyük sistemlerde bile hesaplama yapmak mümkün olmaktadır.

Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı'nın temelleri 1927'de geliştirilen Thomas-Fermi Kuramı'na dayanmaktadır. Bu kuramda enerji tamamen elektron yoğunluğu cinsinden verilmiştir. Thomas ve Fermi'nin çalışmalarını temel alan Hohenberg-Kohn teoremleri (Hohenberg ve Kohn 1964) ve onun devamı olan Kohn-Sham denklemleri (Kohn ve Sham 1965) Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı'nın temelini oluşturdu.

##### 3.1.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri

Hohenberg ve Kohn (1964) (Rajagopal ve Callaway 1973) yaptığı çalışmalarda varyasyonel bir yöntem geliştirerek  $\rho(\vec{r})$  elektron yoğunluğunu değişken fonksiyon olarak belirlemişlerdir. Bundan dolayı temel durumlar için bir  $F[\rho(\vec{r})]$  evrensel fonksiyonel tanımlamışlardır. Bu fonksiyonel sayesinde taban durum enerjisini bulmak kolaylaşmıştır. Elektron yoğunluğu bütün elektronların spin koordinatları üzerinden integre edilmesi ile elde edilir.  $d\vec{r}$  hacim elemanı içindeki  $N$  elektrondan herhangi birinin bulunma ihtimalini belirler.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad (3.1)$$

$$\vec{x} = \vec{r}, s$$

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N.$$

Hohenberg ve Kohn teoremlerinde DFT'nin temelini oluşturan iki teori ve ispat vardır.

### 3.1.1.1 Teorem 1

Bir  $V_{ext}(\vec{r})$  dış potansiyeli altında etkileşen parçacıkların sistemi için  $V_{ext}(\vec{r})$  potansiyeli, taban durum parçacık yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$  tarafından benzersiz bir şekilde tanımlanmaktadır.

$$\rho(r) = \langle \psi(r_1, r_2, \dots, r_n) | \psi(r_1, r_2, \dots, r_n) \rangle \quad (3.2)$$

Elektron yoğunluğu, sistemin toplam enerjisini ve dış potansiyeli belirler.

Çoklu katıhal sistemlerinde farklı dış potansiyel alınır;

$$V' \neq V + sbt$$

olur. Sistem-1

$$\rho, \psi, \hat{H}, E$$

Sistem-2

$$\rho', \psi', \hat{H}', E'$$

olarak tanımlandığında burada  $\hat{H}$  ve  $\hat{H}'$ : Hamiltonyen

$E_0$  ve  $E'_0$ : Taban durum enerjileri

$\psi$  ve  $\psi'$ : Dalga fonksiyonları

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}] d\vec{r} \quad (3.3)$$

$$E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle = E_0 + \int \rho(\vec{r}) [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}] d\vec{r} \quad (3.4)$$



olur. Bu iki denklemi toplarsak;

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

gibi bir çelişki elde ederiz. İki farklı potansiyel aynı taban durum elektron yoğunluğunu veremez.

Bir sistemin toplam enerjisi yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılabilir;

$$E[\rho] = E_{Ne}[\rho] + T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d(\vec{r}) + F_{HK}[\rho] \quad (3.5)$$

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee} \quad (3.6)$$

$F_{HK}[\rho]$  ;  $T[\rho]$  ve  $E_{ee}[\rho]$ 'yi içerir. Bu iki fonksiyonel hakkında hesap yapılamamaktadır. Ancak klasik kısmı  $J[\rho]$ 'yi elde edebiliriz

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl} = J[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (3.7)$$

$E_{ncl}[\rho]$  = Elektron-elektron etkileşimine, öz etkileşim doğrulamasına(self-interaction correction) ve Değişim-Coulomb bağıntısına(exchange and Coulomb correlation) klasik olmayan katkıdır.

### 3.1.1.2 Teorem 2

Toplam enerjiyi en aza indiren yoğunluğun, yani, taban durum yoğunluğunu, denklemlerle bulabileceğimizi belirten teoremdir.

$$E_0 \leq E[\rho] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (3.8)$$

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} = E[\rho] \geq E_0[\rho] = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \quad (3.9)$$

Özetlersek;

- Bir dış potansiyel ile tanımlanan sistemin tüm özellikleri taban durum yoğunluğu ile açıklanır.  $\rho$  yoğunluğuyla ilişkili taban durum yoğunluğu;

$$\int \rho(\vec{r}) V_{ext} d(\vec{r}) + F_{HK}[\rho]$$

fonksiyonu ile kullanılabilir.

- Bu fonksiyonel, girilen yoğunluk doğru taban durum yoğunluğu ise sırası ile izin verilen tüm yoğunluklara göre minimum değerini alır;
- Varyasyonel ilkenin uygulanabilirliği temel durumla sınırlıdır.

### 3.1.2 Kohn-Sham Denklemleri

Kohn-Sham yaklaşımı, çok parçacıklı, etkileşen zor bir sistemin yerine, Hamiltonyenleri uyuşan ve kolayca çözülebilen yardımcı bir sistemin koyulmasıdır (Kohn ve Sham 1965). Kohn ve Sham, etkileşen orijinal sistemin taban durum yoğunluğunu, seçilmiş olan etkileşmeyen sisteminki ile eşit olduğunu varsaymışlardır. Taban durum enerjisi;

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left( F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right) \quad (3.10)$$

şeklinde yazılabilir. Burada

$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (3.11)$$

şeklindedir.

Thomas-Fermi modelinin performansı, zayıf kinetik enerji yaklaşımından dolayı oldukça kötüdür. Bu problemi çözebilmek için Kohn ve Sham 1965 yılında bir yaklaşım önerdi:

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.12)$$

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (3.13)$$

$E_{XC}[\rho]$  enerji fonksiyoneli bilinmeyen herşeyi içerir ve değiştokuş-korelasyon enerji fonksiyoneli olarak adlandırılır.

Değiştokuş-korelasyon enerjisi, yerel yoğunluk yaklaşımı (Local density approximation LDA) ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (generalized gradient approximation-GGA) ile elde edilir. Bu yaklaşımlar gcl-etkileşimi zayıf olan sistemlerde oldukça başarılıdır. Son olarak enerji fonksiyonelimiz

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (3.14)$$

şeklini alır.

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | |\nabla^2| | \psi_i \rangle \quad (3.15)$$

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (3.16)$$

Burada  $\psi_i$  Kohn-Sham orbitalleri olup Kohn-Sham denklemleri řu şekilde verilir:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.17)$$

Burada etkin potansiyel

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (3.18)$$

olarak verilir,  $v_{xc}(\vec{r})$  ise değiştokuş-korelasyon potansiyelidir ve

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.19)$$

şeklinindedir. Kohn-Sham denklemleri özyinelemeli olarak üzülür.

### 3.1.3 Çok Cisim Problemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çok parçacıklı kuantum sistemlerinin özü, iki parçacık etkileşimidir. Çok parçacıklı sistemleri açıklayabilmek için, elektronik yapılarını tanımlamak şarttır. Sistemdeki elektronlar arasında sayılarına ve uzaklıklarına bağlı olarak karmaşık etkileşimler vardır. Bu etkileşimler, elektronların aralarındaki mesafe azaldıkça ve

sayıları arttikça Őiddetlenir. Bu sebeple, analitik olarak ozlemeyen bir etkileşim meydana gelir. Sayısal olarak hesaplayabilmek için, yaklaşımlar kullanmak gerekir. Genel olarak iki tür yaklaşım vardır. Birinci yaklaşımda, etkileşen parçacıkların kuantum mekanik sistemini çevirilir, etkileşmeyen parçacıkların da kuantum mekanik sistemine dönüŐtürülür. İkinci yaklaşımda, sistem yarı-klasik bir etkileşim sistemi haline getirilir. Kuantum mekaniği ile ozlemeler yapılır.

Elektronlar ve çekirdek tarafından olusturulan bir sistemin Schrödinger denklemi;

$$H\psi = E\psi \quad (3.20)$$

Şeklinde verilir.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_N(\vec{r}_N) \quad (3.21)$$

Born-Oppenheimer yaklaŐımına göre sistemin Schrödinger denklemini

$$H_e\psi_e = E_e\psi_e \quad (3.22)$$

Şeklinde düŐünebiliriz.

N parçacıklı bir sistemin Hamiltonyeni;

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{l=1}^{N_i} \frac{1}{2M_l} \nabla_l^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_i} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{l=1}^{N_i} \sum_{j>l}^{N_i} \frac{Z_l Z_j}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} \quad (3.23)$$

Őeklinindedir.

Denklemin birinci ve ikinci terimleri sırasıyla elektronun ve çekirdeğin kinetik enerji operatörünü temsil eder. nc terim elektron ile çekirdek arasındaki elektrostatik potansiyel enerjiyi temsil ederken dördüncü terim elektron-elektron arasındaki potansiyel enerjiyi verir. Son terim ise çekirdekler arası itici Coulomb etkileŐimidir.

Çekirdeğin kütlesi, elektronun kütlesinden daha ağırdır. Bu nedenle çekirdeği sabit olarak düŐünüp, buradan gelen katkıları göz ardı ettiğimizde;

Hamiltonyen,

$$H_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_i} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.24)$$

şeklini alır.

### 3.1.4 Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi

Değiş-Tokuş korelasyon enerjisi, yoğunluğun bir fonksiyoneliidir. Değiş-Tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{xc}[n] \cong \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) \quad (3.25)$$

şeklinde ifade edilir.  $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$  ; yoğunluk  $n(\vec{r})$ 'ye bağlı olan,  $\vec{r}$  noktasında elektron başına düşen enerjidir. Değiş-Tokuş korelasyon potansiyeli;

$$V_{xc}(\vec{r}) \cong \epsilon_{xc}[n] + n(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.26)$$

şeklinde  $E_{xc}$ 'nin fonksiyonel türevi ile elde edilir.

Değiş-Tokuş korelasyon enerjisi  $E_{xc}[n]$ , Kohn-Sham yaklaşımında oldukça önemlidir. Sisteme ait taban durum özellikleri, taban durum yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak ifade edilmesine rağmen, sistemin değiş-tokuş korelasyon enerjisi tam olarak bilinmemektedir.  $E_{xc}[n]$ 'yi ifade etmek için Yerel Yoğunluk Yaklaşımı(LDA)(Kohn ve Sham 1965) ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı(GGA)(Perdew ve Wang 1992, Perdew ve ark. 1996) kullanılır .

#### 3.1.4.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı(LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı, değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneliini tanımlamak için sadece yerel yoğunluğu kullanır ve bu nedenle yerel yoğunluk yaklaşımı(LDA) olarak adlandırılır. Yerel yoğunluk yaklaşımında  $E_{xc}[n]$ ,  $\vec{n}$  yerel yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine eşittir. Değiş-tokuş enerjisi tam olarak bilindiği için  $E_{xc}[n]$  enerjisi kolay bir şekilde tanımlanabilir (Parr ve Yang 1995).

Homojen elektronun değiş-tokuş enerjisi;

$$\epsilon_x^{hom} n(\vec{r}) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (3.27)$$

şeklinde tanımlanır. Burada  $-\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$  sabiti yerel değiş-tokuştur.

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) \quad (3.28)$$

Denklemden verilen  $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$ ;

$$\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) = \epsilon_x^{hom}(n(\vec{r})) + \epsilon_c^{hom}(n(\vec{r})) \quad (3.29)$$

şeklindedir.

