

**BAZI DEMİR TABANLI YARIİLETKENLERİN
TERMAL TAŞINIM ÖZELLİKLERİNİN TEMEL
İLKELERDEN İNCELENMESİ**

Selen CEYLAN

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM

2018

T.C
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI DEMİR TABANLI YARIİLETKENLERİN TERMAL
TAŞINIM ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELERDEN
İNCELENMESİ

Selen CEYLAN

FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Serbüent YILDIRIM
İKİNCİ DANIŞMAN: Doç. Dr. Tanju GÜREL

TEKİRDAĞ-2018

Prof. Dr. Serbulent YILDIRIM danışmanlığında ve Doç. Dr. Tanju GÜREL ikinci danışmanlığında, Selen CEYLAN tarafından hazırlanan "BAZI DEMİR TABANLI YARIİLETKENLERİN TERMAL TAŞINIM ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELERDEN 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

Üye: Prof. Dr. Serbulent YILDIRIM

Üye: Doç. Dr. Kadir ERTÜRK

Üye: Doç. Dr. Beyhan TATAR

Üye: Doç. Dr. Tanju GÜREL

Fen Bilimleri Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI DEMİR TABANLI YARIİLETKENLERİN TERMAL TAŞINIM ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELERDEN İNCELENMESİ

Selen CEYLAN

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM

İkinci Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

Bu çalışmada markasit yapısına sahip bazı demir tabanlı yarıiletkenlerin (FeX_2 X=S, Se, Te ve Sb) fonon taşınım özellikleri temel ilkelerden hesaplanmıştır. Hesaplamalar yoğunluk fonksiyoneli kuramı ve Peierls-Boltzmann taşınım yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fonon dağılım eğrileri, group hızları, mode Grüneisen parameterleri, anharmonik saçılma oranları ve örgü termal iletkenliği hesaplanmış ve sonuçlar var olan deneysel çalışmalar ve diğer hesaplamalar ile karşılaştırılmıştır. Olası anharmonik etkiler detaylı olarak incelenmiştir. Bütün malzemelerde düşük frekanslı optik modlar akustik modlar ile hibritleşmiş olup, bu frekans bölgesinin örgü termal iletkenliğe anlamlı katkıları olduğu bulunmuştur. Deneysel olarak nanoyapılaştırma yöntemiyle FeS_2 ve $FeSb_2$ malzemelerinde elde edilen yüksek örgü termal iletkenlik azalması hesaplamalarımızda da görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Ab initio hesaplamalar; demir tabanlı yarıiletkenler; termoelektrik özellikler; yoğunluk fonksiyoneli tedirginme kuramı; örgü dinamiği; fonon özellikleri; örgü termal iletkenliği

2018, 60 Sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

THERMAL TRANSPORT PROPERTIES OF SOME IRON BASED SEMICONDUCTORS FROM FIRST PRINCIPLES

Selen CEYLAN

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor : Prof. Dr. Serbüent YILDIRIM

Cosupervisor : Doç. Dr. Tanju GÜREL

We have performed first-principles calculations on the phonon transport properties of iron based semiconductors (FeX_2 X=S, Se, Te, and Sb) in the marcasite structure. The calculations have been carried out using density functional theory and Peierls-Boltzmann transport methods. Phonon dispersions, group velocities, mode Grüneisen parameters, anharmonic scattering rates and lattice thermal conductivity are calculated and the results are discussed with available experiments and other calculations. Possible anharmonic effects are also investigated in detail. We have found significant contributions from low frequency optic mode region (hybridized with acoustic modes) to the lattice thermal conductivity for all materials investigated. The large experimental decrease of thermal conductivity of FeS_2 and FeSb_2 by nanostructuring is also verified by our calculations for room temperatures and above.

Keywords: Ab initio calculations; iron based semiconductors; thermoelectric properties; density functional perturbation theory; lattice dynamics; phonon properties; lattice thermal conductivity

2018, 60 Pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGE DİZİNİ	vii
ŞEKİL DİZİNİ	viii
KISALTMALAR	ix
ÖNSÖZ	x
1 GİRİŞ	1
2 TERMOELEKTRİK ETKİ ve TERMAL TAŞINIM	5
2.1 Termoelektrik Etki	5
2.2 Termoelektrik Fayda	6
2.3 Örgü Termal İletkenliği	7
2.3.1 Boltzmann Taşınım Denklemi (Boltzmann Taşınım Eşitliği (Boltzmann Transport Equations) (BTE))	7

3	YOĞUNLUK FONKSİYONEL KURAMI	10
3.1	Schrödinger Denklemi	10
3.2	Çok Cisim Problemi	11
3.3	Born-Oppenheimer Yaklaşımı	12
3.4	Hohenberg-Kohn teoremleri	13
3.5	Kohn-Sham denklemleri	15
3.6	Değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli	18
3.6.1	Yerel yoğunluk yaklaşımı (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation-LDA) (YYY))	18
3.6.2	Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı GGA (Generalized Gradient Approximations) (GGY))	18
3.7	Bloch teoremi ve Düzlem Dalga Yöntemi	19
3.8	Pseudo potansiyeli	21
3.9	Fonon Hesapları	21
3.9.1	Fonon dağılım eğrilerini hesaplamak için küçük yer değiştirme yöntemi	22
4	LİTERATÜR TARAMASI	24
4.1	DeneySEL Çalışmalar	24
4.2	Kuramsal Çalışmalar	26
4.3	Özet	28
5	HESAPLAMA AYRINTILARI	29
6	BULGULAR ve TARTIŞMA	31
6.1	Kristal yapı	31

6.2	Örgü parametreleri	32
6.3	Born etkin yükleri ve Dielektrik sabitleri	33
6.4	Fonon dağılım eğrileri	36
6.5	Fonon durum yoğunlukları	38
6.6	Termal taşınım	39
6.6.1	Termal iletkenlik	39
6.7	Mod Grüneisen Parametresi	41
6.7.1	İkinci Dereceden (Harmonik) Atomlararası kuvvet sabiti IFC (inter-atomic force constants) (AKS) Yöntemi	42
6.7.2	Üçüncü Dereceden (Anharmonik) AKS Yöntemi	43
6.8	Grup hızları	44
6.9	Anharmonik saçılma oranları	45
6.10	Kümülatif Termal iletkenlik	47
7	SONUÇ ve ÖNERİLER	50
8	KAYNAKLAR	52
	ÖZGEÇMİŞ	60

ÇİZELGE DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 6.1 Birim hücre vektörleri. a , b ve c örgü sabitleridir.	31
Çizelge 6.2 Wyckoff Konumları	32
Çizelge 6.3 İndirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri.	32
Çizelge 6.4 Kartezyen koordinatlarda taban vektörleri.	32
Çizelge 6.5 Hesaplanan denge örgü parametrelerinin var olan deneysel ölçümler ve diğer hesaplamalarla karşılaştırılması.	33
Çizelge 6.6 Born etkin yük tensörü	34
Çizelge 6.7 Dielektrik sabitleri	35

ŞEKİL DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1 Pseudo potansiyel	22
Şekil 5.1 DFT kodu-Phonopy kodu - ShengBTE kodu Algoritması	30
Şekil 6.1 Markazit yapının ilkel hücresi	31
Şekil 6.2 FeS ₂ 'nin fonon dağılımları	35
Şekil 6.3 FeSe ₂ 'nin fonon dağılımları	36
Şekil 6.4 FeTe ₂ 'nin fonon dağılımları	36
Şekil 6.5 FeSb ₂ 'nin fonon dağılımları	37
Şekil 6.6 Fonon durum yoğunlukları	39
Şekil 6.7 Ortalama örgü termal iletkenliği	40
Şekil 6.8 FeSb ₂ termal iletkenlik değerlerinin literatür ile karşılaştırılması	41
Şekil 6.9 Yönlere göre örgü termal iletkenliği	42
Şekil 6.10 Frekansa bağımlı mod Grüneisen parametreleri	43
Şekil 6.11 Frekansa bağlı grup hızları	45
Şekil 6.12 Anharmonik saçılma oranları (logaritmik çizim)	46
Şekil 6.13 Anharmonik saçılma oranları (normal çizim)	47
Şekil 6.14 Frekansa bağlı normalize kümülatif termal iletkenlik	48
Şekil 6.15 Akustik, düşük optik+akustik ve yüksek modların sıcaklığa bağlı örgü termal iletkenliğe katkısı	49
Şekil 6.16 Ortalama serbest yola bağlı kümülatif örgü termal iletkenliği. Dik kesikli kırmızı, mavi ve yeşil çizgiler sırasıyla 20, 100 ve 500 nm hizasını belirtmektedirler.	49

KISALTMALAR

AKS Atomlararası kuvvet sabiti IFC (inter-atomic force constants). vi, 41–44

BTE Boltzmann Taşınım Eşitliği (Boltzmann Transport Equations). iv, 7–9, 39

GGY Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı GGA (Generalized Gradient Approximations). v, 3, 18, 19, 29, 33, 37

HH Half-Heusler. 2

PAW Projected Augmented Wave. 3, 29

PBE Perdew, Burke ve Ernzerhof. 3, 18, 19, 29, 33, 37

TE Termoelektrik (Thermoelectric). 1, 2

YFK Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı DFT (Density Functional Theory). 3, 10, 19, 21

YYY Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation-LDA). v, 18, 33, 35, 37, 38

ZT Termoelektrik fayda (figure-of-merit). 6, 24–27

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendilerine ne zaman danışsam bana zamanını ayıran Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM ve Doç. Dr. Tanju GÜREL hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, çalışmamızda hesaplama kaynağı sağlayıp yardımını esirgemeyen Doç. Dr. Cem SEVİK hocama da teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak, tek dayanağım aileme sonsuz teşekkürler..

1. GİRİŞ

Günümüz yaşam standardı beklentileri ve nüfus artışı dünyamızda enerji talebi üzerinde çok büyük bir baskı oluşturmaktadır. Var olan enerji üretimi çok büyük oranda fosil kaynaklara dayanmaktadır. Fosil kaynaklı enerji başta küresel ısınmanın kaynağı olan sera gazlarının salınımı olmak üzere yüksek oranda çevre kirliliğine neden olmaktadır. Ayrıca fosil kaynaklarının dünya üzerindeki coğrafi dağılımı ve oluşan ticari baskı bölgesel ve küresel siyasi karışıklıkların ve savaşların başlıca nedenidir. Diğer taraftan fosil kaynakları tükenmez değildir. Bütün bu oluşan durum dünya ölçeğindeki tüm ülkelerde çevre açısından temiz ve geri dönüşümlü enerji kaynaklarına olan talebi arttırmaktadır. Başta güneş enerjisi olmak üzere rüzgar ve diğer temiz enerji kaynaklarından daha etkin şekilde yararlanmak için araştırmalar sürmektedir. Bu yeni enerji kaynaklarının günümüz enerji ihtiyacına tam cevap verme kapasitesi enerji kaynağının türü, sahip olunan teknolojik olanaklar, altyapı sorunları, yasal düzenlemeler gibi pek çok teknik ve idari sınırlamalar altında gelişmektedir.

Günümüz enerji üretim sürecinde önemli bir sorun da enerji üretimindeki verim düşüklüğüdür. Geleneksel enerji üreteçlerinde enerjinin çoğu (%50-%60 (Heremans, 2014, Zhao ve ark., 2016)) ısı olarak atmosfere atılmaktadır. Atılan bu termal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürme fikri yeni değildir. Ancak, var olan teknolojik olanaklarla elde edilen enerji dönüşüm verimliliği dünyamızın karşılaştığı enerji krizi problemine kayda değer bir katkı vermekten çok uzaktır. Termoelektrik (Thermoelectric) (TE) adı verilen bu alan "ısı-elektrik akımı" akışını iki yönlü gerçekleştirme olanağı sunmaktadır.

Termoelektrik yöntemlerle güç üretiminin geçmişten günümüze kısa bir tarihçesi ve tarihi önemi olan uygulamalardan bazılarını özetlersek. Termoelektrik malzemeler kullanılarak yapılan ilk termoelektrik jeneratör 1860'larda M. Clamond tarafından üretilmiştir. Clamond'un jeneratörü demir içeren çinko-antimoni alaşımından oluşuyordu ve ışıklandırma kaynağı olarak Fransa ve İngiltere'de kullanılmıştır (Nature Dergisi,

1879). Daha sonraları, 1925 yılında İngiltere’de radyo cihazlarına güç sağlamak için gaz kaynaklı Thermattaix piyasaya çıkmıştır. 1930’lardan sonra yarıiletken TE malzemeler üretilmeye başlanmıştır. 1950’lerde özellikle askeri amaçlarla yapılan çalışmalarda Bi_2Te_3 , $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alaşımları gibi termo elektrik malzemeleri üretilmiştir (Tritt, 2001). 1960’larda uzaya gönderilen uydularda radyoaktif kaynaklardan elde edilen yüksek sıcaklıklarda elektrik üretmek için TE malzemeler kullanılmıştır (D.M. ve C.M., 1983). Yaklaşık aynı zamanlarda yüksek sıcaklıklarda TE jeneratör olarak SiGe kullanılmaya başlanmıştır. Bu tür cihazlar nükleer radyoaktif kaynaklardan yayılan ısıyı elektrik akımına çok uzun zaman boyunca dönüştürmektedir (Joshi ve ark., 2008, Wang ve ark., 2008). Aynı teknoloji 90’lı yıllarda NASA (Snyder ve Toberer, 2008)’nın derin uzay ve ay ile diğer gezegenlere gönderilen uydu projelerinde de kullanılmıştır. Son zamanlarda TE malzemeler kullanılarak yapılan mühendislik uygulamalarıyla ilgili bir kaç örnek verecek olursak : Vücut ısısından elde edilen elektrik enerjisi ile giyilebilir elektronik cihazların güç ihtiyacı için bir giyilebilir TE jeneratör (Hyland ve ark., 2016), 81°C derecedeki sıcak su havuzundan TE jeneratör ile dakikada 5.1 litre sıcak su geçen bir sistemden 35.9 W elektrik enerjisi üretilmesi (Ding ve ark., 2016), fotovoltaik ve termik sistemlerin beraber güç ürettiği (Photovoltaic thermoelectric (PV-TE) hybrid system) (Li ve ark., 2016a), çip ölçeğinde mikro elektronik termal soğutucular (Cornett ve ark., 2017), şeklinde pratik uygulamalar içeren TE güç üretici çalışmaları bulunmaktadır.

Günümüzde çok çeşitli TE malzeme grupları sahip oldukları değişik fiziksel, kimyasal, ekonomik, çevresel v.b. üstün özelliklerinden dolayı üzerlerinde araştırmalar yapılmaktadır. Bunlar arasında en dikkat çekenler: Oda sıcaklığında en yüksek performanslı malzemeleri içeren Bizmut kalkojenitler ve bunların Nano Bileşikleri, Bi_2Te_3 malzemesi özelliklerinden dolayı Skutterudite Bileşikleri, yüksek erime sıcaklığına (1100-1300°C) sahip olmalarından dolayı yüksek sıcaklıklarda çalışan TE malzemesi olma özelliği gösteren Half-Heusler (HH) Intermetallic Bileşikleri, orta yükseklikteki sıcaklıklarda (~ 750 K) oksidasyon dirençlerinden dolayı potansiyel verimli TE malzemeleri olarak Silisit Bileşikleri, yüksek sıcaklıklarda ($\geq 1000^\circ\text{C}$) yüksek dayanımlı ve bu sıcaklıklarda verim düşüklüğü yaşamayan Silikon Germanyum Bileşikleri, yüksek sıcaklıklarda (900-1000 K) kararlı olmaları, yüksek iletkenlik göstermeleri, kimyasal kararlılıkları ve toksin olmamalarından dolayı metal oksitler, yüksek esneme ve bu esnadaki yapısal kararlılığı esneklik gerektiren pratik uygulamalarda üstünlüklerinden

dolayı organik termo elektrik malzemelerdir.

Bu tez çalışmasının temel amacı demir tabanlı kalkojenit grubu malzemelerinin termo elektrik özelliklerinin kuramsal olarak incelenmesidir. Bu tezde markasit kristal yapısındaki demir dikalkojenitlerin FeX_2 ($X=S, Se, Sb, Te$) termal taşınım özelliklerini ilk-prensip yöntemleri kullanarak incelenmiştir. Ele alınan malzemelerin fonon dağılım eğrileri, mod Grüneisen parametreleri, fonon grup hızları gibi örgü dinamiksel özellikleri hesaplanarak termo elektrik özellikleri tartışılmıştır. Ayrıca buradan elde edilen nicelikler ile Boltzmann taşınım denklemi çözülerek, saçılma oranları, fonon durulma zamanları ve termal iletkenlikleri hesaplanmıştır. İncelenecek malzemelerin kristal özellikleri dikkate alınarak TE özelliklerinin yön bağımlılıklarının nasıl olabileceği hakkında ve bunun uygulamalar açısından olası olumlu/olumsuz yanları tartışılmıştır.