Son yıllarda LDA, katı hal fiziğinde, toplam enerji ve bant yapısı hesaplamalarında kullanılmaktadır. Bu yaklaşım özellikle homojen sistemler için oldukça iyi çalışmaktadır. Temel durum özelliklerini açıklama konusunda yüksek bir başarı gösterir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi tanımlamada kullanılan en basit ve en yaygın yaklaşımdır.

#### 3.1.4.2 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı(GGA)

Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı(GGA), yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğundaki yerel gradyan hakkındaki bilgileri kullanır. Bu yaklaşımda homojen olmayan elektron gazı baz alınarak hesaplama yapılır ve buna bağlı olarak  $n(\vec{r})$  durum yoğunluğu her yerde aynı değildir. Farklı yük yoğunluğu için değiş-tokuş korelasyon enerjisi, kesin sonuca göre farklılık gösterir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisinde oluşan bu farklılığın önüne geçmek için yük yoğunluğunun gradyanı kullanılmaktadır.  $E_{xc}[n]$  için GGA;

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n, |\nabla^2|) \equiv \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n) F_{xc}(n, |\nabla^2|) \quad (3.30)$$

Denklemden verilen  $F_{xc}$  boyutsuz ve  $\epsilon_x^{hom}(n)$  polarize olmuş gazın değiş-tokuş enerjisidir.

GGA ile atomların bağlanma enerjilerini, toplam enerjilerini, denge uzaklıklarını, zayıf bağlı moleküllerin titreşim frekanslarını belirlemek mümkündür. Bu yaklaşım ayrıca çoğu sonlu sistem için iyi sonuç vermektedir.

#### 3.1.5 Düzlem Dalga Metodu

Düzlem dalga metodu, periyodik olan kristal yapıların ab-initio yöntemleri ile elektronik özelliklerinin hesaplanmasında kolaylık sağlar. Düzlem dalgalar, Kohn-Sham denklemlerinin sabit bir potansiyelde çözümleridir ve Bloch formundadırlar. Hızlı Fourier dönüşümleri kullanılarak hesaplamalar verimli bir şekilde elde edilir. Bu yüzden, ab-initio hesaplamalarında, baz setleri olarak düzlem dalgalar kullanılır.

Periyodik bir kristalin elektronik dalga fonksiyonu Bloch teoremine göre;

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (3.31)$$

şeklindedir. Denklemden verilen  $\vec{G}$  ters örgü vektörüdür. Bloch teoremi, her  $\vec{k}$  noktasındaki elektronik dalga fonksiyonlarının ayırık bir düzlem dalga baz seti tarafından açılabilirliğini gösterir. Sonsuz sayıda  $\vec{G}$  ters örgü vektörü olduğundan bu vektörleri belirli bir değerde sınırlandırmak gerekir. Bu değer, kinetik enerjinin maksimum değeri ile sınırlandırılarak,  $\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut}$  şartını sağlar. Bu şartın sağlanması ile düzlem dalga baz seti, belirlenen kesme enerjisinden daha az kinetik enerjisine sahip olan düzlem dalgaları içerir.

### 3.1.6 Sanal Potansiyel Metodu

Çekirdek çevresine yerleşen kor elektronları atom içinde lokalize olurlar, değerlik elektronları ise bağa katılırlar. Malzemenin özellikleri değerlik elektronları tarafından belirlenir. Kor elektronlarının hesaplara dahil edilmesi fazla sayıda düzlem dalga baz seti ihtiyacı doğurur. Bu durum bilgisayar hesaplamalarında çok zaman harcanmasına neden olur. Bu nedenle sanal potansiyel yaklaşımı kullanılarak bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde tamamen değerlik elektronlarının etkili olması sağlanır. Sanal potansiyel metodu çok az sayıda düzlem dalga baz seti kullanarak elektronik dalga fonksiyonlarının genişletilmesine imkan sağlamaktadır (Yin ve Cohen 1984).

Sanal dalga fonksiyonları için saçılma özellikleri, faz kaymaları, valans dalga fonksiyonları için iyon ve kor elektronlarının saçılma özelliklerinin aynı olması sanal potansiyel seçilirken dikkat edilmesi gereken şartlardır.

Sanal potansiyel;

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (3.32)$$

şeklinde verilmektedir. Burada  $|lm\rangle$  küresel harmonikler,  $V_l$ ,  $l$  açısından momentumuna ait sanal potansiyeldir.

Üretilen sanal potansiyeller;

- Düzgün sanal dalga fonksiyonları oluşturmak için; sanal potansiyellerden üretilen valans sanal dalga fonksiyonları düğümler içermemelidir.

- $r_{cl}$  kesme yarıçapından sonra, normalize olmuş  $l$  açısız momentumuna sahip atomik radyal sanal dalga fonksiyonu ( $R_l^{PP}(r)$ ), normalize olan radyal tümelektron dalga fonksiyonuna ( $R_l^{TE}(r)$ ) eşit olmalıdır.

$$(R_l^{PP}(r)) = (R_l^{TE}(r)); r > r_d \quad (3.33)$$

- Kesme yarıçapı  $r_{cl}$  içinde bulunan yük, her iki dalga fonksiyonu için eşit olmalıdır.

$$\int_0^{r_{cl}} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |R_l^{TE}(r)|^2 r^2 dr \quad (3.34)$$

- Sanal potansiyel öz değerleri ve valans tüm elektron öz değerleri eşit olmalıdır:

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_l^{TE} \quad (3.35)$$

şartlarını sağlamalıdır.

Sanal potansiyel dalga fonksiyonu üretmek için bir atom seçilir ve atoma ait olan Kohn-Sham denklemleri yazılır. Elektron yoğunluğunun ( $n(\vec{r})$ ) çekirdek çevresinde küresel simetrik olduğu göz önünde bulundurularak Schrödinger denklemi;

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_l(\vec{r}) + \left[ U(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - e^2 \left( \frac{3}{\pi} n(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \right] \Psi_l(\vec{r}) = \varepsilon_l(\vec{r}) \quad (3.36)$$

şeklinde ifade edilir. 3.36 denkleminin çözümleri sistemin küresel simetrisinden dolayı  $R_{nl}(r)Y_{lm}$  şeklinde olur.  $Y_{lm}$  küresel harmonikler,  $R_{nl}$  radyal dalga fonksiyonudur. Buna bağlı olarak Schrödinger denklemi;

$$-\frac{\hbar}{2m} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{nl} + \left[ \int \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{e^2 Z}{\delta n} + \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta n} - \varepsilon_{nl} \right] R_{nl}(r) = 0 \quad (3.37)$$

şeklinde ifade edilir. Son olarak Coulomb potansiyeli  $\hat{U}$ , sanal potansiyel ile ( $\hat{U}^{ps}$ ) değiştirilerek Kohn-Sham denklemleri çözülür.

$$U_l^{ps}(r) = \frac{\hbar}{2m} \left[ \frac{1}{r R_{nl}^{ps}} \frac{\partial^2 r R_{nl}^{ps}}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \left[ \int \frac{e^2 n^{ps}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta n^{ps}} - \varepsilon_{nl} \right] \quad (3.38)$$



Sanal potansiyel herhangi bir  $\Psi(r)$  fonksiyonuna uygulanarak açılmal momentum,

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \Psi_{lm}(\vec{r}) = \int d\theta d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) \Psi(\vec{r}) \quad (3.39)$$

şeklinde iki bileşene dönüşür. Her bir çekirdeği çevreleyen elektronlar, Coulomb potansiyelini perdelemelidir. Perdelenmemiş Coulomb dönüşümünün  $Ze^2/r$ 'nin Fourier dönüşümü  $4\pi Ze^2/q^2$ 'dir. Sanal potansiyel;

$$U_l^{ps} = \frac{4\pi Ze^2}{q^2 + \kappa} \quad (3.40)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\kappa$  perdeleme mesafesidir. Sade bir çekirdek, elektron bulutu tarafından sarıldığında,

$$\frac{1}{\Omega} U^{ps}(q=0) = -\frac{2}{3} \epsilon_F \quad (3.41)$$

eşitliği türetilir. 3.41 eşitliği sanal potansiyeller için bir sınır değeri olarak kullanılabilir.

### 3.2 Boltzman Teorisi: Yarı Klasik Denklemler

Termoelektrik uygulamalar için termal iletkenlik oldukça önemlidir. Termoelektrik verim ve termal iletkenlik ters orantılı bir şekilde değişim gösterir. Malzemelerin termal iletkenliğinin hesaplanabilmesi için, Boltzman taşıma denkleminin çözülmesi gerekir.

Bir elektrik ve manyetik alan ve bir termal gradyan varlığında, elektrik akımı,  $j$ , iletkenlik tensörleri açısından (Madsen ve Singh 2006);

$$j_i = \sigma_{ij} E_j + \sigma_{ijk} E_j B_k + v_{ij} \nabla_j T + \dots \quad (3.42)$$

şeklinde ifade edilebilir. Grup hızı;

$$v_\alpha(i, k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{i,k}}{\partial k_\alpha} \quad (3.43)$$

Ters kütle tensörü;

$$M_{\beta}^{-1}(i, k) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_{i, k}}{\partial k_{\beta} \partial k_{\alpha}} \quad (3.44)$$

İletkenlik tensörleri;

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, k) = e^2 \tau_{i, k} v_{\alpha}(i, k) v_{\beta}(i, k) \quad (3.45)$$

ayrıca Levi-Civita sembolleri kullanılarak iletkenlik tensörü  $\sigma_{\alpha\beta\gamma}(i, k)$  yazılabilir;

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(i, k) = e^3 \tau_{i, k}^2 \varepsilon_{\alpha\mu\nu} v_{\alpha}(i, k) v_{\nu}(i, k) M_{\beta\mu}^{-1} \quad (3.46)$$

3.45 ve 3.46 denklemlerinde kullanılan gösterimler iletkenlik tensörlerini verir.  $\tau$  gevşeme süresi bant dizinine ve  $k$  vektörüne bağlıdır.

İletkenlik tensörleri benzer şekilde;

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i, k} \sigma_{\alpha\beta}(i, k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i, k})}{d\varepsilon} \quad (3.47)$$

ifade edilebilir. Burada  $N$ ,  $k$  nokta sayısıdır.

Taşınım tensörleri iletkenlik dağılımlarından hesaplanabilir:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (3.48)$$

$$v_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (3.49)$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^0(T; \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^2 \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (3.50)$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta\gamma}(\varepsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (3.51)$$

Burada  $\kappa^0$ , termal iletkenliğin elektronik kısmını ifade eder. Seebeck ve Hall katsayıları kolay bir şekilde  $\tau$  gevşeme süresinden bağımsız olarak hesaplanabilir:

$$S_{ij} = E_i (\nabla_j T)^{-1} = (\sigma^{-1})_{\alpha i} v_{\alpha j} \quad (3.52)$$

$$R_{ijk} = \frac{E_j^{ind}}{j_i^{appl} B_k^{appl}} = (\sigma^{-1})_{\alpha j} \sigma_{\alpha\beta k} (\sigma^{-1})_{i\beta} \quad (3.53)$$

#### 4. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu bölümde Thiele ve ark. (2015, 2019), McGuire ve ark. (2005), Dhingra ve ark. (1994) çalışmalarının değerlendirmeleri yapılmıştır.

Thiele ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada K-Hg-Se sistemi verimli sentetik yaklaşımlar kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışma  $K_2Hg_2Se_3$ 'ün büyük ölçekli sentezini foto iletken malzemeler için bir prototip olarak göstermektedir.  $K_2Hg_2Se_3$  elektronik bant yapısı VASP programında uygulanan DFT yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar malzemenin  $\Gamma$  noktasında 1.4 eV civarında doğrudan bir bant aralığına sahip olduğunu göstermektedir.  $K_2Hg_2Se_3$  termal iletkenliği, tipik termoelektrik selenidlerinden 2 – 3 faktör daha düşüktür.  $K_2Hg_2Se_3$  sahip olduğu geniş bant aralığından dolayı elektronik iletkenliğinin düşük olması henüz yüksek ZT değeri elde etmek için yeterli değil. Düşük elektronik iletkenlik Seebeck katsayısı ölçümlerini dolayısı ile ZT değerini etkilemiştir.

Thiele ve ark. (2016) çalışmasında genel formülü  $[M_xCh_y]^{2-}$  (M=Hg, Tl, Pb, Bi; x=1 ya da 2; Ch= Se ya da Te, y= 2-4) olan en ağır kalkojenidometalat anyonlarının en küçük tuzları üzerinde çalışmıştır. Bu çalışmada en ağır kalkojenidometalat anyonlarının sentezleri, yapıları ve dönüşümleri raporlanmıştır.

Thiele ve ark. (2019) çalışmasında  $K_2Hg_2Te_3$  bileşimini civa akış sentezi yolu ile sentezleyerek yeni üçlü bileşiğin yapısal özelliklerini ortaya koymuştur. Tek kristalli ve toz X ışını kırınımı, bileşiğin,  $K_2Hg_2Se_3$  aynı kristal yapıda olduğunu ancak arttırılmış fotoiletkenlik ve elektriksel iletkenlik ile azalan bir termal iletkenlik ve bant aralığı ortaya koymaktadır.

Dhingra ve ark. (1994) çalışmasında  $(Et_4N)_2Hg_2Te_4$  ve  $(Me_4N)_4Hg_3Te_7 \cdot (0.5en)$  iki yeni tek boyutlu civa tellürür polimerlerine ait sentezleri ve tek kristal X ışını kırınımı ile yapısal özellikleri raporlanmıştır.  $(Et_4N)_2Hg_2Te_4$  K-Hg-Te üçlü alaşımları ile sentezlenirken,  $(Me_4N)_4Hg_3Te_7 \cdot (0.5en)$  polimeri  $Hg_2Te_3$

bileşiminin bir elektrodundan elektrokimyasal olarak sentezlendi. Tellüridlerde bulunan Hg-Te halkaları ortak bir yapısal özellik paylaşmaktadır.

McGuire ve ark. (2005) çalışmasında  $Tl_2AXTe_4$  (A=Cd, Hg, Mn; X= Ge, Sn) bileşiklerinin sentezleri, kristal yapısı, elektronik yapısı ve termoelektrik özellikleri incelenmiştir.  $Tl_2CdGeTe_4$ ,  $Tl_2CdSnTe_4$ ,  $Tl_2HgGeTe_4$ ,  $Tl_2HgSnTe_4$ ,  $Tl_2MnGeTe_4$  ve  $Tl_2MnSnTe_4$  bileşikleri sentezlendi ve bu altı yeni bileşik benzer bir kristal yapıdadır ve tetragonal  $I - 42m$  uzay grubunda kristalleşir. Bu bileşikler son derece düşük termal iletkenliğe sahiptirler.

## 5. HESAPLAMA AYRINTILARI

Yoğunluk fonksiyonel kuramı hesaplamaları düzlem dalga tabanlı VASP (Vienna Atomistic Simulation Package) kodu kullanılarak yapılmıştır (Hohenberg 1964, Kohn ve Sham 1965, Perdew ve Levy 1983, Kresse ve Furthmüller 1996). Elektronlar ile iyonlar arası etkileşimler için projektörle güçlendirilmiş sanal dalga potansiyelleri (PAW) ile tarif edilmiştir (Joubert 1999). Değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelleri için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı çerçevesinde Perdew-Burke-Ernzerhof'un parametrizasyonu kullanılmıştır (Perdew ve ark. 1996).

Eşlenik-gradyan algoritması ile atomların üzerindeki kuvvetler  $10^{-2}$  eV/Å tolerans değerine kadar yakınsama sağlanarak geometrik optimizasyon sağlanmıştır. Hacim modülü hesaplarında her bir hacimde atomlar arası kuvvetlerin tekrar optimizasyonu yapılmıştır.

Hesaplamalarda her iki malzeme için de 500 eV enerji kesilim değeri kullanılmıştır. Geometrik optimizasyon ve öztutarlı toplam enerji hesaplamalarında Brillouin bölgesi  $3 \times 3 \times 6$ 'lık k-ızgarası ile temsil edilmiştir. Durum yoğunluğu ve termoelektrik nicelikler için gerekli öz-tutarlı olmayan hesaplarda ise  $9 \times 9 \times 18$ 'lik ızgara kullanılmıştır.

BoltzTraP2 kodu (Madsen ve ark. 2018) ile farklı sıcaklık değeri ve katkılama miktarına bağlı olarak Seebeck katsayısı ( $S$ ), elektronik gevşeme zamanına bağlı elektriksel iletkenlik ( $\sigma/\tau$ ) ve elektronik termal iletkenlik ( $\kappa_e/\tau$ ) nicelikleri sabit gevşeme zamanı yaklaşımı altında hesaplanmıştır. Taşınım katsayılarını elde etmek için ise  $9 \times 9 \times 18$ 'lik k-ızgarası interpolasyon kullanılarak 10 kat artırılmıştır.

## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 6.1 Kristal yapı

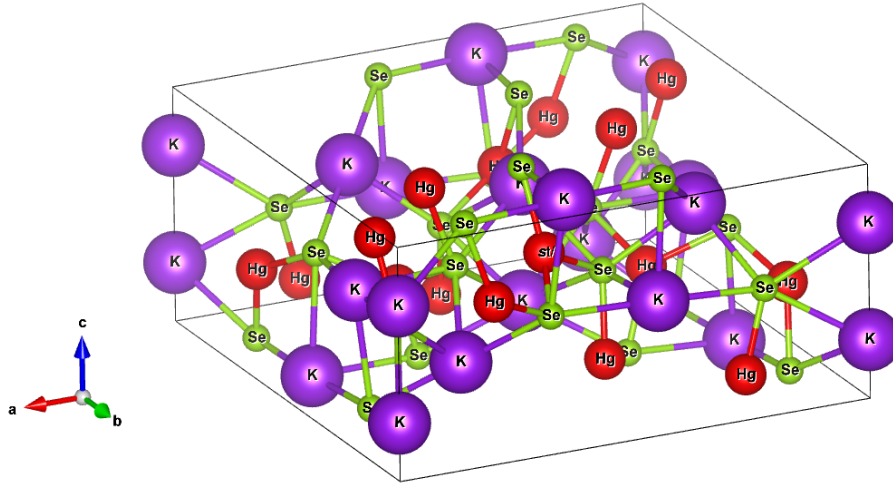
Çalışılan  $K_2Hg_2Se_3$  ve  $K_2Hg_2Te_3$  malzemeleri  $P4_2/ncm$  (no.138) uzay grubunda kristalleşmiş olup tetragonal yapıya sahiptir. İlkel hücresinde toplam 56 atomu bulunup bunların 16 tanesi civa, 16 tanesi potasyum ve 24 tanesi de selenyum ya da tellür atomlarından oluşmaktadır. İlkel hücrenin şematik bir gösterimi Şekil 6.1’de verilmiştir. Tetragonal yapının ilkel hücre vektörleri ise Çizelge 6.1’de verilmiştir. Çizelge 6.2 optimize edilmiş taban vektörlerini içermektedir.

**Çizelge 6.1** : Birim Hücre Vektörleri

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

### 6.2 Denge örgü sabitleri ve hacim modülü

Tablo 6.3’de  $K_2Hg_2Se_3$  ve  $K_2Hg_2Te_3$  için hesaplamış olduğumuz denge örgü parametreleri mevcut deneyler ile birlikte verilmiştir. Genelleştirilmiş gradyan



**Şekil 6.1** :  $K_2Hg_2X_3$  (X=Se,Te)’nin şematik gösterimi.

**Çizelge 6.2** : Optimize edilmiş taban Vektörleri (İndirgenmiş Koordinatlar).

Atom	Vektör	x	y	z	Atom	Vektör	x	y	z
Hg	$\vec{r}_1$	0,266	0,437	0,859	Se	$\vec{r}_{29}$	0,183	0,915	0,477
	$\vec{r}_2$	0,234	0,063	0,641		$\vec{r}_{30}$	0,317	0,585	0,023
	$\vec{r}_3$	0,734	0,563	0,859		$\vec{r}_{31}$	0,817	0,085	0,477
	$\vec{r}_4$	0,766	0,937	0,641		$\vec{r}_{32}$	0,683	0,415	0,023
	$\vec{r}_5$	0,063	0,766	0,359		$\vec{r}_{33}$	0,085	0,817	0,023
	$\vec{r}_6$	0,437	0,734	0,141		$\vec{r}_{34}$	0,415	0,683	0,477
	$\vec{r}_7$	0,937	0,234	0,359		$\vec{r}_{35}$	0,915	0,183	0,023
	$\vec{r}_8$	0,563	0,266	0,141		$\vec{r}_{36}$	0,585	0,317	0,477
	$\vec{r}_9$	0,234	0,937	0,141		$\vec{r}_{37}$	0,317	0,415	0,523
	$\vec{r}_{10}$	0,266	0,563	0,359		$\vec{r}_{38}$	0,183	0,085	0,977
	$\vec{r}_{11}$	0,766	0,063	0,141		$\vec{r}_{39}$	0,683	0,585	0,523
	$\vec{r}_{12}$	0,734	0,437	0,359		$\vec{r}_{40}$	0,817	0,915	0,977
	$\vec{r}_{13}$	0,437	0,266	0,641		K	$\vec{r}_{41}$	0,250	0,250
$\vec{r}_{14}$	0,063	0,234	0,859	$\vec{r}_{42}$	0,750		0,750	0,250	
$\vec{r}_{15}$	0,563	0,734	0,641	$\vec{r}_{43}$	0,250		0,750	0,750	
$\vec{r}_{16}$	0,937	0,766	0,859	$\vec{r}_{44}$	0,750		0,250	0,750	
Se	$\vec{r}_{17}$	0,120	0,380	0,009	$\vec{r}_{45}$		0,098	0,598	0,007
	$\vec{r}_{18}$	0,380	0,120	0,491	$\vec{r}_{46}$		0,402	0,902	0,493
	$\vec{r}_{19}$	0,880	0,620	0,009	$\vec{r}_{47}$		0,902	0,402	0,007
	$\vec{r}_{20}$	0,620	0,880	0,491	$\vec{r}_{48}$		0,598	0,098	0,493
	$\vec{r}_{21}$	0,120	0,620	0,509	$\vec{r}_{49}$		0,902	0,598	0,507
	$\vec{r}_{22}$	0,380	0,880	0,991	$\vec{r}_{50}$		0,598	0,902	0,993
	$\vec{r}_{23}$	0,880	0,380	0,509	$\vec{r}_{51}$		0,098	0,402	0,507
	$\vec{r}_{24}$	0,620	0,120	0,991	$\vec{r}_{52}$		0,402	0,098	0,993
	$\vec{r}_{25}$	0,415	0,317	0,977	$\vec{r}_{53}$		0,500	0,500	0,750
	$\vec{r}_{26}$	0,085	0,183	0,523	$\vec{r}_{54}$	0,000	0,000	0,750	
	$\vec{r}_{27}$	0,585	0,683	0,977	$\vec{r}_{55}$	0,000	0,000	0,250	
	$\vec{r}_{28}$	0,915	0,817	0,523	$\vec{r}_{56}$	0,500	0,500	0,250	

yaklaşımı kullanılan hesaplarda denge örgü parametreleri deneysel değerlerden daha yüksek çıkmaktadır (Haas ve ark. 2009). Bizim bulduğumuz sonuçlarda da bu durum mevcut olup  $a$  parametresi her iki malzemede de deneye göre yaklaşık %3 daha yüksek çıkmıştır.  $c$  parametresindeki fark ise %4 civarındadır. PBE'nin örgü sabitlerini yüksek göstermesi genelde en çok %1-2 iken bu durum alkali element içeren bileşiklerde %2'den daha fazla olduğu görülebilmektedir (Haas ve ark. 2009).