Hesaplama yöntemi olarak katıhal kristal sistemlerinin hesaplamalarında standart yöntem olan ilk prensip (ab initio) yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemler bilindiği üzere kuantum mekaniğine dayanan ve deneysel parametre içermeyen bir hesaplama yöntemidir. Bu yöntemin temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya atılan iki teoreme verilir (Hohenberg, P.; Kohn, 1964, Kohn ve Sham, 1965). Yöntem Schrödinger denkleminde başlanarak Hartree-Fock adı verilen tek-parçacık yöntemlere doğru geliştirilen ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı DFT (Density Functional Theory) (YFK) - Density Functional Theory) ile birlikte kullanılarak hesaplama gücü daha da artan bir yöntemdir. YFK sistemdeki elektron yoğunluğu dağılımıyla ilgilenir. Günümüzde YFK kullanan ilk prensip yöntemiyle çalışan pek çok bilgisayar kodu bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında bu kodlardan birisi olan VASP kullanılacaktır (Kresse ve Furthmüller, 1996). Ele alınan sistemin incelenmesinde elektron-çekirdek etkileşimi Projected Augmented Wave (PAW) (projected augmented wave) adı verilen yaklaşımla ele alınacaktır. Değiş tokuş-korelasyon potansiyeli için Perdew, Burke ve Ernzerhof Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) tarafından geliştirilmiş GGY (Perdew ve ark., 1996) yaklaşımı kullanılacaktır. Ayrıca hesaplamalarda kullanılacak olan enerji kesilim değerleri ve k-noktası örnekleme gibi niceliklerin yakınsama testleri yapılacaktır. YFK ile elde edilen sonuçlar Phonopy (Togo ve Tanaka, 2015) ve ShengBTE (Li ve ark., 2014) kodları tarafından girdi olarak kullanılıp, örgü dinamiksel, termodinamik ve termal taşınım özellikleri hesaplanacaktır.

Tez yazım planı şöyledir. İkinci bölümde termoelektrik etki ve termal taşınım ile ilgili

temel bilgiler kısaca verilmiştir. Üçüncü bölüm hesaplamalarımızın temelini oluşturan yoğunluk fonksiyonel kuramı hakkındadır. Dördüncü bölümde ise çalışılan malzemeler ile ilgili olarak literatürde yayınlanan deneysel ve kuramsal çalışmalar özetlenmiştir. Hesaplamalarda kullandığımız yöntemler ve parametreler beşinci bölümde verilmiştir. Hesaplamalarımızın sonuçları altıncı bölümde tartışması ile birlikte verilmiş olup son değerlendirme ise yedinci bölümde gerçekleştirilmiştir.

2. TERMOELEKTRİK ETKİ ve TERMAL TAŞINIM

2.1 Termoelektrik Etki

Termoelektrik etki, ya sıcaklık farkının elektrik potansiyeli oluşturması ya da elektrik potansiyelinin sıcaklık farkına neden olmasıdır. Termoelektrik Etki; Seebeck, Peltier ve Thomson etkileri olmak üzere üç grupta incelenir. Seebeck Etkisi 1821 yılında Thomas Johann Seebeck tarafından gözlemlenmiştir. Bu gözlem termoelektrik güç üretiminin temelini oluşturmaktadır. Seebeck etkisi denilen bu durumda oluşan potansiyel farkı (Seebeck voltajı) elektron-deşik (electron-hole) akışına neden olmakta sıcak bölgede ısı absorpsiyonu ile oluşan elektron-deşik çiftleri soğuk uçta birleşerek ısı salmaktadır. Seebeck etkisinin verimli şekilde çalışması için malzemelerin iyi elektriksel iletken olması gerekirken var olan ısı farkının korumak için ısı iletkenliğinin düşük olması gerekmektedir. Her bir malzemenin bir Seebeck katsayısı S vardır. Seebeck katsayıları sıcaklığın bir fonksiyonudur ve fonksiyonel bağımlılık çoğunlukla doğrusal değildir. Fonksiyonel bağımlılık iletkenlerin mutlak sıcaklığına ve malzemenin atomik yapısıyla ilişkilidir. İletkenlerin Seebeck katsayısı düşüktür, bunun nedeni oluşan termoelektrik gerilim etkisini kısa sürede tepki veren serbest yükler tarafından sıfırlanmasıdır. Yarıiletkenlerde bu durumun zıttı olarak elektronlar veya deşikler termoelektrik etkiye katkı verir.

İki farklı iletkenin oluşturulan bir tele gerilim uygulandığında akım yönüne bağlı olarak birleşme yerinde (junction) ısınma yada soğumanın meydana geldiği 1834 yılında Jean Charles Peltier tarafından gözlenmiştir. Peltier etkisi denilen bu etki, malzemelerin yarı iletken yada iletken olmalarına bağlı olarak; n-tipi malzemelerde elektriksel akımın elektronlarla yada p-tipi malzemelerde deşiklerle (hole) (elektronlara zıt yönde) taşınmasından kaynaklanmaktadır. Bir p-n eklemine potansiyel farkı uygulandığında eklemde elektron-deşik çiftleri yaratılır, n-tipi malzemede elektronlar eklemde uzaklaşırken p-tipi malzemede deşikler eklemde uzaklaşır. Elektron-deşik çiftinin yaratıldığı eklemde gerekli enerji eklem bölgesinden alındığından eklem bölgesi

soğur. Diğer yönde potansiyel farkı uygulandığında elektronlar ve deşikler eklem bölgesine doğru akar ve burada birleşirler. Birleşen çiftlerden dolayı açığa çıkan enerji eklem bölgesini ısıtır. TE malzemelerde Seebeck ve Peltier etkisinden hangisi olduğu malzemenin ve katkılanmanın türüne bağlıdır. Pratik uygulamalarda hangi etki daha ağırlıklı ise malzemenin o yönde verimliliği daha da geliştirilmeye çalışılır. Elektriksel iletkenlik artığında elektrik akımı yanı sıra ısı akışı da arttığından (bu durumda Seebeck etkisi azalır) bu iki özelliği aynı anda optimize etmek gerekmektedir. Ayrıca aynı malzemenin eklem her iki ucunda kullanılabilmesi için hem p-tipi hem de n- tipi katkılanmanın gerçekleştirilebileceği baz yarı iletkenler kullanılması gerekmektedir.

Üçüncü termoelektrik etki Thomson (Lord Kelvin) etkisidir. Homojen bir iletken üzerine uygulanan sıcaklık gradyanında yük taşıyıcıların sıcaklık gradyanı yönünde yada karşı yönünde hareketlerine göre enerji kazanmaları (soğutma) yada kaybetmeleri (ısıtma) etkisidir. Thomson etkisi genelde Thomson katsayısı ile ifade edilir. Thomson katsayısı ile Seebeck katsayısı birbirleriyle ikinci Kelvin bağıntısıyla ilişkilidir.

2.2 Termoelektrik Fayda

1950 yılında Abram Fedorivich Loffe tarafından yayımlanan yarıiletken enerji dönüşümünün teorisi adlı makalesinde (Li ve ark., 2016a) belirtilen termoelektrik fayda (figure of merit),

$$ZT = \frac{S^2\tau T}{\kappa} \quad (2.1)$$

ifadesi termoelektrik verimliliği boyutsuz bir nicelik olarak verir.

Burada S Seebeck katsayısı, τ elektriksel iletkenlik olup, T sıcaklıktır. $S^2\tau$ çarpımı güç-faktörü (power factor) olarak adlandırılmaktadır. Paydadada ise termal iletkenlik yer almaktadır.

Termal iletkenlik ($\kappa = \kappa_l + \kappa_e$) örgü katkıları (κ_l) ve elektron katkıları (κ_e) olmak üzere iki etkinin toplamı şeklinde ifade edilir. Termoelektrik fayda (figure-of-merit) (ZT)'nin büyüklüğünde kuramsal bir sınır olmamasına rağmen, gerçek malzemelerde, ZT'nin bağlı olduğu fiziksel nicelikler özünde birbirine bağlı olup bir diğerini etkilemeden birisini değiştirmek olası değildir. Dolayısıyla, pratikte ZT değerini en yüksek tutmak için bağlı olduğu nicelikler arasında olabildiğince optimize bir ilişki sağlanmaya çalışılır.

Termoelektrik fayda sağlayabilmek için belirli koşullar gerekmektedir. Bu koşullar, güç faktörünün yüksek ve termal iletkenliğin düşük olması gerekmektedir.

2.3 Örgü Termal İletkenliği

Örgü termal iletkenliğin modern teorisi katıların kuantum örgü termal iletkenlik teorisine dayanmaktadır. 1914 yılında Debye bir katının sonlu termal iletkenliğine sahip olmasının nedenini atomlarındaki titreşimlerin anharmoniklikler olduğunu göstermiştir (Debye ve ark., 1914, Kittel, 2004). Bu yaklaşımla atomların termal hareketleri, düzlem dalgaların (fononlar) etkileşimlerinin toplamı üzerinden ele alınması gerektiğini göstermiştir. Peierls 1929 yılında bu problemi fononların kuantumlanması ile birlikte ele almıştır. Peierls yaptığı hesaplamada kristalde sadece fononların saçılmasının sonlu termal iletkenliğe neden olduğunu ve toplam vektördeki yer değiştirmenin ters örgünün periyoduna eşit olduğunu bulmuştur Peierls (1929).

Termal iletkenlik κ , tensörü ile ifade edilir. Termoelektrik uygulamalar için, termal iletkenlik büyük önem taşır. Çünkü, termoelektrik verim, malzemenin termal iletkenliğine bağlı olarak, ters orantılı bir şekilde değişim gösterir. Malzemenin termal iletkenliğini hesaplayabilmemiz için, Boltzmann taşınım denklemini çözmemiz gerekir.

2.3.1 Boltzmann Taşınım Denklemi (BTE)

Fononlar İçin Boltzmann Taşınım Denklemi

Bir kristal örgüsünde, 0 K'de atomlar minimum enerjidedir. Sıcaklık artmaya başladıkça atomlar titreşmeye başlar. Atomların bu titreşimine fonon denir. Malzeme fonon kazanarak veya kaybederek ısı kazanır veya kaybeder. Dolayısıyla, termal iletimde ısıyı taşıyacak olan taşıyıcılar, fononlardır. Bu yüzden, manyetik olmayan yarı iletken malzemelerde esas taşıyıcılar fononlardır. Buna bağlı olarak, termal iletkenlikte esas katkı fononlardan gelir. Fononların özellikleri, atomlar arası ikinci ve üçüncü kuvvet sabitleri üzerinden hesaplanabilir. Manyetik olmayan yarı iletkenlerin termal özellikleri, fononlar için (gevşeme zamanı da dahilinde) Boltzmann taşınım denklemiyle bulunur. Fononlar için Boltzmann taşınım denkleminin katı hal malzemelerdeki çözümü literatürde ShengBTE koduna (Li ve ark., 2014) ile yapılabilmektedir. ShengBTE kodu, fononlar için

Boltzmann taşınım denklemini sayısal olarak çözümlenen ab-initio yöntemine dayanan bir bilgisayar programıdır. Bu programla, kristal yapıdaki katıların ve nano tellerin, örgü termal iletkenliği belli varsayımlar altında hesaplanır

Isı akışını, sıcaklık gradyeni varlığında, Fourier yasası ile ifade ettiğimizde,

$$Q^\alpha = \sum_{\beta} \kappa^{\alpha\beta} (\nabla T)^\beta \quad (2.2)$$

şeklinde olur.

Q^α , ısı akışıdır. ∇T , sıcaklık gradyentidir. $\kappa^{\alpha\beta}$, termal iletkenlik tensörüdür. Bu tensör, ShengBTE kodu ile doğrusal Boltzmann denklemi çözülerek hesaplanır.

Q 'yu hesaplamak için,

$$Q = \sum_{\lambda} \int f_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} v_{\lambda} \frac{dq}{(2\pi)^3} \quad (2.3)$$

denklemi çözülür. Burada λ , fonon modudur. p ve q dalga vektörüdür. w_{λ} , açısal frekanstır. v_{λ} , fonon modunun grup hızıdır. f_{λ} , fonon dağılım fonksiyonudur. Termal gradyen yoksa ve malzeme termal dengede ise, fonon dağılımı $f_{0\lambda}$ şeklindedir. Eğer bir termal gradyen var olursa, fonon dağılımı f_{λ} , $f_{0\lambda}$ dengesinden sapar ve BTE yoluyla hesaplanabilir.

Fonon dağılımını, denge durumundan değiştiren faktörler; sıcaklık değişimi nedeniyle difüzyon ve fononlar arasındaki saçılmalardır.

Dağılımı denklemlerle açıklarsak,

$$\frac{df_{\lambda}}{dt} = \left(\frac{df_{\lambda}}{dt} \right)_{difuzyon} + \left(\frac{df_{\lambda}}{dt} \right)_{sacblma} = 0 \quad (2.4)$$

şeklinde olur.

Fonon difüzyonu,

$$\left(\frac{df_{\lambda}}{dt} \right)_{difuzyon} = -\nabla T \cdot v_{\lambda} \frac{df_{\lambda}}{dT} \quad (2.5)$$

denkleminde belirtilir.

Sıcaklık gradyenti ∇T , küçük olduğunda, fonon dağılımını;

$$f_{\lambda} = f_{0\lambda} + f_{1\lambda} \quad (2.6)$$

şeklinde belirtilir. $f_{0\lambda}$, denge durumunda fonon dağılımıdır. $f_{1\lambda}$, termal akımı üreten ve denge durumunda olmayan dağılımıdır.

$f_{1\lambda}$, dağılımı,

$$f_{1\lambda} = -F_\lambda \cdot \nabla T \frac{df_{0\lambda}}{dT} \quad (2.7)$$

şeklindedir.

Saçılımın üç fonon katılımıyla oluştuğu farzedilirse, katılımda ya iki fonon birleşerek bir fonon absorbe edilebilir, ya da bir fonon ayrılarak iki fonon halinde saçılabilir.

Bu durumlara göre, doğrusallaştırılmış BTE,

$$F_\lambda = \tau_\lambda^0 (v_\lambda + \Delta_\lambda) \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilir.

τ_λ^0 , λ modunun (relaxation time) gevşeme zamanıdır. v_λ , grup hızıdır. Δ_λ , (ω_λ) açısal frekansın bir fonksiyonudur.

Belirtilen yaklaşımlara bağlı olarak, örgü termal iletkenlik tensörü κ_λ ,

$$\kappa_\lambda = \frac{1}{k_B T^2 \Omega N} \sum_\lambda f_0 (f_0 + 1) (\hbar \omega_\lambda)^2 v_\lambda F_\lambda \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilir.

k_B , Boltzmann sabitidir. Ω , birim hücrenin hacmidir. N , brillouin bölgesinin ayrıklaştırılmasında kullanılan (k-point) k noktalarının sayısıdır.

3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL KURAMI

Yoğunluk Fonksiyonel kuramı (YFK), çok parçacıklı sistemlerde oldukça başarılı sonuçlar veren sayısal hesaplamalı bir yöntemdir. Hohenberg, Kohn ve Sham'ın 1964-1965 yıllarındaki çalışmalarıyla temelleri oluşturulmuştur(Hohenberg, P.; Kohn, 1964, Kohn ve Sham, 1965). Çok parçacıklı sistemlerde deneysel parametrelere bağlı kalmadan (en baştan, *ab initio*) hesaplama yapılabilen ve en çok kullanılan elektronik yapı yöntemidir. Atomlar, moleküller ve katılardan çekirdek ve klasik akışkanlara kadar geniş uygulama alanları mevcuttur.(Gross and Dreizler, 2013) YFK, N elektronlu bir sistemde, tek tek elektronların hareketleriyle ilgilenmek yerine, kuramın isminde de ifade edildiği gibi, elektron yoğunluğunu enerjinin bir fonksiyoneli olarak ele alır. Sistemin taban-durum özelliklerinin hesaplanmasında elektron yoğunluğu temel bir rol oynar. Çok elektronlu sistemler, elektron sayısı (n) yerine, elektronların yoğunluğu ($n(r)$) biçiminde ifade edilir. Buna paralel olarak, sistemin taban-durumu toplam enerjisini hesaplamak için, elektronların dalga fonksiyonlarını kullanmak yerine, elektron yoğunluğuna bağlı fonksiyoneller kullanılarak hesaplanır. Schrödinger denklemiyle, her bir elektronun birbiriyle etkileşimini dalga fonksiyonuyla belirterek çözümlenmeye çalışmak, bir sistemde $\sim 10^{23}$ mertebesinde serbestlik derecesi olduğu düşünüldüğünde sayısal hesaplamaları imkansız hale getirir. Denklemlerin çözülebilmesi için elektron yoğunluğundan faydalanmak, hesaplamaları günümüz bilgisayar gücü ile gerçekleştirilmesini mümkün kılmaktadır.

3.1 Schrödinger Denklemi

Schrödinger dalga denklemi, Avusturyalı fizikçi Erwin Schrödinger (Schrödinger, 1926) tarafından öne sürülmüştür. Denklem, kuantum sisteminde etkileşen parçacıkları konum ve zamana göre değişen dalga fonksiyonuyla tanımlar.

Yoğun madde fiziğinde, çok parçacıklı etkileşen sistemleri tam olarak çözmek imkansız

yakındır. Bu yüzden, sistemi matematiksel olarak çözebilmek için çeşitli yöntem ve yaklaşımlar gereklidir.

Çok parçacıklı bir kristal için Schrödinger denklemi,

$$H\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_A) = E\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_A) \quad (3.1)$$

şeklindedir. Denklemden H , A tane çekirdek ve n tane elektrondan oluşan sistemin hamiltonyeni olup E ise enerjisidir. R ve r sırasıyla sistemi oluşturan çekirdek ve elektronların koordinatları olup ψ sistemin dalga fonksiyonudur.