Hacim modülü hesabı için 11 farklı hacimde tetragonal yapının toplam enerji hesapları yapılmış olup enerji-hacim grafikleri

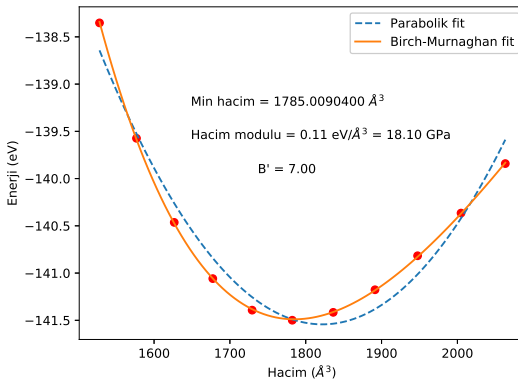
**Çizelge 6.3 :** Tetragonal yapı için hesaplanmış optimize örgü parametreleri ve deneysel değerler ile karşılaştırılması.

Malzeme		$a(\text{Å})$	$b = a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
$\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$	Bu çalışma (PBE)	15,504	15,504	7,414
	Deney (Thiele ve ark. 2015)	15,0690(4)	15,0690(4)	7,1060(3)
$\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$	Bu çalışma (PBE)	16,530	16,530	7,806
	Deney (Thiele ve ark. 2019)	16,0283(4)	16,0283(4)	7,4935(3)

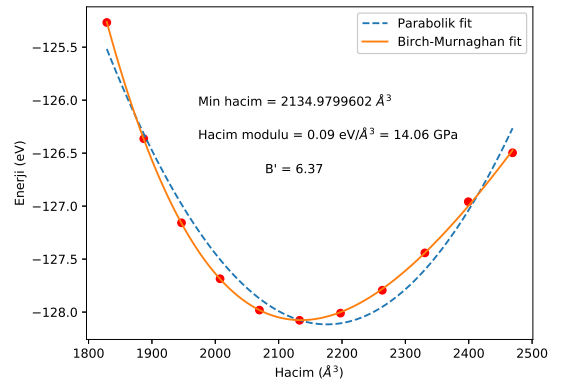
$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 + \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{2}{3}} \right\} \quad (6.1)$$

Birch-Murnaghan durum denkleminde (Hebbache ve Zemzemi 2004) fit edilmiştir. Burada  $V_0$  denge hacmi,  $E_0$  denge hacmindeki toplam enerji,  $B_0$  hacim modülü ve  $B'_0$  hacim modülünün basınca bağlı türevidir. Sonuçlar Şekil 6.2'de verilmiştir.  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$  ve  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$  için hacim modülü sırasıyla 18,10 ve 14,06 GPa olarak elde edilmiş olup hacim modülünün basınca bağlı türevi ise sırasıyla 7,00 ve 6,37 bulunmuştur. Bildiğimiz kadarıyla çalıştığımız malzemelerin deneysel ya da hesaplanmış bulk modulus değerleri bulunmamaktadır. Potasyum tabanlı tam-Heusler malzemelerde daha önce yapılmış temel prensip hesaplarında da (Murtaza ve ark. 2016) hacim modülü ve basınca bağlı türevi bizim bulduğumuz değerlere yakın elde edilmiştir.

### 6.3 Elektronik bant yapıları



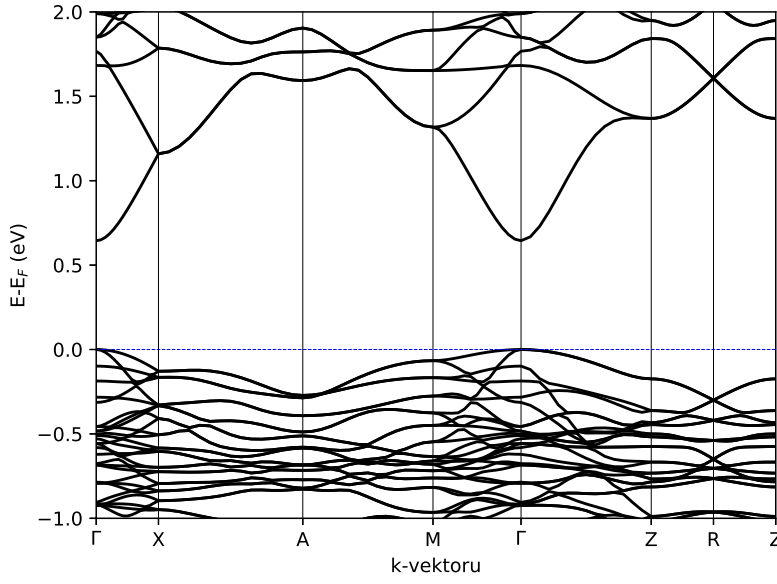
(a)  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$



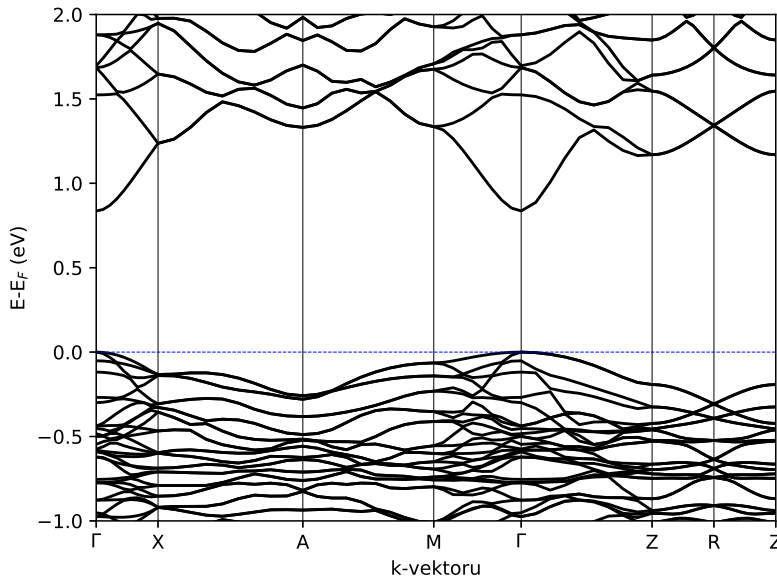
(b)  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$

**Şekil 6.2 :** Hacim modülü için toplam enerjiye karşı hacim grafiği.



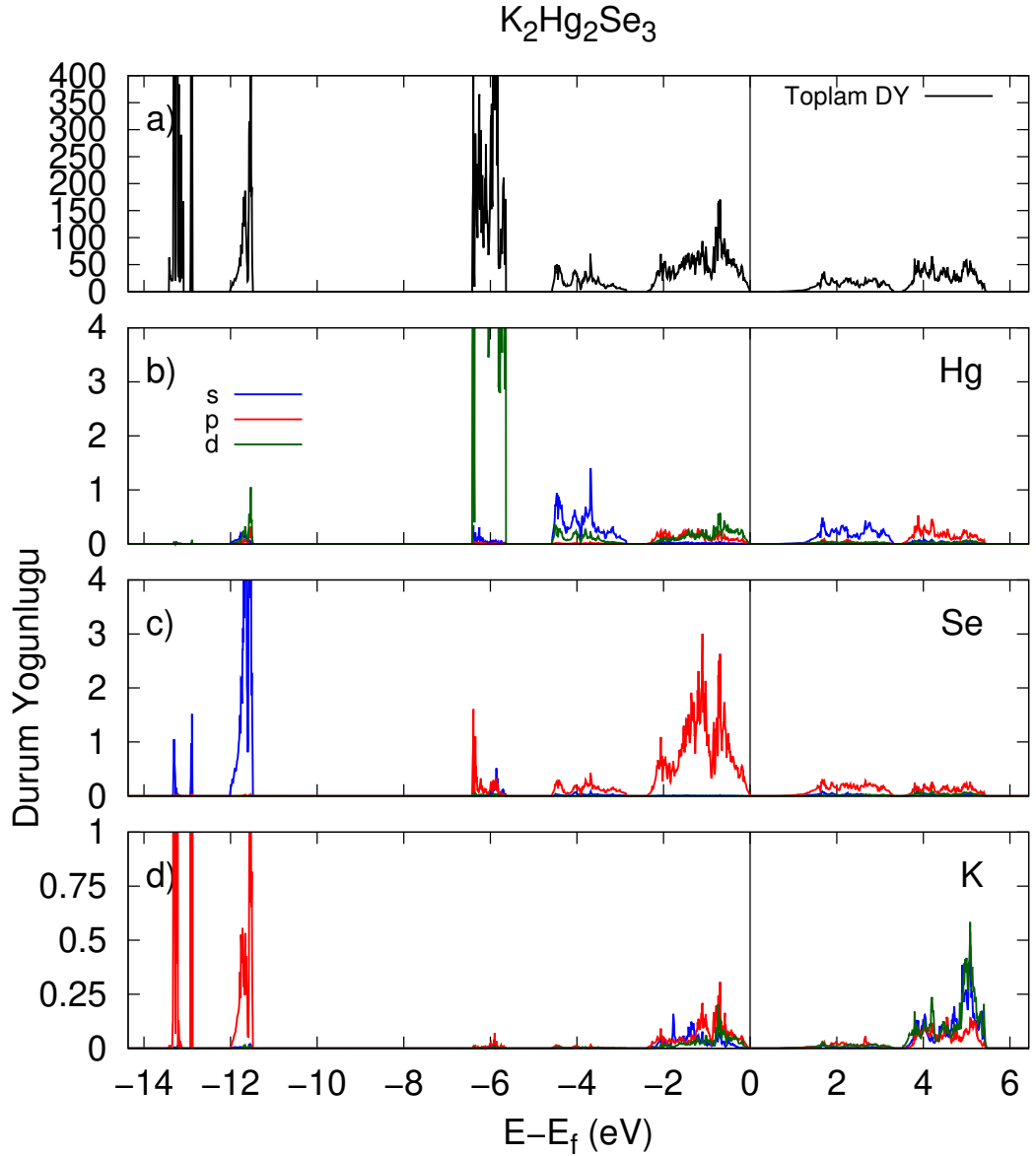


**Şekil 6.3** :  $K_2Hg_2Se_3$ 'ün elektronik bant yapısı



**Şekil 6.4** :  $K_2Hg_2Te_3$ 'ün elektronik bant yapısı

$K_2Hg_2Se_3$  ve  $K_2Hg_2Te_3$ 'ün PBE ile hesaplanmış elektronik bant yapıları sırasıyla Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te verilmiştir. Her iki malzeme de Brillouin bölge merkezi  $\Gamma$  noktasında doğru bant aralığına sahiptir. Elde edilen bant aralıkları  $K_2Hg_2Se_3$  ve  $K_2Hg_2Te_3$  için sırasıyla 0,65 ve 0,84 eV'tur Rapor edilen deneysel bant aralıkları ise yine  $K_2Hg_2Se_3$  (Thiele ve ark. 2015) ve  $K_2Hg_2Te_3$  (Thiele ve ark. 2019) için sırasıyla 1.39 ve 1.29 eV'dir. PBE çoğunlukla bant aralığını deneylerden daha düşük hesaplamaktadır. Yine Thiele ve ark. (2015)'nın makalesinde  $K_2Hg_2Se_3$  için kuramsal olarak rapor ettikleri hibrit fonksiyonlar kullanarak elde ettikleri bant değeri



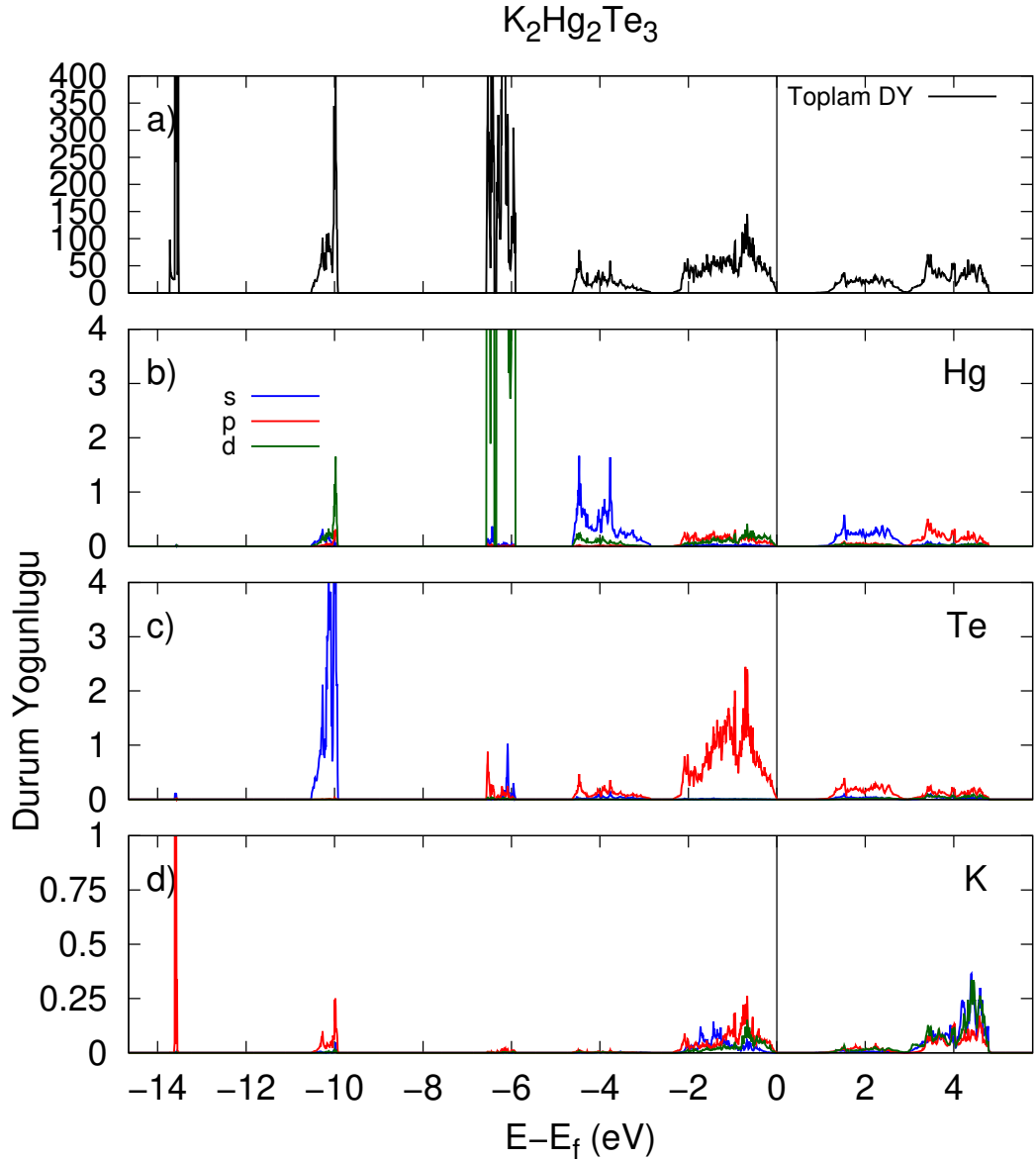
**Şekil 6.5** :  $K_2Hg_2Se_3$  için toplam ve kısmi durum yoğunlukları

1,36 eV'dir. Deneye oldukça yakın olan bu değer için ilgili çalışmada kullanılan hesaplama parametre detayları bulunmamaktadır.

Her iki malzemenin de Fermi seviyesi bölgesinde bulunan düz bantlar (özellikler  $\Gamma$ -X ve  $M\Gamma$  yollarında) bize malzemelerin p-tipi karakterine yakın olduğunu bildirmektedir.

#### 6.4 Toplam ve kısmi durum yoğunlukları

Şekil 6.5'de  $K_2Hg_2Se_3$ 'ün ve Şekil 6.6'de ise  $K_2Hg_2Te_3$ 'ün toplam ve kısmi durum yoğunlukları verilmiştir. Hg'nin d seviyeleri her iki malzemede de -6 eV civarında olup Fermi seviyesine uzaktır. Se-s seviyeleri -12 eV civarında ve Te-s



**Şekil 6.6 :**  $K_2Hg_2Te_3$  için toplam ve kısmi durum yoğunlukları

seviyeleri ise -10 eV civarında yerleşmiştir. K-p seviyeleri  $K_2Hg_2Se_3$  malzemesinde -13 eV ve -12 eV civarında  $K_2Hg_2Te_3$  malzemesinde ise -14 eV ve -10 eV civarında yer almaktadır. K atomlarının maksimum valans band bölgesine katkısı çok azdır. Hg'nin s seviyeleri ise her iki malzemede de -4 eV civarında yayılmıştır.

Se ve Te elementleri aynı valans konfigürasyonlara sahip oldukları için iki malzemenin de Fermi seviyesi civarındaki toplam ve kısmi durum yoğunlukları birbirine benzemektedir. Fermi seviyesine yakın valans band bölgesine ağırlıklı katkı -2 ve 0 eV aralığına Se ve Te atomlarının p seviyelerinden gelmektedir. Hg-d atomlarının katkısı bu bölgede daha azdır.

İletim bandında ise ağırlıklı katkı Hg-s ve Se/Te-p bandından gelmektedir. Toplam durum yoğunluğuda iletim bandına baktığımızda iletim bandının minimum bölgesindeki durumlarda keskin yükseliş bulunmadığından malzemelerin n-tipi karakterinin zayıf olduğunu söyleyebiliriz.

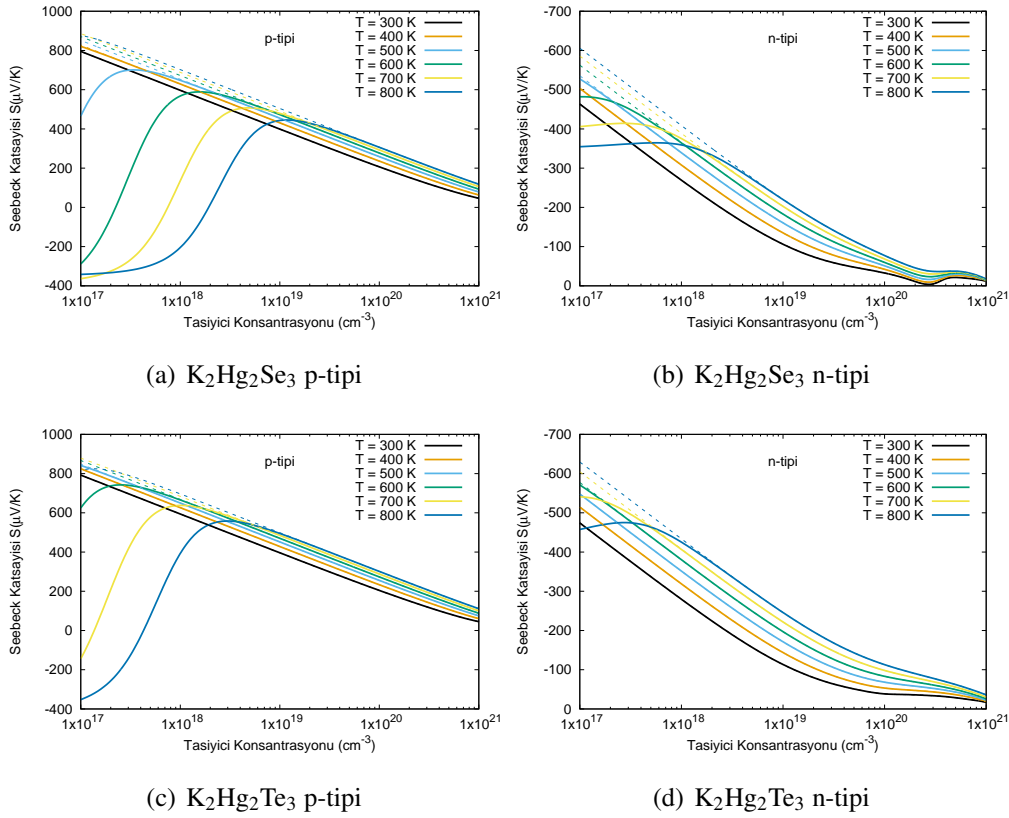
Kalkojen atomlarının p-seviyeleri her iki malzemenin termoelektrik davranışlarının belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

## 6.5 Termoelektrik özellikler

Yarı-klasik Boltzmann taşınım kuramı kullanarak elde ettiğimiz termoelektrik niceliklerin sonuçları bu bölümde verilmiştir. PBE çerçevesinde elde ettiğimiz band aralıkları deneyden daha düşük olması sebebiyle yapmış olduğumuz hesaplarında makas operatörü (Zhou ve Wang 2016, Zhou ve Li 2015, Lu ve ark. 2015) kullanarak bant aralığını deneysel değerlere uyarladık. Çalışılan malzemelerin deneysel erime sıcaklıkları literatürde bildiğimiz kadarıyla rapor edilmemiştir. Thiele ve ark. (2015) yapmış oldukları deneysel çalışmada 300 °C (573.15 K) sıcaklığa kadar ölçümlerini sunmuşlardır. Biz de bu hesaplarımızda 800 K'e kadar olan sıcaklık sonuçlarını sunduk.