3.2 Çok Cisim Problemi

Kristal sistemlerinin temel etkileşim biçimi iki parçacık Coulomb etkileşmesidir. Çok atomlu sistemlerin bir çok fiziksel özellikleri elektronik yapıları ile doğrudan ilişkilidir.

Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kısaca

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (3.2)$$

şeklinde gösterilebilir. Burada, $\psi(r, R)$ sistemdeki tüm elektronları ve çekirdekleri tarif eden toplam dalga fonksiyonudur. Sistemin H hamiltonyeni daha açık olarak

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (3.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada T_e ve T_n sırasıyla elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji operatörüdür. V_{n-e} , V_{e-e} ve V_{n-n} ise sırasıyla çekirdek-elektron, elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek arası potansiyel enerji operatörüdür. Hamiltonyenin açık hali

$$H = - \sum_{A=1}^{N_a} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^{N_a} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{N_a} \sum_{A < B}^{N_a} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.4)$$

şeklinde olup N sistemdeki elektron sayısı, N_a ise sistemdeki çekirdek sayısıdır. Denklemdenki toplamlar, 3.3 denklemindeki terimlerin sırasıyla karşılıklarını alırlar. Burada, A çekirdeğinin kütlesi M_A , atomik numarası Z_A 'dır.

$r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$, i elektronu ve A çekirdeği arasındaki uzaklıktır.

$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, i ve j elektronları arasındaki uzaklıktır.

$R_{AB}=|\vec{R}_A-\vec{R}_B|$, A ve B çekirdeği arasındaki uzaklıktır.

Yüksek serbestlik derecesinden dolayı çözülemeyen bu hamilyonyen denklemi çözme yönündeki ilk temel girişim Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

3.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, Alman fizikçi M. Born ve Amerikalı fizikçi R. Oppenheimer (Born ve Oppenheimer, 1927) tarafından geliştirilmiştir. Bu yaklaşımda çekirdek ve elektron hareketinin birbirinden ayrılabilmesi temel varsayımdır.

İncelenen sistemde çekirdeklerin kütlesi, elektrondan çok daha fazla olduğu için hareket eden elektronların hızına oranla çekirdeklerin durağan olduğu varsayılır. Bu durumda dalga fonksiyonu, Born-Oppenheimer yaklaşımında

$$\psi(r, R) = \psi_{el}(r, R)\phi(R) \quad (3.5)$$

şekindedir. $\psi(r, R)$, toplam dalga fonksiyonu, $\psi_{el}(r, R)$, elektronik dalga fonksiyonu ve $\phi(R)$, çekirdek dalga fonksiyonudur. 3.5 denklemini 3.2 denkleminde yerine yazarsak çekirdek dalga fonksiyonu katkı vermez ve tek katkı elektronik dalga fonksiyonundan gelir.

Dolayısıyla elektron serbestisi üstünden sistemin genel Schrödinger denklemi;

$$H_{el}\psi_{el}(r_i, R_A) = E_{el}\psi_{el}(r_i, R_A) \quad (3.6)$$

şeklinde olur. H_{el} , elektronik hamiltonyen, $\psi_{el}(r_i, R_A)$, elektronik dalga fonksiyonu ve E_{el} , elektronik enerji özdeğeri olup r_i elektronun koordinatları ve R_A çekirdeğin koordinatlarıdır. Dalga fonksiyonu elektronun koordinatlarına doğrudan, durağan olan çekirdek koordinatlarına parametrik olarak bağlıdır.

Sistemin enerjisini veren denklem 3.3'de V_{n-n} terimi ile ilgili olan katkı doğrudan Ewald toplamı(Ewald, 1921) ile hesaplanır. Çekirdek hareketsiz olduğu için, kinetik enerji T_N çıkartıldıktan sonra kalan elektronik hamiltonyen

$$H_{el} = T_e + V_{e-N}(r, R) + V_{e-e}(r) \quad (3.7)$$

şekindedir.

Hamiltoniyeni Schrödinger denkleminde uygularsak;

$$H_{el}\psi(r_i, R_A) = \left(\sum_i^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_i^N V_{en}(r_i, R_A) + \sum_{i<j}^N V_{ee}(r_i, r_j) \right) \psi(r_i, R_A) = E_{el}(R_A)\psi(r_i, R_A) \quad (3.8)$$

şeklinde olur. $E_{el}(R_A)$, elektronların sistem enerjisine olan katkısıdır.

3.4 Hohenberg-Kohn teoremleri

Denklem 3.8 ile ifade edilen çok parçacıklı Schrödinger denklemi doğrudan çözülemediğinden bu yönde önemli bir adım Hohenberg ve Kohn tarafından 1964 yılında yoğunluk fonksiyonel kuramına da temel oluşturan iki teorem ile atılmıştır.(Hohenberg, P.; Kohn, 1964) Bu teoremler bir $V_{dış}(r)$ dış potansiyelinin etkisi altında hareket eden elektronlardan oluşan bir sistem ile ilişkilidir.

Birinci Hohenberg-Kohn teoreminde dış potansiyel altında etkileşen bir sistemde taban durum yoğunluğu yegane(biricik) olarak belirlenir, bir başka deyişle dış potansiyel, yoğunluğun taban durumu için yegane bir fonksiyoneldir. İkinci Hohenberg-Kohn teoreminde ise sistemin taban durum enerjisinin varyasyonel olarak elde edilebileceği belirtilir. Toplam enerjiyi minimize eden yoğunluk, tam olarak sistemin taban durumuna karşılık gelen yoğunluktur. Diğer bir deyişle sistemin minimum enerjisi taban durum yoğunluğuna göre varyasyoneli ile elde edilir.

Elektron yoğunluğunun, sistemi tanımlamak için dalga fonksiyonu yerine kullanılabilirliğini belirtir. Çekirdekte kaynaklanan coulomb potansiyeli tarafından, bir dış potansiyelin etkisi altında hareket eden elektronlardan oluşan herhangi bir sistemle ilgilidir. Yani, dış potansiyelin, elektronların yoğunluğuna bağlıdır.

Bu dış potansiyel $V_{dış}(r)$;

$$V_{dış} = - \sum_a \frac{Z_a}{|r - r_a|} \quad (3.9)$$

şeklinde dir.

Yoğunluk fonksiyoneli kuramında elektron sistemlerinin özellikleri dalga fonksiyonu yerine, onun mutlakça karesi olan yoğunluk fonksiyoneli ile belirtilir.

Elektron yoğunluğunun fonksiyonu $n(\vec{r})$;

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.10)$$

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.11)$$

şeklinde belirtilir. $n(r)$, yük yoğunluğu olup (r) ise konum vektörüdür. d^3r_N , hacim elemanıdır. ψ , $n(r)$ 'nin fonksiyoneli olan dalga fonksiyonudur. Denkleme elektron yoğunluğu, fonksiyon biçiminde yerleştirilirse,

$$V_{dış} = E_{Ne}[n] = \int n(r) V_{Ne}(r) dr \quad (3.12)$$

denklemin dalga fonksiyonu olarak belirtilmesi yerine, elektron yoğunluğuna bağlı fonksiyonellerle belirtileceği görülür.

Burada, elektron-çekirdek etkileşme potansiyeli olan E_{Ne} , elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak tanımlanmıştır.

Toplam enerji;

$$E[n] = H_{el} = V_{dış} + F_{HK} \quad (3.13)$$

H_{el} , elektronik hamiltonyen, F_{HK} ise toplam elektronik Hamiltonyen'den " $V_{dış}$ " çıkartıldığında kalan kısımdır.

Denklemler uyarlandığında;

$$E[n] = E_{Ne}[n] + T[n] + E_{ee}[n] = \int n(r) V_{Ne}(r) dr + F_{HK}[n] \quad (3.14)$$

elde edilir.

$E[n]$, toplam enerji, $E_{Ne}[n]$, elektron-nötron etkileşim potansiyeli, $E_{ee}[n]$, elektron-elektron etkileşim potansiyeli, $T[n]$, elektronların kinetik enerjisidir.

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee} \quad (3.15)$$

$F_{HK}[n]$, yoğunluk fonksiyonel kuramında büyük rol oynar.

$$E_{ee}[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r_1)n(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{ncl} = J[n] + E_{ncl}[n] \quad (3.16)$$

$$E_{ee}[n] = J[n] + E_{ncl}[n] \quad (3.17)$$

Elektron-elektron etkileşiminde, çözülemeyen karmaşık durumdan dolayı, etkileşimi ikiye ayırarak çözümü kolaylaştırmak gerekir. E_{ncl} , değişim ve Coulomb ilişkisidir. Sistemin klasik olmayan kısmıdır. $J[n]$ ise, klasik bilinen, kısımıdır:

$$F_{HK}[n] = T[n] + J[n] + E_{ncl}[n] \quad (3.18)$$

$T[n]$, elektronların kinetik enerjisidir. $E_{ncl}[n]$ ve $T[n]$, yani, klasik olmayan bölüm, YFK'nin en zor tarafıdır. Bu zorluğu aşabilmek için Kohn-Sham çeşitli yaklaşımlarda bulunmuştur. Kinetik enerjiyi hesaplamak için, etkileşimsiz (hayali) sistemin yoğunluğunu, etkileşimli (gerçek) sistemin yoğunluğuyla aynı kabul ederek çözümlenmeye başlamıştır.

The groundstate energy can be obtained variationally: the density that minimises the total energy is the exact groundstate density. " 2. Hohenberg-Kohn teoremi " , teoreme göre, toplam enerjiyi en aza indiren yoğunluğun, yani, taban durum yoğunluğunu sistemin tam taban durum yoğunluğudur. Bu taban durum enerjisi varyasyonel olarak elde edilmektedir. Taban durum enerjisi değişken olarak elde edilirse;

$$E_0 \leq E[n] = T[n] + E_{Ne}[n] + E_{ee}[n] \quad (3.19)$$

şeklinde olur.

3.5 Kohn-Sham denklemleri

Sistemin taban durum enerjisi, şu şekilde de belirtilebilir;

$$E_0 = \min_{n \in N} \left(F[n] + \int n(r) V_{Ne} dr \right). \quad (3.20)$$

Kohn-Sham denklemleri ile yukarıda belirtilen ve tanımlanamayan klasik olmayan bölümler, yaklaşımlarda bulunarak çözümlenir.

$$F[n] = T[n] + J[n] + E_{ncl}[n] \quad (3.21)$$

Daha önce Hohenberg-Kohn teoreminde tanımlanan denklemde, çözümü zorlayan durumlar, $T[n]$ ve $E_{ncl}[n]$ kısımlarıdır. Burada kinetik enerji olan $T[n]$ 'yi çözebilmek için Thomas-Fermi'nin bulduğu yaklaşım yeterli olmamıştır ve Kohn-Sham yetersizliği çözebilmek için kendi yaklaşımını sunmuştur.

Bu yaklaşımda, hayali bir durum düşünülerek, etkileşimsiz sistemin kinetik enerjisinin yoğunluğunu, gerçek sistemin yoğunluğuyla aynı kabul ederek, bir kinetik enerji varsayılmıştır. $T[n] \rightarrow T_s[n]$, yani, $T[n]$ yerine $T_s[n]$ gelecek gibi bir varsayım düşünebiliriz. Ama, $T_s[n]$ sistemin gerçek kinetik enerjisiyle aynı değildir, hayali olarak düşünülen bir yaklaşımdır. Yani, sistemin etkileşimsiz, hayali kinetik enerjisidir.

Yaklaşım uyarlandığında;

$$F[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (3.22)$$

şeklinde olur.

E_{XC} , değiş-tokuş bağıntısıdır ve bilinmeyen her durumu içerir. Bağıntıda, yine yaklaşımda bulunularak çözümlene yapılımaya çalışılmıştır.

Yaklaşım;

$$E_{xc}[n] \equiv (T[n] - T_s[n]) + (E_{ee}[n] - J[n]) \quad (3.23)$$

şeklinde dir.

Ana toplam enerji denkleminin uyarlanmış hali;

$$E[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] + E_{Ne}[n] \quad (3.24)$$

şeklinde olur.

Denklemler ifade edilirse,

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (3.25)$$

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r_1)n(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\psi(r_1)|^2 \frac{1}{r_{1,2}} |\psi_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad (3.26)$$

$$E_{Ne}[n] = \int n(r) V_{Ne}(r) dr = - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1,A}} |\psi_i(r_1)|^2 dr_1 \quad (3.27)$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (3.28)$$

şeklinde olurlar.

Tanımlanmış olan denklemler, ana denkleme uyarlandığında;

$$E[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r_1)n(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[n] + \int n(r)V_{Ne}(r)dr = \quad (3.29)$$

$$-\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\psi(r_1)|^2 \frac{1}{r_{1,2}} |\psi_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 + E_{XC}[n] - \quad (3.30)$$

$$- \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1,A}} |\psi_i(r_1)|^2 dr_1. \quad (3.31)$$

toplam enerji denklemi elde edilir.

Toplam enerji denklemini hesaplamak için, ψ_i dalga fonksiyonunu elde etmek gerekir.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left(\int \frac{n(r_2)}{r_{1,2}} dr_2 + V_{XC}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1,A}} \right) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3.32)$$

$$V_S(r_1) = \left(\int \frac{n(r_2)}{r_{1,2}} dr_2 + V_{XC}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1,A}} \right) \quad (3.33)$$

Kohn-Sham potansiyeli olan $V_S(r_1)$, etkin potansiyel olarak adlandırılır. $E[n] - T_s[n]$ fonksiyonelinin, fonksiyonel bir türevi olarak belirtilir.

Toplam enerji, $V_S(r_1)$ Kohn-Sham potansiyeli ile ifade edilirse,

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(r_1) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3.34)$$

şeklinde olur.

Hesaplanabilmesi için, ilk önce $n(r)$ deneme yoğunluğu belirlenmesi gerekir. Daha sonra, belirlenen yoğunluk, denk.(3.35)'te yerine koyularak, $V_S(r_1)$ denklemi hesaplanır. Bulunan $V_S(r_1)$ 'i de denk.(3.36)'da yerine koyularak, ψ^2 bulunur. Bulunan ψ^2 sayesinde de $n(r)$ deneme yoğunluğu hesaplanabilir.

Hesaplanan deneme yoğunluğu tekrar denk.(3.33)'te yerine koyularak, $V_S(r_1)$ hesaplanır. Hesaplanan $V_S(r_1)$ yine denk.(3.32)'da yerine koyularak $|\psi|^2$ bulunur ve dolayısıyla $n(r)$ deneme yoğunluğu da bulunmuş olur.

Aynı işlem defalarca tekrarlanarak $n(r)$ yoğunluğuna ulaşılır. Tutarlı değere ulaşılabilmesi için, her defasında bulunan son iki $n(r)$ arasındaki farka bakılır. Aradaki fark en az değere

ulaştığında, aranan $n(r)$ yoğunluğuna ulaşılmış olunur. Bu duruma, (self-consistent) öz uyum, istikrarlılık ve Hartree-Fock yaklaşımı da denmektedir. Buradaki amaç; döngüler, setler halinde optimize edilerek, Kohn-Sham denklemleriyle en uygun $n(r)$ yoğunluğunu bulmaya çalışmaktır.

3.6 Değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli

Yoğunluk fonksiyoneli kuramında E_{xc} enerjisi hariç diğer nicelikler tam olarak hesaplanabilir. E_{xc} ifadesinin gerçek formu bilinmediğinden ve çok karmaşık olduğundan ancak elektron yoğunluğuna dayanan bazı yaklaşımlar altında yoğunluk fonksiyonel ifadeler yazılmıştır. Bu ifadelerin en çok kullanılanları, Yerel yoğunluk yaklaşımı-YYY ve Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı-GGY'dır.

3.6.1 Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

Yerel yoğunluk yaklaşımında homojen olmayan gerçek sistem küçük hacimlere bölünür ve her küçük hacimden gelen elektron yoğunluğu sabit olarak alınır. Sistemin herhangi bir noktasındaki (küçük hacimdeki) değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{xc} , aynı yoğunluğa sahip ve tümüyle aynı niteliği gösteren bir elektron gazı enerjisi ile aynıdır. Sistemin toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi şu şekilde yazılabilir:

$$E_{xc}^{YYY}[n(r)] = \int n(r) \epsilon_{xc}^{gaz}[n(r)] dr. \quad (3.35)$$

E_{xc}^{YYY} , YYY'da değişim korelasyon enerjisidir. $\epsilon_{xc}^{gaz}[n(r)]$, yoğunluğu $n(r)$ olan ve tümüyle aynı niteliği gösteren bir elektron gazı parçacığı başına, değişim-korelasyon enerjisidir.

3.6.2 Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY)

Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı, bir çok malzemede karşılaşıldığı üzere, elektron yoğunluğunun hızlı değişim gösterdiği durumları da karşılamak için, belirli bir noktadaki elektron yoğunluğu gradyanının da $(\nabla n(r))$ dikkate alınması gerektiği fikrine dayanır. Bu yaklaşımda toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi(Perdew ve ark., 1996):

$$E_{xc}^{PBE}[n(r)] = \int n(r) \epsilon_{xc}^{gaz}[n, \nabla n(r)] dr \quad (3.36)$$

şeklindedir. PBE (Perdew ve ark., 1996) ve PW91 (Perdew ve Wang, 1992) fonksiyonelleri en çok kullanılan GGY fonksiyonellerindendir.