### 6.5.1 Seebeck katsayıları

Şekil 6.7 p-tipi ve n-tipi taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık Seebeck katsayılarını 300-800K aralığında göstermektedir. Bir çok malzemede taşıyıcı konsantrasyon aralığı  $10^{19}$ - $10^{21}$  cm<sup>-3</sup> aralığında yüksek ZT değeri elde edilmektedir (Snyder ve Toberer 2010). Bu aralık yarı-iletkenler için yüksek-miktarlı katkılama anlamına gelmektedir. Her iki malzemede ve katkılama tipinde de Seebeck katsayısı sıcaklık attıkça ile artmakta ve taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Düşük taşıyıcı konsantrasyonlarda ve yüksek sıcaklıklardaki Seebeck katsayısındaki azalış genel olarak termal uyarımlardan dolayı görülen çift-kutup etkisidir. Bu etki hesaplamış olduğumuz bant yapısının düşük bant aralığına sahip olduğundan kaynaklandığını, makas operatörü kullanarak bant aralığını deneysel değere ayarladığımızda çift-kutup etkisinin ortadan kalktığını görmekteyiz.



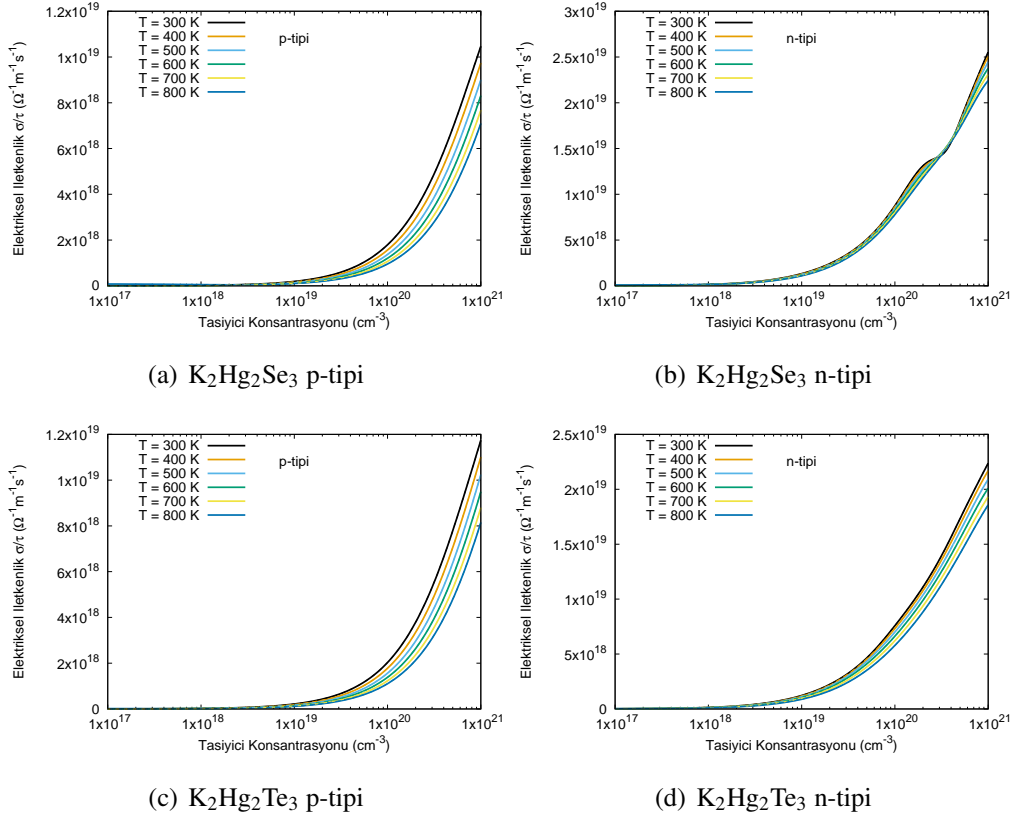
**Şekil 6.7** : p-tipi ve n-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre Seebeck değerleri. Kesikli çizgilerde makas operatörü kullanılmıştır.

p-tipi katkılama kullanıldığında her iki malzemede de Seebeck katsayısının n-tipine göre daha yüksek değerlere sahip olduğunu görmekteyiz. Seebeck katsayısı hesaplanan sıcaklıkları göz önüne aldığımızda p-tipinde en yüksek 400-500  $\mu\text{V/K}$  değerine, n-tipinde ise negatif olmak üzere 100-250  $\mu\text{V/K}$  değerlerine ulaşmıştır.

### 6.5.2 Elektriksel iletkenlik

Sabit gevşeme yaklaşımı altında malzemelerin elektriksel iletkenlikleri gevşeme zamanına oramı olarak Şekil 6.8'de verilmiştir. Makas operatörü kullanımının etkisi elektriksel iletkenlikte görülmemiştir. Hem p-tipi hem de n-tipi katkılamada taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça elektriksel iletkenlik değeri artmaktadır. Her iki malzemede sonuçlar birbirine yakın çıkmış olup n-tipi katkılamadaki  $\sigma/\tau$  değeri p-tipine göre yaklaşık 2-2,5 kat daha büyüktür.

Sıcaklığa bağlı değişimler n-tipinde daha az bulunmuştur. p-tipinde sıcaklığa bağlı artışlar, malzemenin güç faktörünün ve  $ZT$  değerinin sıcaklığa oldukça bağlı olduğuna işaret etmektedir.



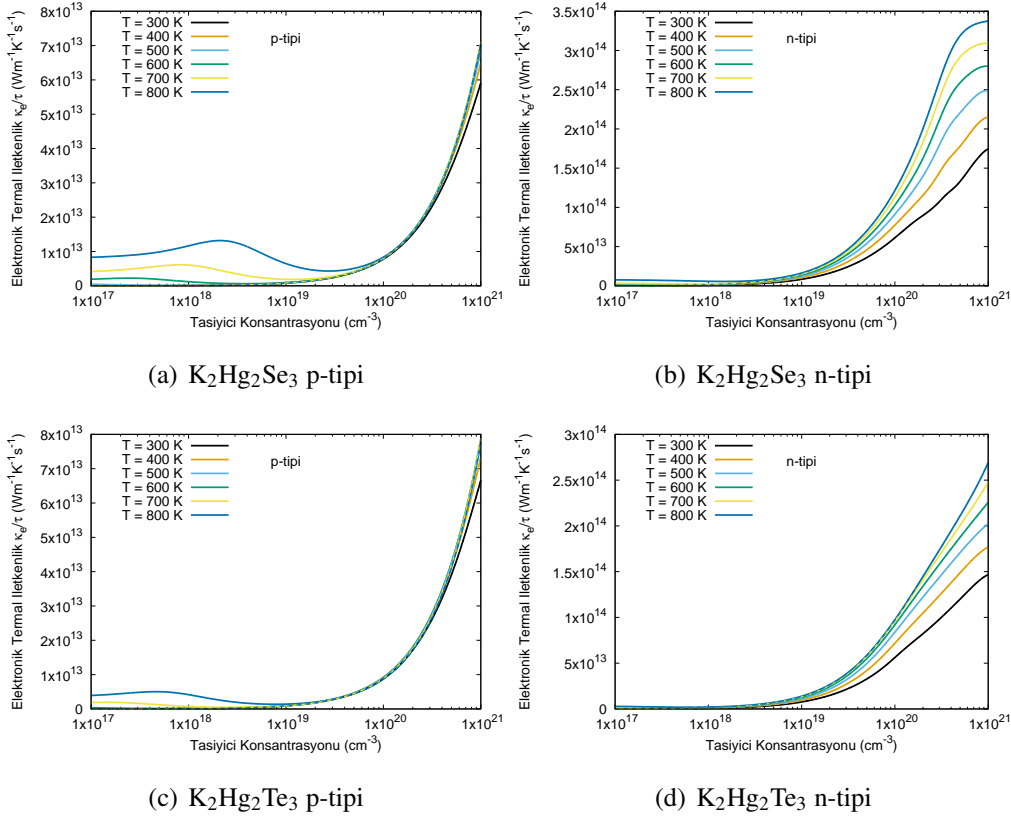
**Şekil 6.8** : p-tipi ve n-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre Elektriksel İletkenlik Değerleri. Kesikli çizgilerde makas operatörü kullanılmıştır.

### 6.5.3 Elektronik termal iletkenlik

Elektronik termal iletkenlik gevşeme zamanına bağlı olarak farklı sıcaklıklar altında taşıyıcı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Şekil 6.9’da verilmiştir. Genel olarak bakıldığında hem p-tipi hem de n-tipinde taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça elektronik termal iletkenlik de artmaktadır. p-tipi katkılama da  $\kappa_e/\tau$  değeri sıcaklıkla çok değişmemektedir. n-tipi katkılama da ise değerler sıcaklıkla birlikte değişmekte olup sıcaklık arttıkça elektronik termal iletkenlik değeri de artmaktadır.

Makas operatörü kullanılmayan (PBE bant aralığı 0,65 eV) hesaplarda, 600-800 K’deki elektronik termal iletkenlik düşük konsantrasyonlara doğru ters bir artış göstermiştir. Makas operatörü kullanıldığında ise (deneysel 1.39 eV) bu artış görülmemekte, davranış diğer sıcaklıklarla aynı şekilde olmaktadır.

$K_2Hg_2Se_3$  ve  $K_2Hg_2Te_3$  karşılaştırıldığında p-tipinde her iki malzemenin  $\kappa_e/\tau$  değerleri yaklaşık aynı olup, n-tipinde yüksek sıcaklıklarda  $K_2Hg_2Se_3$  malzemesinin değerleri  $K_2Hg_2Te_3$  malzemesine göre %10-15 daha fazladır. Malzemelerin her ikisinde de n-tipi katkılama da p-tipine göre daha yüksektir.



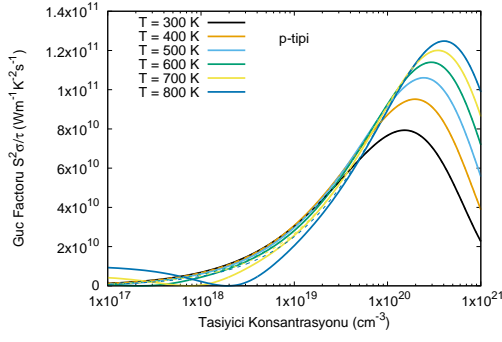
**Şekil 6.9** : p-tipi ve n-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre Elektronik Termal İletkenlik Değerleri. Kesikli çizgilerde makas operatörü kullanılmıştır.

### 6.5.4 Güç Faktörü

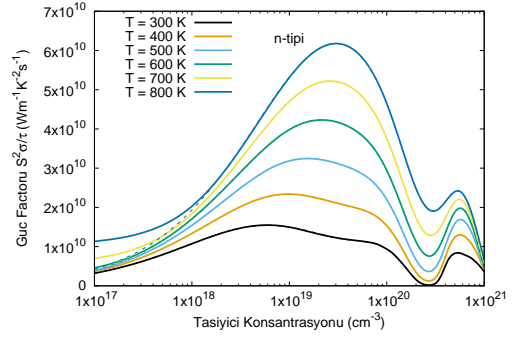
Güç faktörünün gevşeme zamanına oranı ( $S^2\sigma/\tau$ ) farklı sıcaklıklarda taşıyıcı konsantrasyonuna karşı değişimi Şekil 6.10'da gösterilmiştir.  $K_2Hg_2Se_3$  ve  $K_2Hg_2Te_3$ 'nin güç faktörü değerleri birbirine oldukça yakındır. p-tipi katkılamada en yüksek güç faktörü değerleri  $1 \times 10^{20}$  ile  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  taşıyıcı konsantrasyonu bölgesindedir. Güç faktörünü maksimum yapan p-tipi konsantrasyon değeri sıcaklığa bağlı olup, sıcaklık arttıkça  $S^2\sigma/\tau$  değerini maksimum yapmak için daha yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna ihtiyaç vardır. n-tipi katkılamada elde edilen maksimum değerler daha düşük konsantrasyonlarda gerçekleşmektedir. n-tipi güç faktörü p-tipine göre değer olarak 2-5 katı daha düşüktür.

### 6.5.5 ZT tahminleri

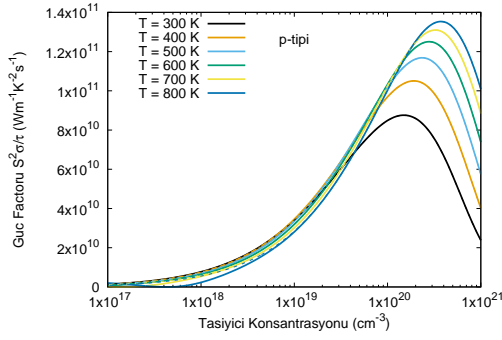
Şekil 6.11'de çalışığımız  $K_2Hg_2Se_3$  ve  $K_2Hg_2Te_3$  malzemelerinin ZT tahminleri verilmiştir. Her iki malzemede de gevşeme zamanı  $\tau = 10 \text{ fs}$  alınmıştır.  $K_2Hg_2Se_3$  için örgü termal iletkenlik değeri Thiele ve ark. (2015)'nin malzemenin ısıtılarak elde edilen ölçümleri kullanılmıştır. Bu malzemede tüm sıcaklıklar için 0,51



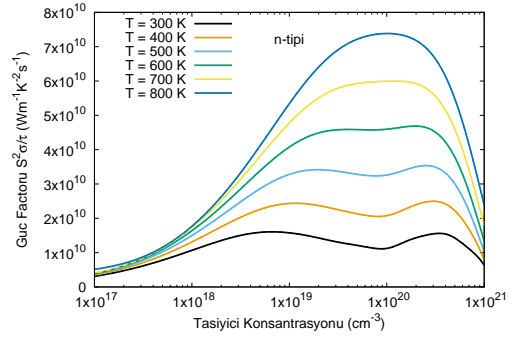
(a)  $K_2Hg_2Se_3$  p-tipi



(b)  $K_2Hg_2Se_3$  n-tipi

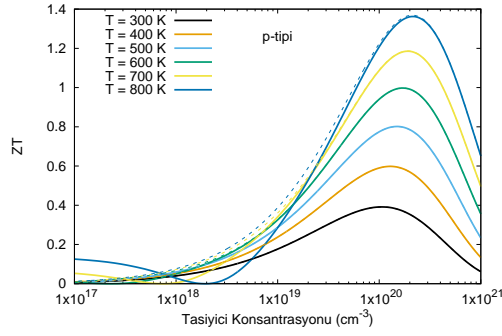


(c)  $K_2Hg_2Te_3$  p-tipi

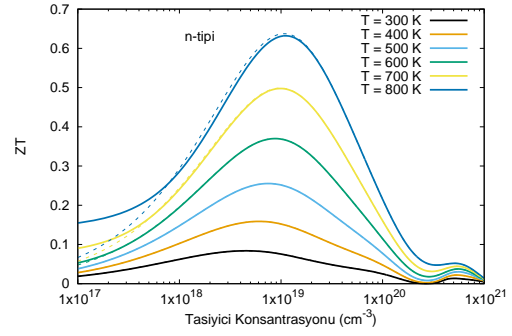


(d)  $K_2Hg_2Te_3$  n-tipi

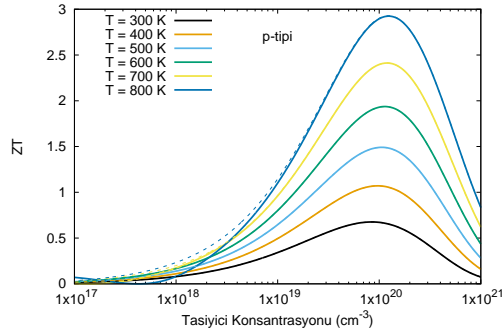
**Şekil 6.10** : p-tipi ve n-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre Güç Faktörü Değerleri. Kesikli çizgilerde makas operatörü kullanılmıştır.



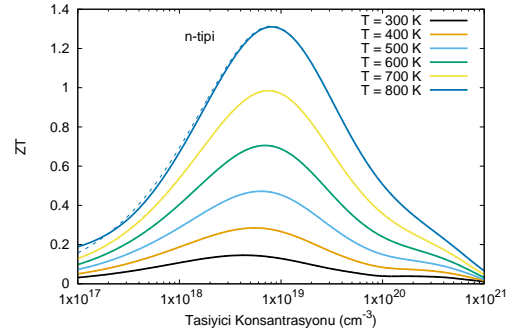
(a)  $K_2Hg_2Se_3$  p-tipi



(b)  $K_2Hg_2Se_3$  n-tipi



(c)  $K_2Hg_2Te_3$  p-tipi



(d)  $K_2Hg_2Te_3$  n-tipi

**Şekil 6.11** : p-tipi ve n-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre ZT öngörü değerleri. Kesikli çizgilerde makas operatörü kullanılmıştır.



**Çizelge 6.4 :** Farklı sıcaklıklarda maksimum ZT değerleri ve maksimum değerlerin gerçekleştiği taşıyıcı konsantrasyonları (TK).

Malzeme	Sıcaklık(K)	p-tipi		n-tipi	
		ZT	TK(cm <sup>-3</sup> )	ZT	TK(cm <sup>-3</sup> )
Se	300	0,40	1,1×10 <sup>20</sup>	0,09	4,5×10 <sup>18</sup>
	400	0,60	1,3×10 <sup>20</sup>	0,16	6,2×10 <sup>18</sup>
	500	0,81	1,6×10 <sup>20</sup>	0,26	7,8×10 <sup>18</sup>
	600	1,01	1,8×10 <sup>20</sup>	0,38	8,6×10 <sup>18</sup>
	700	1,20	2,0×10 <sup>20</sup>	0,50	9,9×10 <sup>18</sup>
	800	1,37	2,2×10 <sup>20</sup>	0,63	1,1×10 <sup>19</sup>
Te	300	0,67	9,8×10 <sup>19</sup>	0,14	4,1×10 <sup>18</sup>
	400	1,06	1,1×10 <sup>20</sup>	0,29	5,6×10 <sup>18</sup>
	500	1,49	1,1×10 <sup>20</sup>	0,47	6,2×10 <sup>18</sup>
	600	1,94	1,2×10 <sup>20</sup>	0,70	6,9×10 <sup>18</sup>
	700	2,42	1,2×10 <sup>20</sup>	0,98	7,4×10 <sup>18</sup>
	800	2,94	1,3×10 <sup>20</sup>	1,31	8,3×10 <sup>18</sup>

W/mK değeri kullanılmıştır. K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> için örgü termal iletkenlik değeri ise yine Thiele ve ark. (2019)'nın ölçtükleri değerler kullanılmıştır. Bu malzemede 300-800 K sıcaklıkları için 0,29-0,18 W/mK aralığında değerler alınmıştır.

Genel olarak K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> malzemeleri p-tipi katkılar için benzer Seebeck, elektriksel iletkenlik, elektronik termal iletkenlik ve güç faktörü değerleri elde edilmiştir. Şekil 6.11a ve c'yi incelediğimizde elde edilen değerlerde en önemli fark malzemelerin örgü termal iletkenlikleridir. Thiele ve ark. (2015, 2019) yapmış oldukları iki deneysel çalışmada, K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> malzemesinde termal iletkenlik 273-573 K sıcaklık aralığında ve ısıtma işlemi uygulandığında sıcaklıkla çok değişmeyen yaklaşık 0,51 W/mK civarı sonuç elde etmişlerdir. Daha sonra aynı yazarların K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> için yaptıkları ölçümlerde yaklaşık 300-473 K sıcaklıklar arasında 0,29-0,22 W/mK şeklinde sıcaklıkla azalan bir termal iletkenlik değeri ölçmüşlerdir. Biz de ZT öngörülerimize iki malzeme için deneysel sonuçları uyguladık.

Maksimum ZT değerleri ilgili taşıyıcı konsantrasyonları ile birlikte Çizelge 6.4'de verilmiştir. ZT değeri sıcaklık arttıkça yükselmektedir. Oda sıcaklığında p-tipinde(n-tipinde) K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> malzemesi 0,4(0,09) ZT değerine sahipken K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> malzemesi ise 0,67(0,14) değerine sahiptir. Deneysel olarak en yüksek rapor edilen sıcaklık bölgesini 500 K olarak alacak olursak p-tipinde(n-tipinde) K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

malzemesi 0,81(0,26) ZT değerine sahipken  $K_2Hg_2Te_3$  malzemesi ise 1,49(0,47) değerine sahiptir.

p-tipi malzemelerde maksimum ZT'nin olduğu taşıyıcı konsantrasyonları yaklaşık  $1 \times 10^{20}$ - $2,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  aralığındayken p-tipi malzemelerde  $4 \times 10^{18}$ - $1,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  aralığındadır. p-tipi malzeme üretimi için yoğun katkılama gerekmektedir.

$K_2Hg_2Te_3$  malzemesi p-tipinde  $ZT > 1$  eşliğini 400 K civarında aşarken  $K_2Hg_2Se_3$  malzemesi ise 600 K'dan itibaren aşmaya başlamıştır. n-tipi katkılamaların ZT değerleri ise çok daha düşük kalmıştır.

Genel olarak bakıldığında her iki malzemenin de termal iletkenlikleri oldukça düşüktür. p-tipi katkılamada Seebeck katsayıları ise oldukça yüksek değerler vermiştir. Yapmış olduğumuz bu çalışma ile p-tipi katkılanmış  $K_2Hg_2Te_3$  malzemesinin termoelektrik özelliklerinin umut vaat ettiğini, uygun katkılamalar ile ticari olarak kullanılan termoelektrik malzemelerin performansına ulaşabileceğini göstermiş olduk.

## 7. SONUÇ

Bu tez çalışmasında yoğunluk fonksiyonel kuramı ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanarak  $K_2Hg_2Se_3$  ve  $K_2Hg_2Te_3$  malzemelerinin termoelektrik özelliklerini inceledik. Denge örgü parametreleri geometrik optimizasyon yaparak elde edildi. Hacim modülü Birch-Murnaghan enerji-hacim durum denklemi kullanılarak elde edildi. Elde edilen bulk modulus değerinin diğer potasyum tabanlı malzemeler ile benzer değerlere sahip olduğu bulundu.

Elektronik bant yapısı GGY altında elde edildi. Malzemelerin her ikisi de  $\Gamma$ -noktasında doğru bant aralığına sahiptir. Bant aralıkları deneysel değerlerden daha düşük bulundu. Deneysel değerlerden düşük bir bant aralığı GGY'nin bilinen bir özelliğidir.

Toplam ve kısmi durum yoğunluğu hesapları ile malzemeyi oluşturan atomlara ait enerji seviyelerinin valans bant maksimum ve iletim bandı minimum bölgelerindeki katkıları incelendi. Malzemelerin düşük iletim bandı zayıf n-tipi Seebeck katsayısına sahip olduğunu göstermektedir. Valans bandındaki yoğun durumlar ise yüksek p-tipi Seebeck katsayısına işaret etmektedir.