3.7 Bloch teoremi ve Düzlem Dalga Yöntemi

Düzlem dalga metodu, yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK) bağlı olarak, yoğun madde sistemlerinin elektronik yapılarını çözümlenmeye yardımcı olur. Sistemdeki yoğunlaşmış elektronların her birini bireysel düşünerek ve Bravais örgülerinden dolayı yapı içindeki periyodiklikten yararlanarak elektronik sistemin hesaplanmasını kolaylaştırır. Bu periyodiklik sayesinde, sonsuz sayıda sistem tanımlanabilir ve her bir periyodik hücredeki elektronların etkileşimleri dalga fonksiyonları ile açıklanabilir. Çok atomlu sistemlerin, etrafındaki elektronların etkileşimi sonsuz sayıda olacağı için, oluşan dalga salınımları da çok hızlı olur. Ve bu dalgaları belirlemek için de çok sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç duyulur. Bu yoğun sistem YFK ile çözülebilmesi için, Kohn-Sham denklemlerinin bir bilgisayar yardımıyla çözülebilmesi gereklidir. Bunun için, düzlem dalga pseudo potansiyel yaklaşımı kullanılır ve büyük kolaylık sağlanır.

Bloch teoremi, düzlem dalgayı önererek, sonsuz sayıdaki elektron dalga fonksiyonunu azaltarak, çözümü kolaylaştırmayı amaçlar. Bunu, kristalin örgü sistemini komple düşünmek yerine, sadece birim hücre kısmını hesaba katarak sağlar. Ve böylelikle, sistemdeki sonsuz sayıdaki elektronu, kristalin birim hücresindeki elektron sayısına indirgemiş olur. İndirgemeyi, kristalin periyodik özelliğinden faydalanarak ve elektronik orbitallerin ikiye katlanarak simetri durumu oluşturmasıyla sayısının yarıya indiğini farzederek yapar.

Kristalin örgü sistemi belli bir nizamından dolayı periyodik olduğu için, elektronlara etki eden potansiyeller de periyodik olmalıdır.

Periyodik potansiyeli ifade edersek,

$$V(r + L) = V(r) \quad (3.37)$$

şeklinde olur.

İfadede, L , kristalin örgü vektörüdür.

Potansiyel periyodikse buna bağlı olarak, yoğunluk da periyodiktir.

$$\rho(r + L) = \rho(r) \quad (3.38)$$

Yoğunluk periyodik olduğunda da, dalga fonksiyonunun büyüklüğü periyodik olur.

$$|\psi(r)|^2 = \rho(r) \quad (3.39)$$

Dolayısıyla, potansiyel periyodik olduğunda bağlı olduğu durumlardan ötürü, Bloch teoremi geçerli olacaktır.

Block teoremi ifadesi,

$$\psi_i(r) = e^{ik.r} u_i(r) \quad (3.40)$$

şeklindedir.

Denklemden, $e^{ik.r}$, düzlem dalgasıdır. $u_i(r)$, dalga fonksiyonunun birim hücredeki periyodik kısmıdır. k , birinci Brillouin bölgesindeki dalga vektörüdür.

Periyodik fonksiyonu, fourier serisine açarsak,

$$u_i(r) = \sum_G C_{i,G} e^{iG.r} \quad (3.41)$$

şeklinde olur.

Fonksiyonda, G tüm L için, $G.L=2\pi m$ ifadesi tarafından tanımlanıp karşılık gelen ters uzayda örgü öteleme vektörüdür. L , kristalin örgü vektörü ve m tamsayıdır. $C_{i,G}$, düzlem dalga genişleme katsayılarıdır.

Periyodik fonksiyonu, dalga fonksiyonunda yerine koyduğumuzda,

$$\psi_i(r) = e^{ik.r} \sum_G C_{i,G} e^{iG.r} \quad (3.42)$$

şeklinde olur.

Denklemin düzenlediğimizde,

$$\psi_i(r) = \sum_G C_{i,G} e^{i(k+G).r} \quad (3.43)$$

şeklinde olur.

Böylelikle, Bloch teoremi ile, elektron dalga fonksiyonlarını, düzlem dalgaların doğrusal birleşimi olarak ifade edilmiş olunur. Denklemden anlaşıldığı gibi, sonsuz sayıda

düzlem dalgaya ihtiyaç duyulur. Bunu çözülür hale getirmek için, düzlem dalgaların sayısı azaltılmalıdır. Bu da pseudo potansiyeli tarafından, elektron sayısı azaltılarak sağlanacaktır. Elektron sayıları azaldığında bağlantılı olarak düzlem dalga üretimi de azalacağı için, denklemlerimiz çözülür hale gelecektir.

3.8 Pseudo potansiyeli

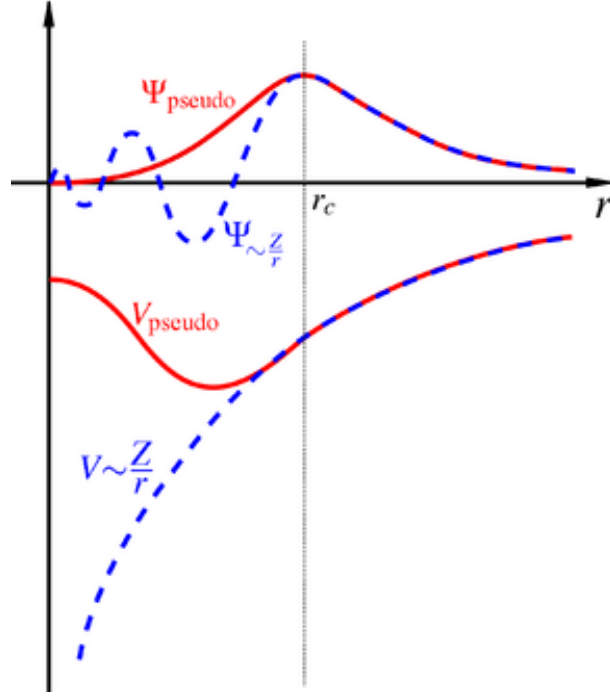
Pseudo potansiyeli, Hellmann (1935) tarafından, önceden tanımlamış olduğumuz karmaşık elektron-çekirdek etkileşme dış potansiyelinin yerine, daha kolay çözülebilen potansiyel olarak öne sürülmüştür. Yani, Gerçek potansiyel değiştirilerek, yerine daha zayıf olan ve yalancı, sözde potansiyel olarak adlandırılan bir potansiyel uygulanmıştır. Çekirdekten kaynaklanan güçlü coulomb potansiyelini, daha hafif bir potansiyel haline getirerek, karmaşıklığı gidermeye yardımcı olur. Pseudo potansiyeli, çekirdek yapısındaki elektronlardan arınmayı hedefler. Çünkü, elektronların miktarı azaldığında, aralarındaki etkileşim de azalacağı için, denklemlerin serbestlik derecesi de indirgenmiş olur. Dolayısıyla, etkileşim ne kadar hafifletilirse, denklemlerimiz o kadar rahat çözülür.

Buna bağlı olarak, pseudo potansiyeli metodunda sadece değerlik elektronları hesaba katılır. Çünkü, çekirdek elektronları, orbitalleri doldurduğundan dolayı, hareketsiz düşünülür. Metodun hedefi, düzlem dalgaların ayrıntılı kullanımından kaçınmak için, değerlik dalga fonksiyonunun düzgün bir fonksiyonla belirtilmesidir.

Şekil 3.1'de; kesikli çizgiler, tüm elektron dalga fonksiyonunu ve tüm elektron potansiyelini; düz çizgiler ise pseudo dalga fonksiyonunu ve pseudo potansiyelini belirtmektedir. r_c , çekirdek yarıçapıdır.

3.9 Fonon Hesapları

Yoğunluk fonksiyonel kuramı (YFK), çok parçacıklı sistemlerin elektronik yapılarını gayet tutarlı yaklaşımlarla çözümleyen bir yöntemdir. Dolayısıyla, çalışılan malzemelerin temel durum özelliklerini saptamak için, YFK kullanılır. Buna bağlı olarak, atomik titreşimler de bu kuram ile çalışılabilir. Fonon frekanslarının hesaplanması ile Helmholtz serbest enerjisi ve fonon ısı kapasitesine katkısı gibi nicelikler hesaplanabilir.



Şekil 3.1: Pseudo potansiyel

Fonon dağılım eğrileri hesabı, örgü dinamiği kuramı olarak da adlandırılır. Örgü dinamiği kuramı, atomların birbirleriyle olan etkileşimini bir varsayım ile tanımlar. Bu varsayım, Hooke Yasası'na benzetilerek, atomlar arasında bir yay kuvveti varmış gibi düşünülür. (Kittel, 2004, Ashcroft ve Mermin, 1976) Ve atomlar arasındaki kimyasal bağ, yay kuvvetleri ile ifade edilir. Bu kuvvetleri hesaplamak için, atomların elektronik yapıları hesaba katılmalıdır ve fononlar deneysel bilgi olmadan sağlanır.

Çalışılan malzemelerin örgü dinamikleri, harmonik yaklaşım kullanılarak incelenir. Harmonik yaklaşımda inceleme yapabilmek için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Bu bölümde, harmonik yaklaşımda doğrudan (direct) metodu ele alınacaktır.

3.9.1 Fonon dağılım eğrilerini hesaplamak için küçük yer değiştirme yöntemi

Atomlar denge konumları etrafında titreşim hareketi gösterirler ve bu yüzden küçük yerdeğiştirmelere maruz kalırlar.

Bu küçük yerdeğiştirme ile atomlar üzerindeki kuvvet;

$$F_{ls\alpha} = -\frac{dV}{du_{ls\alpha}} = -\sum_{l's'\beta} \Phi_{ls\alpha, l's'\beta} u_{l's'\beta} \quad (3.44)$$

şeklinde hesaplanır.

Denklemden, $F_{l\alpha}$ atomlar üzerindeki kuvveti, V potansiyel enerjiyi ve $u_{l's'\beta}$, l 'birim hücredeki t atomunun yerdeğişmesini belirtir. $\Phi_{l\alpha,l's'\beta}$ kuvvet sabiti matrisidir ve α , β Kartezyen bileşenleridir.

Atomların denge konumları etrafında yer değiştirmeleriyle artan potansiyel enerji (V),

$$V = V_0 + \sum_{l\alpha,l's'\beta} \frac{d^2V}{du_{l\alpha}du_{l's'\beta}} + \frac{1}{3!} \sum_{l\alpha,l's'\beta,l's''\gamma} \frac{d^3V}{du_{l\alpha}du_{l's'\beta}du_{l's''\gamma}} + \dots \quad (3.45)$$

şeklinde hesaplanır.

Dinamik matris, kuvvet sabitleri bilinerek;

$$D_{s\alpha,s'\beta}(k) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \sum_{l's'\beta} \Phi_{l\alpha,0s'\beta} \exp[ik \cdot (R_0 + \tau_{s'} - R_l - \tau_s)] \quad (3.46)$$

şeklinde hesaplanır.

Denklemden, R_l birim hücrenin koordinatlarını, τ_s birim hücrenin içindeki koordinatları ve $R_l + \tau_s$; M_s kütlesi ile l birim hücredeki s atomunun denge konumunu belirtir.

4. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölümde, incelediğimiz demir tabanlı malzemelerin örgü dinamiksel, termal taşınım ve termoelektrik özellikleri ile ilgili mevcut deneysel ve kuramsal çalışmaların bir değerlendirilmesi yapılmıştır.

4.1 Deneysel Çalışmalar

Kato ve ark. (1997), doğada bulunan pirit FeS_2 malzemesinin termoelektrik özelliklerini incelemiştir. Çalışmalarında termal yayılma, foto-piroelektrik (ısı elektrik) yöntemle ölçülmüştür. Bu malzeme için oda sıcaklığındaki termal iletkenlik 26 W/m K olarak ölçülmüş olup bu değer yüksek sıcaklıklarda ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) 2 W/m K 'e kadar düşmektedir.

Pascual ve ark. (2003), çalışmalarında pirit M-sülfid ($M = \text{Fe, Co, Ni, Pd}$) geçiş metalleriyle sülfid ince filmleri üretmişler ve filmlerin oluşumu sırasında elektrik ve taşınım özelliklerini ölçmüşlerdir. Çalışmalarının sonucunda, CoS_2 ve PdS malzemelerinin yüksek termoelektrik güç faktörüne sahip olduğunu göstermişlerdir. Pirit FeS_2 malzemesinin ise farklı metaller ile katkılanmasıyla, termoelektrik özelliklerinin artmasının olanaklı olduğunu belirtmişlerdir.

Kishimoto ve ark. (2006), Co ile katkılanmış markazit FeTe_2 malzemesinin polikristal örneklerini hazırlayıp, termoelektrik özelliklerini incelemiştir. Oluşturulan $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$) malzemesinde x miktarı 0.4 olduğunda, oda sıcaklığında elektriksel iletkenliğin $2000 \text{ Siemens(S)/cm}$ değerine kadar yükseldiği ve örgü termal iletkenliğinin yüksek sıcaklıklarda $10 \text{ mW cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ değerine düştüğü görülmüştür. FeTe_2 'nin oda sıcaklığı örgü termal iletkenliği ise $\sim 10 \text{ W/mK}$ olarak ölçülmüştür. $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}_2$ malzemesi için en yüksek ZT değeri 700 K 'de 0.13 değerinde bulunmuştur. Daha yüksek bir ZT için FeTe_2 malzemesinin band aralığı daha yüksek FeS_2 ve FeSe_2 malzemeleri ile alaşımların yapılabileceği önerisi yapılmıştır.

FeSb₂ malzemesi için Bentien ve ark. (2007) 12 K sıcaklıkta son derece yüksek Seebeck katsayısı ölçmüşlerdir. Bu sıcaklıktaki Seebeck değeri $\sim 45000 \mu\text{VK}^{-1}$ olup en gelişkin Bi₂Te₃ tabanlı termoelektrik malzemelerdeki değerden 65 kat daha büyüktür. Ancak bu sıcaklık değeri civarında örgü termal iletkenlik 500 W/mK civarında ölçüldüğü için Bentien ve ark. (2007) ZT değerini yaklaşık 0.005 olarak hesaplamışlardır. FeSb₂ malzemesinde daha yüksek bir ZT için çoklu-tabakalar veya sisteme nanoparçacıklar gömme gibi termal iletkenliği düşürücü yöntemlerin denenebileceği önerilmiştir.

Daha sonra Sun ve ark. (2010) markazit FeSb₂ malzemesi için yapmış oldukları 2-200 K arası termal iletkenlik ölçümlerinde 12-15K arası değeri 300-550 W/mK olarak ölçmüşlerdir. Çalışmalarında, dar enerji bant aralığı nedeniyle, güçlü etkileşimli elektron sistemlerine sahip yarı iletkenlerin kriyojenik termoelektrik uygulamalar için çok umut verici malzeme grubu oluşturduğunu ortaya koymuşlardır. Ancak daha düşük içsel termal iletkenliği sağlamak için daha karmaşık kristal yapıların ve daha ağır elementlerin dikkate alınması gerektiğini vurgulamışlardır.

Zhao ve ark. (2011), çalışmalarında FeSb₂ malzemesinin ZT değerini arttırmak için, nano yapılarla termal iletkenliği düşürmeyi hedeflemişlerdir. Çalışmaları sonucunda, FeSb₂ malzemesinin nano yapı yaklaşımı ile önemli bir termal iletkenlik düşüşü gösterdiğini bulmuşlardır. Tek kristal yapıdaki FeSb₂ malzemesinin ZT değeri, nano yapı ile karşılaştırıldığında, nano yapıda ZT değerinin %160'lık bir yükselme göstererek 0.013 değerine ulaştığını göstermişlerdir. Buna rağmen, termoelektrik verim için gereken ZT değerine ulaşılmasa da, nanoyapı kullanımı, katkılama ve alaşım gibi diğer yöntemlerin birleşimi ile ZT değerinin yükseltilebileceği öngörüsünde bulunmuşlardır.

Uhlig ve ark. (2014) nano ölçekli FeS₂, Fe_{1-x}Co_xS₂ ve FeS_{2-x}Se_x malzemelerini mekanik alaşımlamayla sentezlemişlerdir. Parçacıkların büyüklüğünün elektriksel iletkenlik için önem taşıdığını göstermişlerdir ve saf pirit FeS₂ malzemesinin nanopartikülleri daha büyük boyuttakilerden daha yüksek elektriksel iletkenlik gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca nanoparçacık büyüklüğü azaldıkça termal iletkenliğin de azaldığı tespit edilmiştir. FeS₂ malzemesinin termoelektrik uygulamalarda kullanılabilmesi için ZT değerinin artırılması gerektiğini ve katkılama ile ZT değerinin uygun hale gelebileceği çok alan olduğunu belirtmişlerdir.

Li ve ark. (2015b), çalışmalarında FeSe_{2- δ} ($\delta=0.05$) örneklerini basit bir solvotermal yöntem kullanarak markazit fazında sentezlemişlerdir. Elektriksel iletkenlik ölçümlerinde,

değişken mesafeli sıçrama mekanizmalarının (VRH) çok geniş sıcaklık sisteminde elektron iletimini sağlayabildiğini belirtmişlerdir. Katkılama ile, Seebeck katsayısı ve direncin kolayca kontrol edilebileceği ve %2'lik İtriyum katkısıyla 545 K'de ZT değerinin 0.32 tahmini değere ulaşacağı belirtilmiştir.