Termoelektrik özellikler yarı-klasik Boltzmann taşınım kuramı yardımıyla sabit gevşeme zamanı yaklaşımı kullanarak hesaplandı. Bant şekillerinin değişmediğini varsayarak termoelektrik nicelikleri hesaplarken düşük bant aralığı makas operatörü yöntemiyle deneysel değerlere ötelendi. Özellikle düşük konsantrasyonlardaki GGY-PBE temelli hatalı düşük Seebeck katsayıları ve elektronik termal iletkenlik değerleri düzeltildi.

Genel olarak her iki malzemedede de p-tipi katkılamada n-tipine göre daha yüksek Seebeck katsayıları elde edilmiştir. Gevşeme zamanına orantılı elektriksel iletkenliğin ( $\sigma/\tau$ ) n-tipi katkılamada sıcaklığa bağımlılığı çok az olup p-tipi katkılamadaki sıcaklık bağımlılığı kendini yüksek konsantrasyonlarda az bir miktar göstermektedir. Ters olarak gevşeme zamanına orantılı elektronik termal iletkenlik

değerinin ( $\kappa_e/\tau$ ) sıcaklık bağımlılığı p-tipinde neredeyse hiç yoktur. n-tipi katkılamada ise yüksek konsantrasyonlarda önemli sıcaklık bağımlılığı gözlenmiştir. Burada sıcaklık arttıkça elektronik termal iletkenlik değeri artmaktadır. Gevşeme zamanına orantılı güç faktörü ( $S^2\sigma/\tau$ ) hesaplarında en yüksek değerler p-tipi için  $1 \times 10^{20}$  ile  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  katkılama bölgesinde bulunmuştur. n-tipi güç faktörü p-tipine göre farklı taşıyıcı konsantrasyonlarında değer olarak 2-5 katı daha düşüktür.

Sabit gevşeme zamanı ve deneysel örgü termal iletkenleri kullanarak öngörüle bulduğumuz ZT değerleri her iki malzemede de p-tipi katkılamada n-tipi katkılamaya göre daha yüksek çıkmıştır. p-tipi katkılamada elde edilen ZT değerleri ise  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$  malzemesinde  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$  malzemesine göre daha yüksektir. Yapmış olduğumuz bu çalışmada, deneysel olarak operasyonel sıcaklık olan 500 K sıcaklığında p-tipi ZT=1,49 değeri ile  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$  malzemesinin umut vaadeden bir termoelektrik malzeme adayı olduğunu gösterdik.

## KAYNAKLAR

- Asif, M., Muneer, T. (2007). Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(7):1388–1413.
- Challis, L. J., Cheeke, J. D. N., Harness, J. B. (1962). The thermal conductivity of indium antimonide. *Philosophical Magazine*, 7(83):1941–1949.
- Dehkordi, A. M., Bhattacharya, S., Darroudi, T., Graff, J. W., Schwingenschlögl, U., Alshareef, H. N., Tritt, T. M. (2014). Large Thermoelectric Power Factor in Pr-Doped SrTiO<sub>3-δ</sub> Ceramics via Grain-Boundary-Induced Mobility Enhancement. *Chemistry of Materials*, 26(7):2478–2485.
- Dhingra, S. S., Warren, C. J., Haushalter, R. C., Bocarsly, A. B. (1994). One-Dimensional Mercury Telluride Polymers: Synthesis and Structure of (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> and (Me<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>Hg<sub>3</sub>Te<sub>7</sub>. *Chemistry of Materials*, 6(12):2382–2385.
- Dravid, V. P., Uher, C., Kanatzidis, M. G., Tan, G., Zhao, L. D., Shi, F., Doak, J. W., Lo, S. H., Sun, H., Wolverton, C. (2014). High thermoelectric performance of p-type SnTe via a synergistic band engineering and nanostructuring approach. *Journal of the American Chemical Society*, 136(19):7006–7017.
- Dresselhaus, M., Chen, G., Tang, M., Yang, R., Lee, H., Wang, D., Ren, Z., Fleurial, J.-P., Gogna, P. (2007). New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*, 19(8):1043–1053.
- Esfarjani, K., Chen, G., Stokes, H. T. (2011). Heat transport in silicon from first-principles calculations. *Physical Review B*, 84(8):085204.
- Goldsmid, H. J. (2016). *Optimisation and selection of semiconductor thermoelements*, volume 121. Springer.
- Haas, P., Tran, F., Blaha, P. (2009). Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Physical Review B*, 79(8):085104.
- Hebbache, M., Zenzemi, M. (2004). Ab initio study of high-pressure behavior of a low compressibility metal and a hard material: Osmium and diamond. *Physical Review B*, 70(22):224107.
- Heremans, J. P., Jovovic, V., Toberer, E. S., Saramat, A., Kurosaki, K., Charoenphakdee, A., Yamanaka, S., Snyder, G. J. (2008). Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science*, 321(5888):554–557.
- Heremans, J. P., Wiendlocha, B., Chamoire, A. M. (2012). Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors. *Energy and Environmental Science*, 5(2):5510–5530.

- Hicks, L. D., Dresselhaus, M. S. (1993). Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Physical Review B*, 47(24):16631–16634.
- Hohenberg, P. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871.
- Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871.
- Huang, M.-J., Yen, R.-H., Wang, A.-B. (2005). The influence of the Thomson effect on the performance of a thermoelectric cooler. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(2):413–418.
- Joubert, D. (1999). From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 59(3):1758–1775.
- Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138.
- Kresse, G., Furthmüller, J. (1996). Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B*, 54(16):11169–11186.
- Lu, C. L., Zhang, L., Zhang, Y. W., Liu, S. Y., Mei, Y. (2015). Electronic, optical properties, surface energies and work functions of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ : First-principles method. *Chinese Physics B*, 24(1).
- Madsen, G. K., Singh, D. J. (2006). BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1):67–71.
- Madsen, G. K. H., Carrete, J., Verstraete, M. J. (2018). BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients. *Computer Physics Communications*, 231:140–145.
- Mahan, G. D., Sofo, J. O. (1996). The best thermoelectric. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 93(15):7436–7439.
- Mao, J., Liu, Z., Zhou, J., Zhu, H., Zhang, Q., Chen, G., Ren, Z. (2018). Advances in thermoelectrics. *Advances in Physics*, 67(2):69–147.
- McGuire, M. A., Scheidemantel, T. J., Badding, J. V., DiSalvo, F. J. (2005).  $\text{Tl}_2\text{AXTe}_4$  (A = Cd, Hg, Mn; X = Ge, Sn): Crystal Structure, Electronic Structure, and Thermoelectric Properties. *Chemistry of Materials*, 17(24):6186–6191.
- Murtaza, G., Ullah, M., Ullah, N., Rani, M., Muzammil, M., Khenata, R., Ramay, S. M., Khan, U. (2016). Structural, elastic, electronic and optical properties of bi-alkali antimonides. *Indian Journal of Physics*, 39(6):1581–1591.
- Nishio, Y., Hirano, T. (1997). Improvement of the Efficiency of Thermoelectric Energy Conversion by Utilizing Potential Barriers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(Part 1, No. 1A):170–174.
- Panwar, N. L., Kaushik, S. C., Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3):1513–1524.

- Parr, R. G., Yang, W. (1995). Density-Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, 46(1):701–728.
- Pei, Y., Shi, X., Lalonde, A., Wang, H., Chen, L., Snyder, G. J. (2011). Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 473(7345):66–69.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868.
- Perdew, J. P., Levy, M. (1983). Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities. *Physical Review Letters*, 51(20):1884–1887.
- Perdew, J. P., Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23):13244–13249.
- Rajagopal, A. K., Callaway, J. (1973). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B*, 7(5):1912–1919.
- Snyder, G. J., Toberer, E. S. (2010). Complex thermoelectric materials. In *Materials for Sustainable Energy*, volume 7, pages 101–110. Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK.
- Steigmeier, E. F., Kudman, I. (1966). Acoustical-Optical Phonon Scattering in Ge, Si, and III-V Compounds. *Physical Review*, 141(2):767–774.
- Thiele, G., Bron, P., Lippert, S., Nietschke, F., Oeckler, O., Koch, M., Roling, B., Dehnen, S. (2019). K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: Straightforward and Large-Scale Mercury-Flux Synthesis of a Small-Band-Gap Photoconducting Material. *Inorganic Chemistry*, 58(7):4052–4054.
- Thiele, G., Donsbach, C., Riedel, R., Marsch, M., Harms, K., Dehnen, S. (2016). Smallest molecular chalcogenidometalate anions of the heaviest metals: syntheses, structures, and their interconversion. *Dalton Transactions*, 45(14):5958–5967.
- Thiele, G., Lippert, S., Fahrnbauer, F., Bron, P., Oeckler, O., Rahimi-Iman, A., Koch, M., Roling, B., Dehnen, S. (2015). K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>: Large-Scale Synthesis of a Photoconductor Material Prototype with a Columnar Poly-anionic Substructure. *Chemistry of Materials*, 27(11):4114–4118.
- Uchida, K., Takahashi, S., Harii, K., Ieda, J., Koshibae, W., Ando, K., Maekawa, S., Saitoh, E. (2008). Observation of the spin Seebeck effect. *Nature*, 455(7214):778–781.
- Vedernikov, M., Iordanishvili, E. (1998). A.F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion. In *Seventeenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT98 (Cat. No.98TH8365)*, volume 1, pages 37–42. IEEE.
- Wang, S., Yang, J., Wu, L., Wei, P., Zhang, W., Yang, J. (2015). On Intensifying Carrier Impurity Scattering to Enhance Thermoelectric Performance in Cr-Doped Ce<sub>y</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. *Advanced Functional Materials*, 25(42):6660–6670.
- Ward, A., Broido, D. A. (2010). Intrinsic phonon relaxation times from first-principles studies of the thermal conductivities of Si and Ge. *Physical Review B* -

*Condensed Matter and Materials Physics*, 81(8):1–5.

- Yin, M. T., Cohen, M. L. (1984). Structural theory of graphite and graphitic silicon. *Physical Review B*, 29(12):6996–6998.
- Zhao, L.-D., Dravid, V. P., Kanatzidis, M. G. (2014a). The panoscopic approach to high performance thermoelectrics. *Energy Environ. Sci.*, 7(1):251–268.
- Zhao, L.-D., Lo, S.-H., Zhang, Y., Sun, H., Tan, G., Uher, C., Wolverton, C., Dravid, V. P., Kanatzidis, M. G. (2014b). Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 508(7496):373–7.
- Zhou, C., Li, L. (2015). Electronic structures and thermoelectric properties of La or Ce-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alloys from first principles calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 85:239–244.
- Zhou, G., Wang, D. (2016). High thermoelectric performance from optimization of hole-doped CuInTe<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(8):5925–5931.
- Ziman, J. M. (1956). XVII. The effect of free electrons on lattice conduction. *Philosophical Magazine*, 1(2):191–198.



## ÖZGEÇMİŞ

13 Haziran 1992 yılında İstanbul Eminönü'nde doğdu. İlkokulu ve ortaokulu İstanbul Samandıra Şehit Er Hasan Genç İlköğretim Okulu'nda okudu. Lise eğitimini İstanbul Yenidoğan Ç.P. Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimini Namık Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde tamamladı. Son olarak Yüksek lisans eğitimini Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında tamamladı.