Literatürde, demir tabanlı yarıiletkenler ve alaşımların (FeS_2 , FeSe_2 , FeTe_2 , FeSb_2) Raman deneyleri birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Örneğin; Sourisseau ve ark. (1991) markazit FeS_2 , Lutz ve Muller (1991) markazit ve pirit FeS_2 , FeSe_2 , FeTe_2 ve FeSb_2 , Yuan ve ark. (2012) markazit ve pirit FeS_2 ve FeSe_2 , Lazarević ve ark. (2012) markazit FeSb_2 , Umehara ve ark. (2012) markazit ve pirit FeS_2 , Gudelli ve ark. (2013) markazit ve pirit FeS_2 , Bastola ve ark. (2016) markazit FeSe_2 ve FeTe_2 malzemeleri için Raman deneyleri çalışmışlardır.

4.2 Kuramsal Çalışmalar

Diakhate ve ark. (2011) FeSb_2 'nin termodinamik, termoelektrik ve manyetik özelliklerini hem deneysel hem de temel prensip yöntemi ile çalışmışlardır. Elektronik band yapısı ile Boltzmann kuramını uygulayarak elektriksel taşınım özelliklerini incelemişlerdir. Bu malzeme için $T \approx 12$ K'deki deneysel olarak bulunan rekor derecedeki Seebeck katsayısının klasik elektronik yapı tasviriyle tarif edilemediğini belirtmişlerdir. Sistemde olası fonon sürüklenme etkilerinin olabileceği yorumunda bulunmuşlardır.

Gudelli ve ark. (2013), FeS_2 'nin doğal olarak oluşan markazit fazının ortam koşullarında ve basınç altındaki faz kararlılığı ve termoelektrik özelliklerinin incelenmesi için çalışmıştır. Çalışmasında, FeS_2 'nin ortam koşullarında markazit yapıda olduğu sonucuna varılmıştır ve yüksek basınçlarda pirit yapısına dönüştüğü görülmüştür. Termoelektrik özellikleri hesapladıklarında, yüksek basınç fazı için termo-gücün, ortam fazı için olandan nispeten daha yüksek olduğu bulunmuştur. Markazitin düşük sıcaklık termoelektrik uygulamaları için ve piritin yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılabilmesini öngörmüşlerdir. Deneysel termal iletkenlik değerleri ve yaklaşık sabit gevşeme zamanı kullanarak pirit FeS_2 için ZT değerini 700 K'de 0.32 ve markazit faz için ise 300 K'de 0.14 olarak rapor etmişlerdir.

Gudelli ve ark. (2014), FeX_2 ($X = \text{Se}, \text{Te}$) bileşiklerinin, markazit ve pirit fazlarında termoelektrik özelliklerini, yoğunluk fonksiyonel kuramı ve Boltzmann transport denklemi

kullanılarak incelemiştir. Hesapladığı termoelektrik özelliklerden, hem markazit hem de pirit yapılarının termoelektrik uygulamalar için uygun olduğunu görmüştür. Hidrostatik basınç uygulandığında, markazit ile pirit arasında herhangi bir yapısal geçiş bulunamamış ve her iki bileşiğin markazit yapısının, pirit yapısından enerjik olarak daha kararlı olduğu bulunmuştur. Elektronik yapı hesaplamaları, araştırılan bileşiklerin dolaylı (indirect) bant aralıklı yarı iletken olduğunu göstermiştir. Hesaplamalarında, FeTe_2 hariç, incelenen tüm bileşiklerin, p-tipi katkılama için çok iyi termoelektrik malzemeler olduğu görülmüştür. Çalışılan tüm bileşikler arasında, markazit FeSe_2 iyi bir p-tipi termoelektrik malzeme olarak görülmüştür. Yazarlar ayrıca, deneysel termal iletkenlik ölçümleri bulunmadığından herhangi bir ZT değeri hesaplanmadığını belirtmişlerdir.

Liao ve ark. (2014), dondurucu (kriyojenik) sıcaklıklarda soğutma uygulamaları için umut verici bir termoelektrik malzeme olan FeSb_2 'nin termal iletkenlik özelliklerini incelemiştir. FeSb_2 'nin termal iletkenliğinin yüksek değerde bulunmasından dolayı, yüksek güç faktörüne sahip olmasına rağmen, düşük termoelektrik verim (ZT) göstermiştir. Çalışmalarında, fonon dispersiyon bağıntısı, fonon-fonon saçılması oranları, örgü termal iletkenliği ve fonon ortalama serbest yol ikinci ve üçüncü derece kuvvet sabitleri kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel veriler ile hesaplananlar arasındaki farkı anlamak için, FeSb_2 'nin termal taşınımı üzerine daha fazla çalışmaya ihtiyaç olduğunu belirtilmiştir. Termal iletkenlik üzerinde, güçlü elektron korelasyonlarının, elektron-fonon etkileşimlerinin ve yüksek dereceli anharmonik işlemlerin olası etkileri olabileceği için bunların incelenmesi gerektiği yorumunda bulunmuştur.

Lazarević ve ark. (2012) ve Miao ve ark. (2012) yoğunluk fonksiyonel kuramıyla FeSb_2 malzemesinin örgü dinamiksel özelliklerini çalışmışlardır.

Ghosh ve Thangavel (2017), FeX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) bileşiklerinin elektronik ve optik özelliklerini, yoğunluk fonksiyoneli kuramına dayanan düzlem dalga yöntemi ile incelemiştir. FeX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) bileşikleri için, brillouin bölgesinin (BZ) c simetri noktasında doğrudan bir bant yapısı gözlemlenmiştir. Bant aralığının S'den Te'ye düştüğünü ortaya koyulmuştur. 0 ile 5 eV arasındaki güçlü absorpsiyon katsayısı değerleri ve enerji spektrumu, demir-kalkopiritlerin foto-voltaik ve spintronic uygulamalar için kullanılabileceği gösterilmiştir.

4.3 Özet

Literatürde bildiğimiz kadarıyla deneysel olarak markazit yapıdaki FeS_2 ve FeSe_2 ile ilgili olarak termal iletkenlik çalışması hem deneysel olarak hem de kuramsal olarak bulunmamaktadır. FeSb_2 ile ilgili olarak yapılan çalışmalar ise genelde düşük sıcaklıktadır.(Bentien ve ark., 2007, Sun ve ark., 2010, Liao ve ark., 2014) FeTe_2 ile ilgili olarak da sadece oda sıcaklığındaki değer rapor edilmiştir.(Kishimoto ve ark., 2006)

5. HESAPLAMA AYRINTILARI

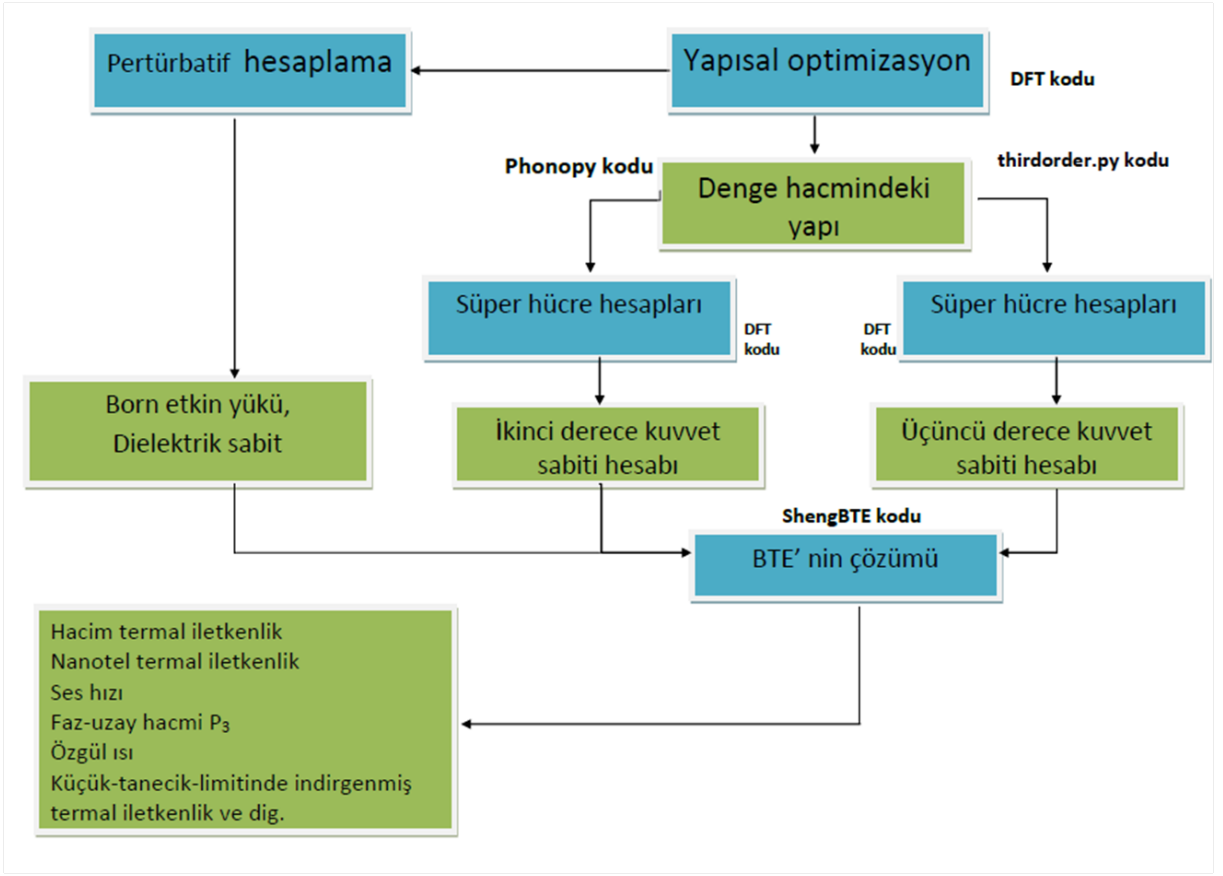
Taban durum hesaplamaları, yoğunluk fonksiyonel kuramı (YFK) (Hohenberg, P.; Kohn, 1964, Kohn ve Sham, 1965) ile, taban seti olarak düzlem dalgalar ve çekirdek ile valans elektronları arasındaki etkileşmeler için ise PAW (Kresse, 1999) türü sanal potansiyeller kullanan VASP (Kresse ve Furthmüller, 1996) kodu ile yapılmıştır. Değiş-tokuş bağıntı potansiyeli olarak GGY-PBE (Perdew ve ark., 1996) kullanıldı.

PAW setlerinde; demir atomu için 3d ve 4s elektronları, sülfür atomu için 3s ve 3p elektronları, selenyum atomu için 4s ve 4p elektronları, tellur atomu ve antimon atomları için 5s ve 5p elektronları valans olarak alındı.

Toplam enerji ve optimizasyon hesaplarında; enerji kesilim değeri olarak 400eV ve k-noktası ızgarası $12 \times 8 \times 8$ olarak alınmıştır. Geometrik optimizasyon için atomun üzerindeki kuvvetler 10^{-3} (ev/Å)'dan daha küçük olacak şekilde hesaplandı.

İkinci derece kuvvet sabitleri, VASP+Phonopy (Togo ve ark., 2008) kullanarak yoğunluk fonksiyonel tedirginme kuramı(Baroni ve ark., 2001) ile $3 \times 2 \times 2$ 'lik bir süper hücre kullanarak hesaplandı. Ayrıca dielektrik sabitler ve Born etkin yükleri de yoğunluk fonksiyonel tedirginme kuramı ile hesaplandı.

Üçüncü derece kuvvet sabitleri ise yine $3 \times 2 \times 2$ 'lik süper hücre kullanarak beşinci komşuları dikkate alarak 324 farklı perturbasyon için hesap yapıldı. Elde edilen kuvvet sabitleri kullanılarak, fonon Boltzmann (He ve Luo, 1997) taşınım denklemi ShengBTE kodu (Li ve ark., 2014) ile çözüldü. Bu kod ayrıca ikinci derece kuvvet sabitlerini, Born etkin yüklerini ve dielektrik sabitlerini girdi olarak kullanmaktadır. Termal taşınım özelliklerini hesaplamada kullanılan \mathbf{q} -ızgarası $12 \times 12 \times 12$ olup, yapılan testlerde $16 \times 16 \times 16$ 'lık ızgara ile yapılan hesaplarla karşılaştırıldığında örgü termal iletkenlik değerlerinin değişimi %5'in altında kalmıştır. Kullanılan DFT kodu-Phonopy-ShengBTE algoritması Şekil 5.1'de gösterilmiştir.(Li ve ark., 2014)



Şekil 5.1: DFT kodu-Phonopy kodu - ShengBTE kodu Algoritması

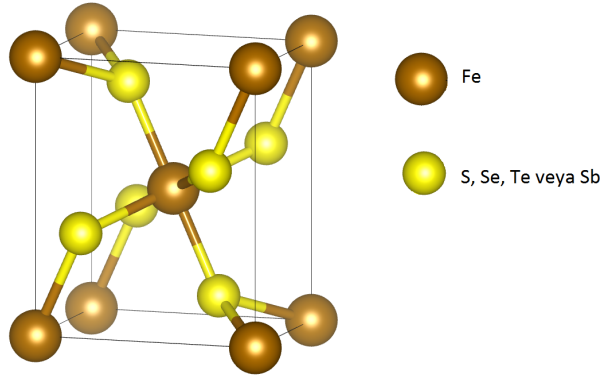
6. BULGULAR ve TARTIŞMA

6.1 Kristal yapı

Markazit yapısına sahip FeX_2 'ler ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Sb}$) Pnmm uzay grubunda olup uzay grup numarası 58'dir. Kristal yapı ortorombik olup, birim hücresinde altı atom bulunmaktadır. Atomlardan iki tanesi demir, dört tanesi ise kalkogenit ya da pniktogendir. Herbir demir atomu 6 tane kalkogen atom tarafından çevrelenmiş olup deforme bir sekizyüzlü (oktahedron) oluştururlar(Şekil 6.1). Birim hücre vektörleri \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , ve \vec{a}_3 Tablo 6.1'de verilmiştir. Kristalin Wyckoff konumları ile u ve v iç parametreleri Tablo 6.2'de verilmiştir. Çalışılan yapının taban vektörleri, indirgenmiş ve kartezyen koordinatlar biçiminde sırasıyla Tablo 6.3 ve Tablo 6.4'te belirtilmiştir.

Çizelge 6.1: Birim hücre vektörleri. a , b ve c örgü sabitleridir.

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



Şekil 6.1: Markazit yapının ilkel hücresi

Çizelge 6.2: Wyckoff Konumları

Atom	Vektör konumu	\vec{x}	\vec{y}	\vec{z}
Fe	2a	0	0	0
X	4g	u	v	0

Çizelge 6.3: İndirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri.

Atom	Vektör	\vec{a}_1	\vec{a}_2	\vec{a}_3
Fe	\vec{r}_1	0	0	0
Fe	\vec{r}_2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
X	\vec{r}_3	u	v	0
X	\vec{r}_4	$1 - u$	$1 - v$	0
X	\vec{r}_5	$\frac{1}{2} + u$	$\frac{1}{2} - v$	0
X	\vec{r}_6	$\frac{1}{2} - u$	$\frac{1}{2} + v$	0

Çizelge 6.4: Kartezyen koordinatlarda taban vektörleri.

Atom	Vektör	\hat{x}	\hat{y}	\hat{z}
Fe	\vec{r}_1	0	0	0
Fe	\vec{r}_2	$\frac{a}{2}$	$\frac{b}{2}$	$\frac{c}{2}$
X	\vec{r}_3	$u a$	$v b$	0
X	\vec{r}_4	$(1 - u)a$	$(1 - v)b$	0
X	\vec{r}_5	$(\frac{1}{2} + u)a$	$(\frac{1}{2} - v)b$	$\frac{c}{2}$
X	\vec{r}_6	$(\frac{1}{2} - u)a$	$(\frac{1}{2} + v)a$	$\frac{c}{2}$

6.2 Örgü parametreleri

Malzemelerin kuramsal denge örgü parametreleri, iç parametreler de dahil olmak üzere iç kuvvetler sıfıra yakın olacak şekilde optimize edilmiştir. Hesaplanan denge örgü parametrelerini, deneysel değerler ve diğer hesaplamalarla birlikte Tablo 6.5'te sunulmuştur. Karşılaştırmalarımıza göre, hesaplamış olduğumuz örgü parametreleri değerlerinin, deneysel ve diğer GGA hesaplarının değerleriyle çok iyi uyum içinde olduğu görülmektedir. Denge örgü parametreleri ile deney sonuçları arasındaki fark yüzde %1'in

altındadır. Ayrıca u ve v iç parametreleri de deneysel ölçümlerle ve diğer hesaplamalar ile çok uyumludur.

Çizelge 6.5: Hesaplanan denge örgü parametrelerinin var olan deneysel ölçümler ve diğer hesaplamalarla karşılaştırılması.

		$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	u	v
FeS ₂	Bu çalışma (PBE-GGY)	4.4357	5.4082	3.3886	0.2057	0.3754
	Diğer hesaplama(Gudelli ve ark., 2013)(PBE-GGY)	4.439	5.408	3.388	0.206	0.375
	Deneysel ((Gudelli ve ark., 2013)(Ref. 67))	4.436	5.414	3.381	0.200	0.378
	Deneysel(Chattohadhyay ve von Schnering, 1985)	4.45	5.42	3.38		
FeSe ₂	Bu çalışma(PBE-GGY)	4.8033	5.7778	3.5983	0.2182	0.3673
	Diğer hesaplama(Gudelli ve ark., 2014)(PBE-GGY)	4.7627	5.7439	3.5872	0.2134	0.369
	Deneysel(Kjekshus ve ark., 1974)	4.8002	5.7823	3.5834	0.2127	0.3701
	Deneysel(Harada, 1998)	4.7948	5.7797	3.5801	0.212	0.369
FeTe ₂	bu çalışma(PBE-GGY)	5.2548	6.2514	3.8894	0.2276	0.3611
	Diğer hesaplama(Gudelli ve ark., 2014)(PBE-GGY)	5.2845	6.2865	3.9058		
	Deneysel(Yamaguchi ve ark., 1976)	5.275	6.269	3.872		
	Deneysel(Harada, 1998)	5.2651	6.2663	3.8698	0.224	0.362
FeSb ₂	Bu çalışma(PBE-GGY)	5.8421	6.5167	3.1667	0.1909	0.3537
	Diğer hesaplama(Brahmia ve ark., 2013)(YYY)	5.896	6.387	2.995		
	Diğer hesaplama(Liao ve ark., 2014)(YYY)	5.743	6.414	3.102		
	Diğer hesaplama(Wu ve ark., 2009)(PBE-GGY)	5.841	6.528	3.191		
	Diğer hesaplama(Miao ve ark., 2012)(PBE-GGY)	5.86	6.60	3.17	0.188	0.355
	Deneysel(Holseth ve KJEKSHUS, 1968)	5.8328	6.5376	3.1973	0.188	0.357
	Deneysel(Petrovic ve ark., 2005)	5.8211	6.5098	3.1670	0.1875	0.3554

6.3 Born etkin yükleri ve Dielektrik sabitleri

Çalıştığımız malzemelerde uzun-erimli elektrostatik etkileşmelerin etkilerini sistemimize dahil etmek için dielektrik sabitleri ve Born etkin yükleri yoğunluk fonksiyoneli tedirginme kuramı(Baroni ve ark., 2001) kullanılarak hesaplanıp dinamik matrise eklenmiştir. Born etkin yükleri yalıtkanlarda iyonların yerdeğiştirmesine bağlı olarak elektronik kutuplanmanın nasıl değiştiğinin bir ölçüsü olarak verilir.(Gonze, 1997) Tablo 6.6'da bütün malzemelerin born etkin yükleri herbir atom için tensör olarak verilmiştir.

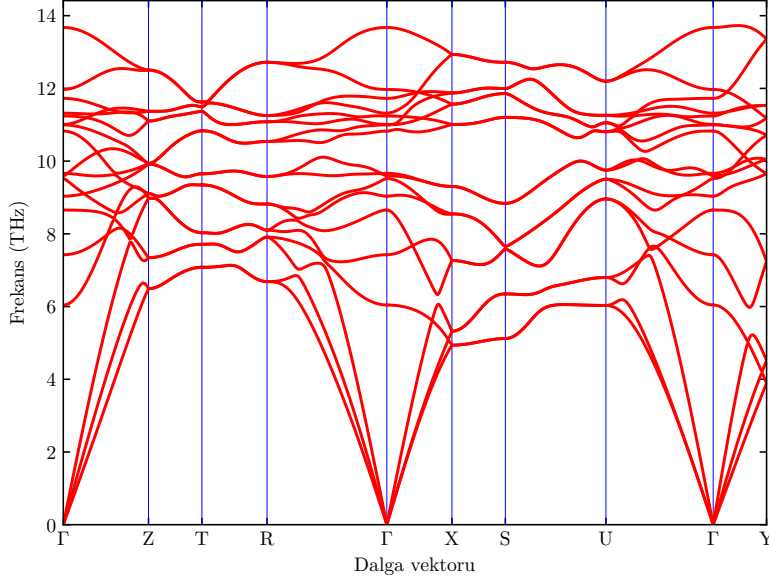
Çizelge 6.6: Born etkin yük tensörü

Atomlar	FeS ₂			FeSe ₂			FeTe ₂			FeSb ₂		
Fe1	-4.642	-0.673	0.000	-5.998	-0.363	0.000	-6.691	0.131	0.000	-6.856	1.060	0.000
	-0.649	-5.213	0.000	-0.868	5.982	0.000	-1.058	-6.650	0.000	0.738	-6.682	0.000
	0.000	0.000	-3.753	0.000	0.000	-4.291	0.000	0.000	-4.962	0.000	0.000	-7.407
Fe2	-4.642	0.673	0.000	-5.998	0.363	0.000	-6.691	-0.131	0.000	-6.856	-1.060	0.000
	0.649	-5.213	0.000	0.868	-5.982	0.000	1.058	-6.650	0.000	-0.738	-6.682	0.000
	0.000	0.000	-3.753	0.000	0.000	-4.291	0.000	0.000	-4.962	0.000	0.000	-7.407
X1	2.322	-0.325	0.000	3.001	-0.384	0.000	3.349	-0.123	0.000	3.448	0.364	0.000
	-0.370	2.605	0.000	-0.520	2.990	0.000	-0.332	3.325	0.000	-0.148	3.357	0.000
	0.000	0.000	1.876	0.000	0.000	2.146	0.000	0.000	2.487	-0.002	-0.001	3.711
X2	2.320	-0.322	0.000	2.999	-0.381	0.000	3.348	-0.120	0.000	3.441	0.362	0.000
	-0.372	2.607	0.000	-0.520	2.993	0.000	-0.332	3.329	0.000	-0.141	3.356	0.000
	0.000	0.000	1.876	0.000	0.000	2.146	0.000	0.000	2.487	0.002	0.001	3.711
X3	2.322	0.325	0.000	3.001	0.384	0.000	3.349	0.123	0.000	3.448	-0.364	0.000
	0.372	2.607	0.000	0.520	2.993	0.000	0.332	3.329	0.000	0.141	3.356	0.000
	0.000	0.000	1.876	0.000	0.000	2.146	0.000	0.000	2.487	-0.002	0.001	3.711
X4	2.320	0.322	0.000	2.999	0.381	0.000	3.348	0.120	0.000	3.441	-0.362	0.000
	0.370	2.605	0.000	0.520	2.990	0.000	0.332	3.325	0.000	0.148	3.357	0.000
	0.000	0.000	1.876	0.000	0.000	2.146	0.000	0.000	2.487	0.002	-0.001	3.711

Yalıtkanlarda, dielektrik geçirgenlik tensörü makroskopik deplasman alanının makroskopik elektik alanına oranının katsayısı olarak tanımlanır.(Gonze, 1997). Tablo 6.7’de yoğunluk fonksiyoneli tedirginme kuramı ile hesapladığımız dielektrik

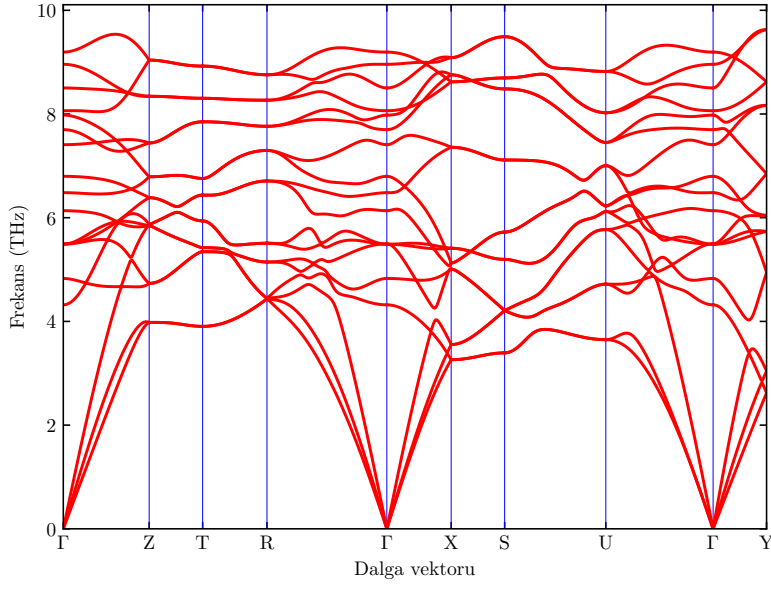
Çizelge 6.7: Dielektrik sabitleri

		ϵ_{xx}	ϵ_{yy}	ϵ_{zz}
FeS ₂	Bu çalışma	22.377	20.880	19.289
	Deneysel(Lutz ve Wäschenbach, 1985)	22.5	20.8	16.4
FeSe ₂	Bu çalışma	29.368	26.378	23.561
FeTe ₂	Bu çalışma	33.836	28.341	24.712
FeSb ₂	Bu çalışma	36.763	63.042	38.270
Corrected	Diğer çalışma(Brahmia ve ark., 2013) (YYY)	30.65	39.65	25.36
Uncorrected	Diğer çalışma(Brahmia ve ark., 2013) (YYY)	33.20	44.93	27.38

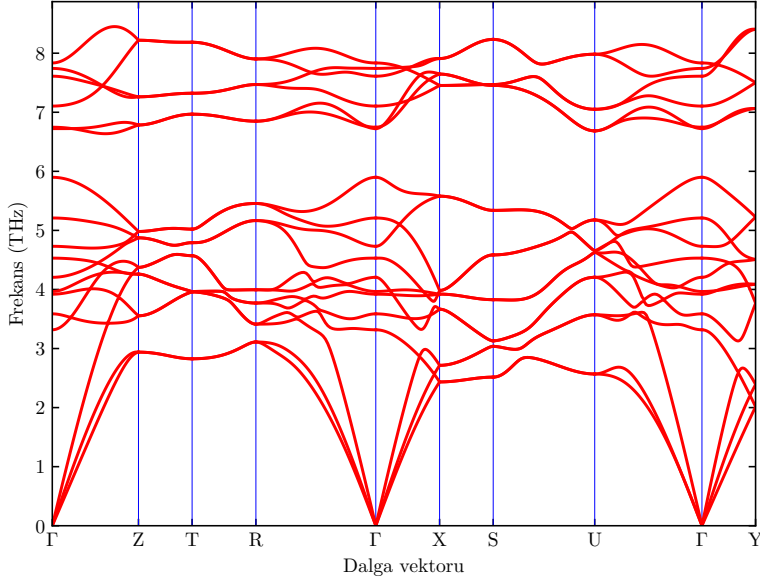


Şekil 6.2: FeS₂'nin fonon dağılımları

tensörünün köşegen elemanları (xx , yy ve zz) olarak verilmiştir. FeS₂ için hesapladığımız değerler deney(Lutz ve Wäschenbach, 1985) ile çok iyi uyum göstermektedir. Diğer malzemeler ile ilgili deneysel veri bildiğimiz kadarıyla bulunmamakta olup, FeSb₂ ile ilgili YYY hesabı Brahmia ve ark. (2013) tabloda verilmiştir. Bizim GGY hesaplarımız ile karşılaştırıldığında ϵ_{yy} ve ϵ_{zz} değerleri YYY hesaplarından daha yüksek olup bu farklılık literatürde karşılaşılan bir durumdur.(Petousis ve ark., 2016)



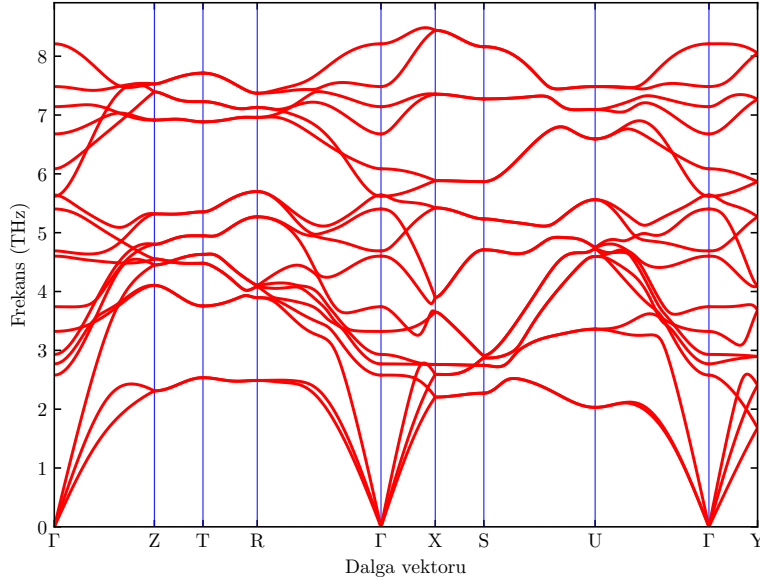
Şekil 6.3: FeSe₂'nin fonon dağılımları



Şekil 6.4: FeTe₂'nin fonon dağılımları

6.4 Fonon dağılım eğrileri

Hesaplamış olduğumuz fonon dağılım eğrileri markasit FeS₂, FeSe₂, FeTe₂ ve FeSb₂ için sırasıyla Şekil 6.2, 6.3, 6.4 ve 6.5 grafiklerinde verilmiştir. Dağılımlar için Brillouin



Şekil 6.5: FeSb₂'nin fonon dağılımları

bölgeside Γ -Z-T-R- Γ -X-S-U- Γ -Y yüksek simetri noktalarını içeren bir güzergah seçilmiştir.

Çalışılan malzeme grubunda, birim hücrede altı atom olduğu için fonon spektrumunda 18 fonon dalı bulunmaktadır. Bu dallardan üç tanesi akustik mod olup geriye kalan 15 dal ise optik modtur.

Genel olarak fonon frekansları, Brillouin bölge merkezi için (Γ -noktası) Raman, kızıl-ötesi spektroskopisi deneyleri ile ve Brillouin bölgesinin gamma noktası dışındaki modlar ise nötron spektroskopisi ile ölçülmektedir. (Ashcroft ve Mermin, 1976) Bildiğimiz kadarıyla markasit yapısındaki demir tabanlı kalkogenitlerde nötron deneyi mevcut değildir.

Gudelli ve ark. (2013), FeS₂ için yapmış oldukları çalışmada GGY-PBE kullanarak fonon dağılım eğrilerini hesaplamışlardır. FeSb₂ için ise Lazarević ve ark. (2012) ve Diakhate ve ark. (2011) değiş-tokuş potansiyelini GGY-PBE kullanarak Liao ve ark. (2014) ise YYY kullanarak elde etmişlerdir. FeSe₂ ve FeTe₂ için ise bildiğimiz kadarıyla herhangi bir hesap yoktur.

Hesaplamış olduğumuz FeS₂'nin fonon dağılım eğrilerini, Gudelli ve ark. (2013)'nin çalışmasıyla karşılaştırdığımızda, bulunan değerler birbiriyle örtüşmektedir.

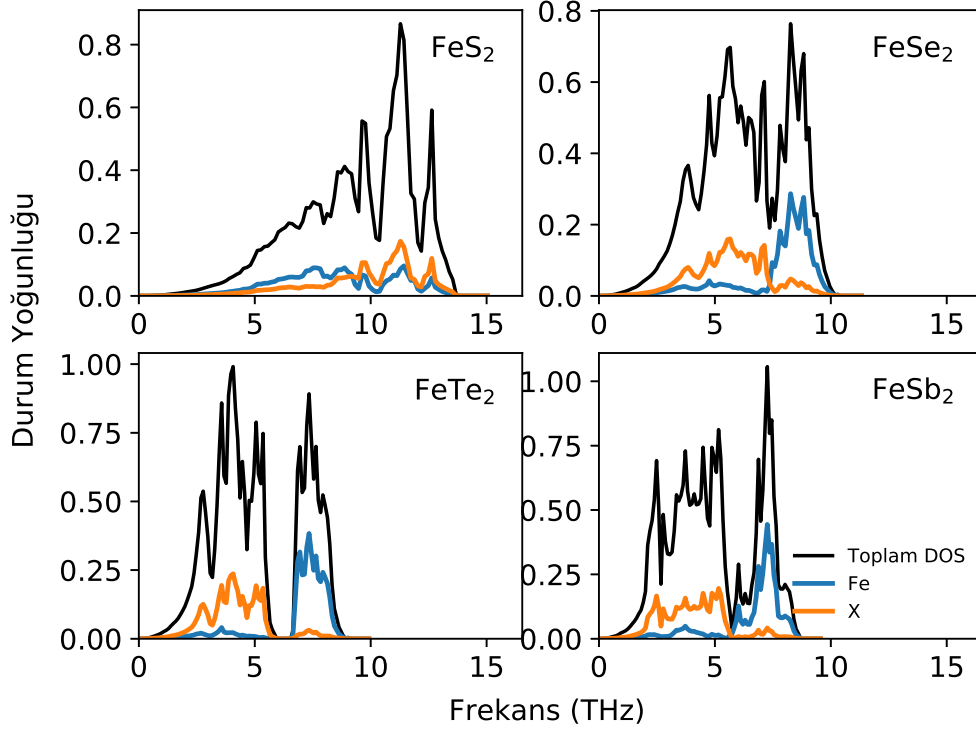
FeSb₂'nin fonon dağılım eğrilerini diğer çalışmalar ile karşılaştırdığımızda, Liao ve ark. (2014)'nin fonon dağılım eğrileri bizim çalışmamıza göre daha düşük değerler göstermiştir.

Bunun sebebi, Liao ve ark. (2014) hesaplamalarını yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) kullanarak yaptığı için, denge örgü sabitleri düşük çıkmıştır. Bu sebeple de çalışmalar arasında bu fark oluşmuştur. FeS₂ için Lazarević ve ark. (2012) ve Diakhate ve ark. (2011)'nin çalışmalarındaki fonon dağılım eğrilerini bizim çalışmamız ile kıyasladığımızda, bulunan değerler birbiriyle tutarlı sonuçlar vermiştir. Fonon dağılımları hesaplamalarda seçilen yöntemle göre küçük farklılıklar gösterebilir. Örneğin donmuş-fonon yönteminde seçilen süper-hücre boyutu, kullanılan k -ızgara seçimi, ya da yoğunluk fonksiyonel tedirginme kuramının kullanılması, ya da seçilen sanal-potansiyelin hazırlanmasında kullanılan parametreler gibi.

Fonon dağılım eğrilerinden görüleceği üzere çalıştığımız tüm bileşiklerde akustik modlar ile düşük optik modlar Brillouin bölge merkezinden uzaklaştıkça frekans olarak birbirlerine yaklaşmakta ve bu modlar karşılaştıklarında iki davranış ortaya çıkmaktadır. Bunların birincisinde, iki mod kesişim noktasından birbirlerini etkilemeden geçmeleri ile sonuçlanmaktadır. İkinci davranış ise Γ -X, Γ -R, Γ -U ve Γ -Y yollarında görüleceği üzere akustik modlar içinde yüksek frekanslı olan boyuna akustik (longitudinal acoustic-LA) modlar optik modlar ile karşılaştığında bir kesişme gerçekleşmemektedir. Kesişim sakınması (avoided crossing) olarak adlandırılan bu olayda (Li ve ark., 2016b, Tadano ve Tsuneyuki, 2015, González-Romero ve ark., 2017) dallar birbirine değmeden yön değiştirirler. Kesişim sakınması fonon kutuplanma hibritleşmesinin var olduğunun bir belirtisidir. Bu konu ile ilgili detaylar Kesim 6.9'de verilmiştir.

6.5 Fonon durum yoğunlukları

Şekil 6.6'de hesaplanan fonon durum yoğunlukları verilmiştir. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere FeS₂ hariç diğer malzemelerde akustik ve düşük frekanslı optik modlar neredeyse tamamen demir atomlarının titreşiminden oluşmaktadır. Yine yüksek optik modlarda ise tam tersi olarak titreşimler çok büyük oranda kalkogen/pniktogen atomlardan kaynaklanmaktadır. FeS₂'de ise diğerlerinden çok farklı olarak katkılar hem akustik modlarda hem de optik modlarda her iki atomdan gelmektedir. Bunu sebebi Fe atomları ile S atomlarının kütlelerinin diğer bileşiklere oranla birbirlerine yakın olmasıdır.



Şekil 6.6: Fonon durum yoğunlukları

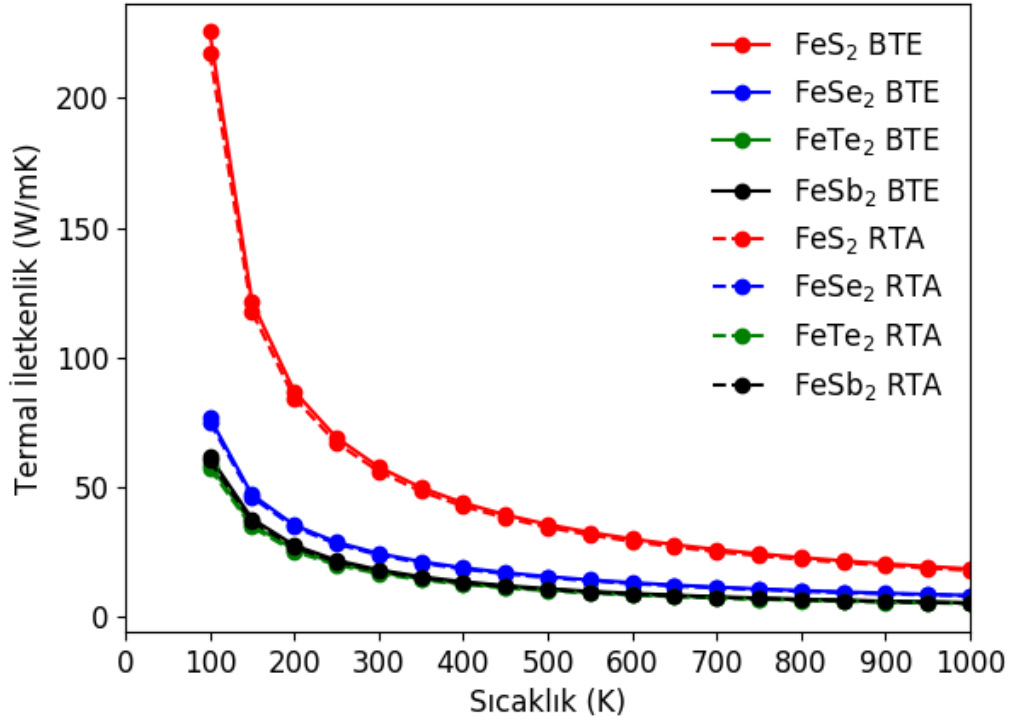
6.6 Termal taşınım

6.6.1 Termal iletkenlik

Çalışılan malzemelerin termal iletkenlik değerleri Boltzmann taşınım denklemi (BTE) ve gevşeme zamanı yaklaşımı (RTA) olarak, Şekil 6.7’de verilmiştir. Burada termal iletkenlik, a , b ve c kristal koordinat eksenlerinin ortalamasıdır

$$\kappa_l = \frac{(\kappa_{xx} + \kappa_{yy} + \kappa_{zz})}{3}. \quad (6.1)$$

Boltzmann taşınım denklemi (BTE) ve gevşeme zamanı yaklaşımı (GZY)(Ziman, 1960) kullanarak elde edilen değerler arasındaki fark Şekil 6.7’de görüldüğü gibi çok azdır. Bir diğer dördü kalkogenit BiCuOSe’de de aynı durum görülmektedir.(Shao ve ark., 2016) GZY elastik saçılmaları dikkate alırken inelastik fonon-fonon saçılmalarını içermez. GZY’nin çalıştığımız malzemelerin örgü termal iletkenliğini iyi tarif ettiğini ve buradan da fonon-fonon saçılmalarının etkisinin az olduğunu söyleyebiliriz. Ortalama termal iletkenlikler sıcaklığa bağlı olarak çoğu malzemede olduğu gibi $\sim 1/T$ ile azalmakta ve

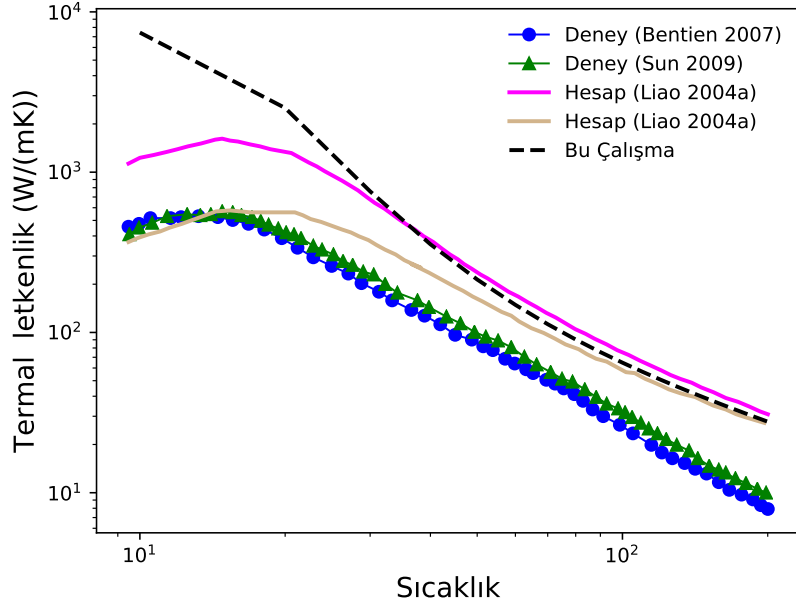


Şekil 6.7: Ortalama örgü termal iletkenliği

bu azalış içsel üç-fonon saçılma direncinin göstergesidir.(Pandey ve ark., 2017) Ayrıca kalkogen/pniktogen atomunun kütesinin artışı ile ters orantılı termal iletkenlikte bir azalış olmaktadır. İzotopik etki hesaplamalarımıza eklenmiş olup, bu etki termal iletkenlikte $\sim\%$ 10'luk bir azalışa sebep olmaktadır.

Literatürde söz konusu malzemelerin deneysel termal iletkenlik ölçümleri çok azdır. FeTe₂'nin termal iletkenliği 300K'de ~ 10 W/mK olarak rapor edilmiştir.(Kishimoto ve ark., 2006) Yapmış olduğumuz çalışmada ise termal iletkenlik bu sıcaklıkta 16.7 W/mK olarak hesaplanmıştır. Deney ile hesaplama arasındaki bu fark, Kishimoto ve ark. (2006) belirttiği üzere, üzerinde ölçüm yapılan malzemenin farklı fazlar içermesinden kaynaklanabilir.

Bir başka çalışılan malzeme ise FeSb₂'dir. Bu malzemenin termal iletkenlik-sıcaklık ilişkisinin deneysel verileri(Bentien ve ark., 2007, Sun ve ark., 2010) ile bu çalışmada ve literatürdeki diğer hesaplarla (Liao ve ark., 2014) karşılaştırılması Şekil 6.8'de verilmiştir. FeSb₂ malzemesi düşük sıcaklıkta çok yüksek Seebeck katsayısına sahip olduğu için deneysel ölçümler daha çok düşük sıcaklığa odaklanmıştır (10-200K



Şekil 6.8: FeSb₂ termal iletkenlik değerlerinin literatür ile karşılaştırılması

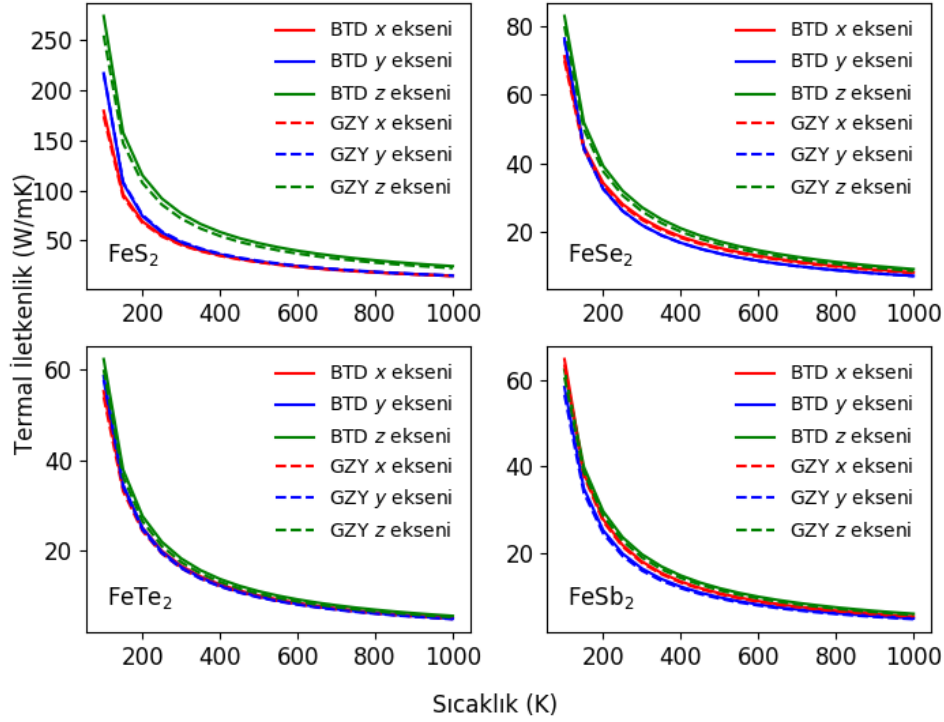
arası). Hesaplarımızı Liao ve ark. (2014) hesapları ile karşılaştırdığımızda 50K'den sonra uyum görülmektedir. Daha düşük sıcaklıklardaki uyumsuzluk çeşitli yakınsama parametrelerinden kaynaklanmaktadır. Deneysel ile hesaplamalar arasındaki fark, özellikle düşük sıcaklıkta malzemelerin safsızlığından ve tanecik sınırlarından kaynaklanan saçılmaların hesaplara dahil olmamasından kaynaklanmaktadır.(Liao ve ark., 2014)

Şekil 6.9'de çalışılan malzemelerin x , y ve z eksenlerine boyunca termal iletkenlik değerleri verilmiştir. Eksenlere bağlı anizotropi en çok FeS₂'de, özellikle z yönünde diğerlerine göre yüksek değerler aldığı görülür. FeSe₂, FeTe₂ ve FeSb₂'nin eksenlere bağlı termal iletkenlik değerleri birbirine yakın ve düşük değerler göstermiştir.

6.7 Mod Grüneisen Parametresi

Mod Grüneisen parametreleri, deneysel olarak elde edilebilen ve kristalin anharmonitesinin bir ölçüsü olan, malzemelerin önemli bir özelliğidir. Grüneisen parametresi, kristal hacminde küçük bir değişiklikte, fonon mod frekansındaki değişim olarak tanımlanır.

Mod Grüneisen parametresini hesaplamak için, ikinci dereceden harmonik veya üçüncü dereceden anharmonik AKS metodları kullanılır. Hesaplama şekli iki yöntemden oluşur.



Şekil 6.9: Yönlere göre örgü termal iletkenliği

İlk yöntemde, sadece ikinci dereceden harmonik AKS'ler vardır. Diğer yöntemde ise, hem harmonik hem de üçüncü dereceden anharmonik AKS'ler bulunmaktadır.

6.7.1 İkinci Dereceden (Harmonik) AKS Yöntemi

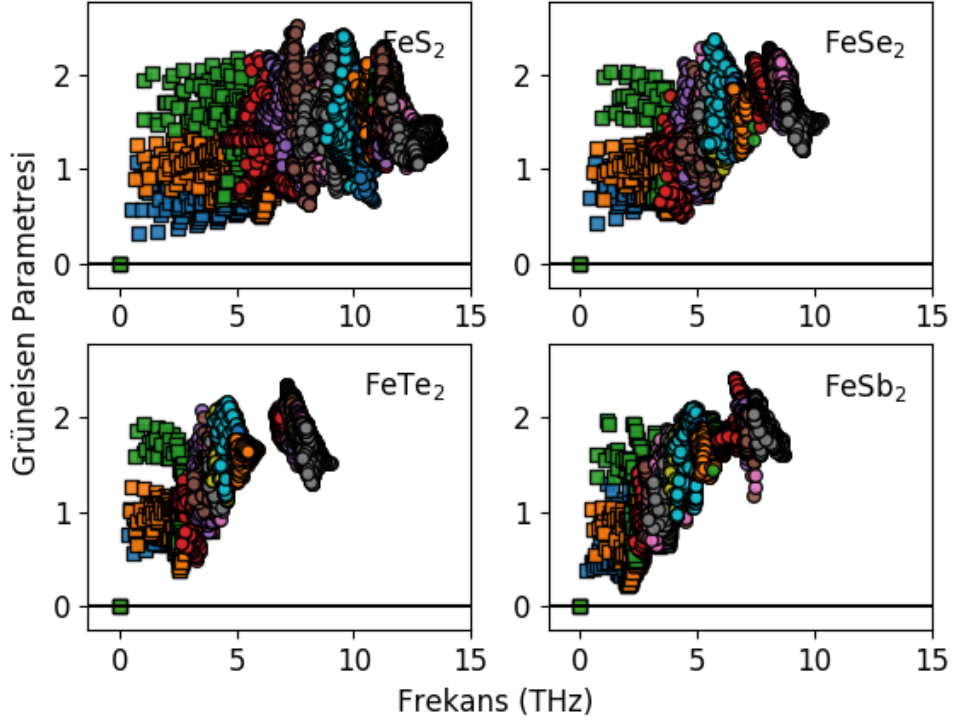
İkinci dereceden atomlararası kuvvet sabiti (AKS) yöntemi, sadece harmonik AKS'lerden hesaplanan fonon frekanslarını kullanmaktadır. Mod Grüneisen parametresi, kristal hacminde küçük bir değişiklik yapıldığında, fonon mod frekansındaki değişim olarak tanımlanmıştır.

Bu tanımları denklemlerle ifade edersek;

$$\gamma_j(\vec{q}) = -\frac{V}{w_j(\vec{q})} \frac{d\omega_j(\vec{q})}{dV} \quad (6.2)$$

şeklinde gösterilir. Denklemden, $\gamma_j(\vec{q})$ j 'nci modun Grüneisen parametresi, ω fonon frekansı ve V denge örgü sabitindeki birim hücre hacmidir.

Pratikte, örneğin kübik sistemler için, Grüneisen parametreleri, denge örgü sabitinden



Şekil 6.10: Frekansa bağımlı mod Grüneisen parametreleri

az olarak uzaklaştığında oluşan fonon frekans hacim değişiminin oranı şeklinde verilir(Broido ve ark., 2005):

$$\gamma_j(q) = -\frac{V^0}{w_j^0(\vec{q})} \frac{[\omega_j(a + \delta a) - \omega_j(a - \delta a)]}{[V(a + \delta a) - V(a - \delta a)]}. \quad (6.3)$$

Denklemden, denge durumundaki $w_j^0(\vec{q})$ fonon frekansı, V^0 denge örgü sabitindeki birim hücre hacmi ve $V(a \pm \delta a)$ ise denge değerinden biraz daha büyük veya daha küçük bir örgü sabitindeki birim hücre hacmidir.

6.7.2 Üçüncü Dereceden (Anharmonik) AKS Yöntemi

Grüneisen parametresinin, kristalin anharmonitesinin bir ölçüsü olduğu belirtilmiştir. Dolayısıyla, Grüneisen parametresini hesaplayabilmek için, üçüncü dereceden anharmonik AKS kullanılabilir. Grüneisen parametresini, üçüncü dereceden AKS kullanan yöntemle ifadesi (Fabian ve Allen, 1997, Broido ve ark., 2005):

$$\gamma_j(\vec{q}) = -\frac{1}{6\omega_j^2(\vec{q})} \sum_b \sum_{l'b'} \sum_{l''b''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \phi_{\alpha\beta\gamma}(0_b, l'b', l''b'') \frac{e_{\alpha b}^{j*}(\vec{q}) e_{\beta b'}^j(\vec{q})}{\sqrt{M_b M_{b'}}} e^{iq \cdot \vec{R}_{l'b''}} \vec{r}_{l''b''\gamma} \quad (6.4)$$

şeklindedir.

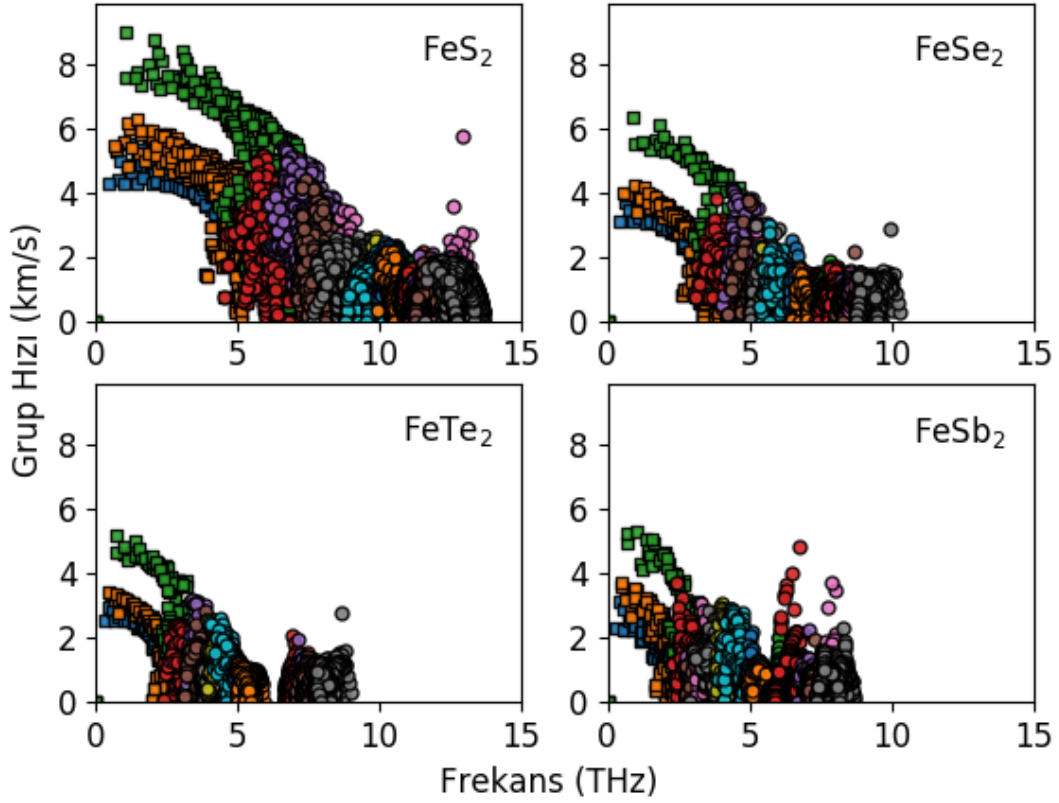
Denklemdede, $\phi_{\alpha\beta\gamma}(0_b, l'b', l''b'')$ üçüncü dereceden kuvvet sabiti matrisidir. $0_b \equiv lb$, sistemin merkezdeki l hücresinin b atomunu tarif eder. $\vec{r}_{lb\gamma}$, l 'inci birim hücresindeki b 'inci atomunun yerini belirleyen vektörün, γ 'ıncı bileşenidir. Bu hesaplama fonon frekansları ve $e_{ab}^j(\vec{q})$ özvektörleri içerdiği için, hala harmonik AKS'lere ihtiyaç vardır.

Üçüncü derece AKS kullanarak hesaplamış olduğumuz mod Grüneisen parametreleri Şekil 6.10'de fonon frekansına bağlı olarak verilmiştir. Tüm malzemelerde parametre değerleri pozitif olarak bulunmuştur. Düşük frekanslı modlarda bu değerler yaklaşık 0.2-2 arasında, yüksek frekanslı modlarda ise yaklaşık 1-2.5 arasında bulunmaktadır. Çalıştığımız malzemelerin mod Grüneisen parametreleri çok düşük olmamakla birlikte SnSe gibi son derece düşük örgü termal iletkenliğe sahip anharmonik malzemelerde çok daha yüksek çıkmaktadır (> 8). (Li ve ark., 2015a)

6.8 Grup hızları

Şekil 6.11'de malzemelerin grup hızları, fonon mod frekanslarına göre verilmiştir. Eşitlik 2.8 ve 2.9'dan da görüleceği üzere grup hızları örgü termal iletkenliğin değerine doğru orantılı olarak katkı vermektedir.

Çalışılan malzemelerin grup hızları birbirleriyle kıyaslandığında, FeS_2 'nin akustik fonon modlarında (düşük frekanslarda) en yüksek grup hızına ulaştığı görülür. FeSe_2 'nin düşük frekansdaki grup hızı ise, FeS_2 'ye göre % 25-30 arasında azalma gösterir. FeTe_2 ve FeSb_2 'nin düşük frekanslarda grup hızı incelendiğinde, FeS_2 'ye göre % 35-40 arasında azalma görülür. FeTe_2 ve FeSb_2 malzemeleri aralarında kıyaslandığında, grup hızları çok az fark göstererek birbiriyle örtüşmektedir. FeSb_2 'nin 6-7 THz civarındaki optik modlara ait grup hızlarının biraz daha yüksek çıkmasının sebebi bu malzemenin fonon eğrilerindeki dağılımın diğer malzemelere göre biraz daha dağınık olmasıdır. FeS_2 haricindeki malzemelerde akustik modlardaki grup hızlarının daha düşük olması doğrudan kütle ile ilişkilendirilebilir. Hem mod Grüneisen parametrelerini hem de grup hızlarını yüksekliğini dikkate aldığımızda malzemelerin yüksek derecede anharmonikliğe sahip olmadıklarını söyleyebiliriz.



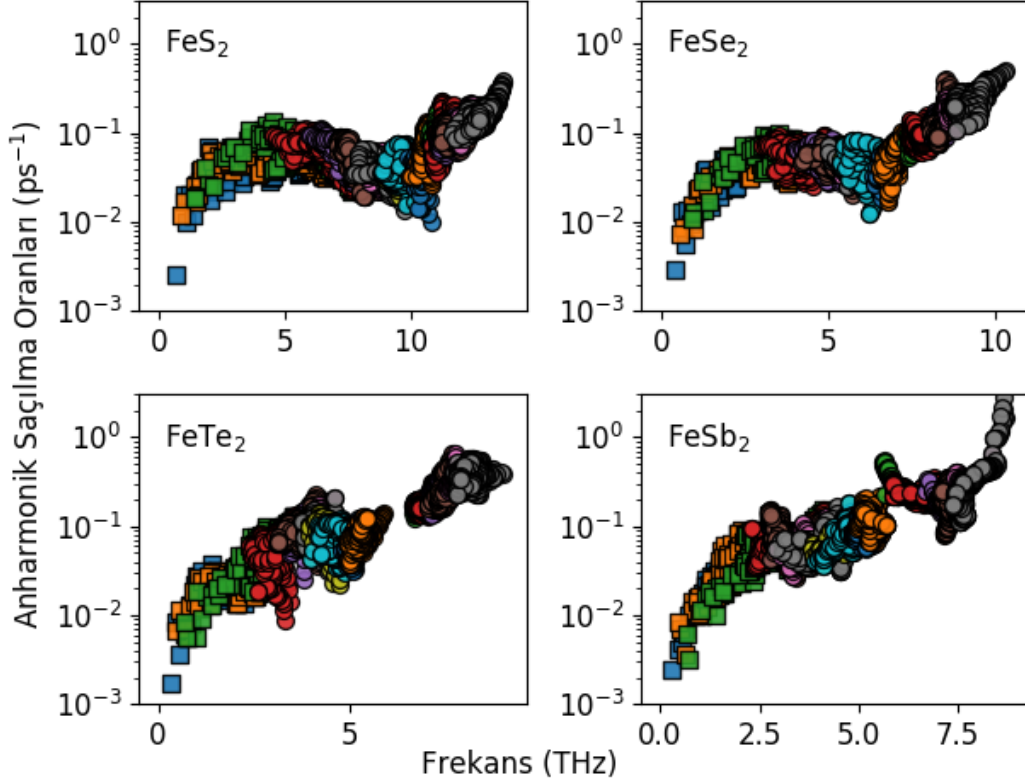
Şekil 6.11: Frekansa bağlı grup hızları

6.9 Anharmonik saçılma oranları

Şekil 6.12’de 300K için hesaplanmış anharmonik saçılma oranları ($1/\tau^{\text{anh}}$) frekansa bağlı olarak verilmiştir. Burada τ^{anh} fononların ortalama ömürleridir. Yüksek optik modların saçılma oranları daha büyük olup phonon ömürleri kısadır. Düşük optik modlar ve akustik modlarda ise saçılma oranları yüksek frekanslı optik modlara göre daha düşük olup kendi aralarında benzer büyüklüklere sahiptirler.

Çalıştığımız bileşikleri kendi aralarında karşılaştırdığımızda hem düşük frekanslı modlarda, hem de yüksek frekanslı modlarda anharmonik saçılma oranları benzer değerlerde ve aralıkta olduğu görülmektedir. Bu sebeple FeS₂’nin diğerlerine göre daha yüksek termal iletkenliğe sahip olması anharmonik saçılma oranlarından değil, yüksek grup hızından kaynaklanmaktadır.

Li ve ark. (2016b) yapmış oldukları çalışmada Fe₂Ge₃ malzemesinde akustik-optik mod hibritleşmelerin ve dolayısıyla kesişim sakınması olayının, LA modlarına ait

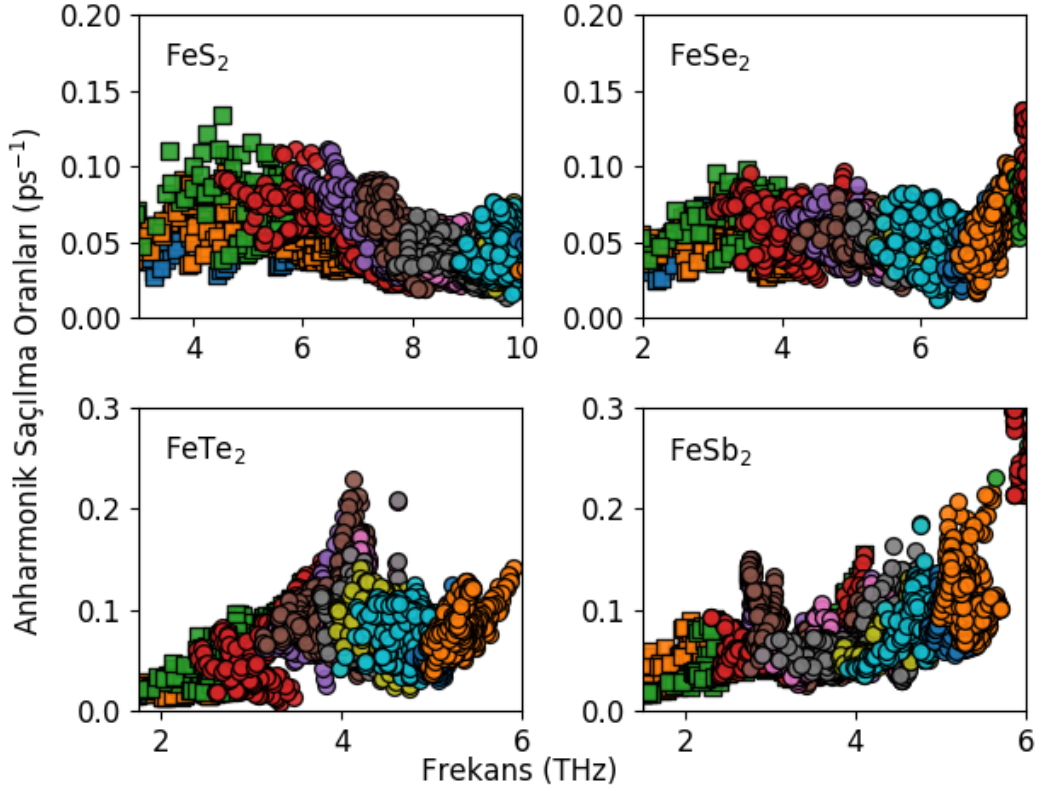


Şekil 6.12: Anharmonik saçılma oranları (logaritmik çizim)

saçılma oranlarında artışa sebep olduğu ve LA modlarının termal iletkenliğe katkısının azaldığını belirtmişlerdir. Anharmonik saçılma oranlarını kesişim sakınması olan frekans bölgelerinde ve logaritmik olmayan biçimde Şekil 6.13’de tekrar verdik. Bu frekans aralığında FeTe₂ ve FeSb₂’de bazı ufak artışlar görülse FeS₂ ve FeSe₂’de görülmemiştir. Buradan kesişim sakınmasının anharmonik saçılma oranlarının artışına etkili olmadığı görülmektedir.

Akustik mod ile düşük frekanslı optik modların hibritleşmesi sonucu düşük optik modların termal iletkenliğe katkısını Şekil 6.14’de açıkça görebilmekteyiz. Tüm malzemelerde yüksek modlara kadar termal iletkenlik artışı sürmektedir.

Modların örgü termal iletkenliğe katkısını kabaca akustik (en düşük frekanslı ilk üç mod), düşük optik mod bölgesi (düşük frekanstan itibaren 4.-10. sıradaki modlar) ve yüksek optik modlar (11-18. modlar) şeklinde ayrıştırılıp Şekil 6.15’te sunulmuştur. Yüksek frekanslı optik modların termal iletkenliğe katkısı neredeyse hiç yoktur. Düşük frekanslı optik modlar olarak tarif ettiğimiz modlar akustik modlarla hibritleşmiş ve bu frekans bölgesinin katkısı oldukça yüksek olup 300 K’de toplam termal iletkenliğe katkı oranları

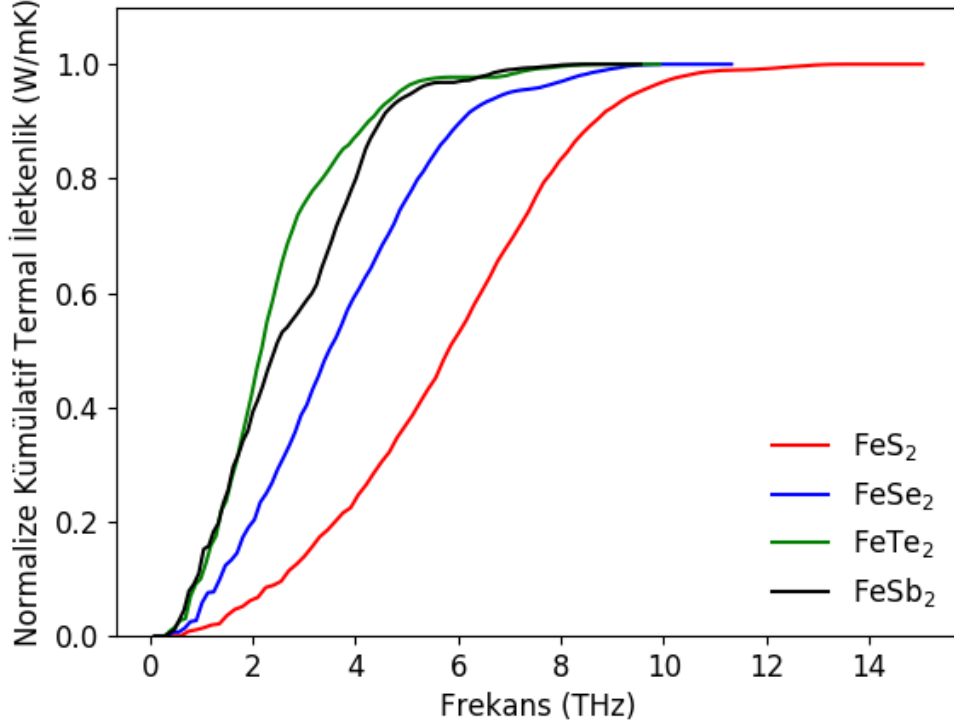


Şekil 6.13: Anharmonik saçılma oranları (normal çizim)

FeS₂, FeSe₂ ve FeSb₂ için %30-36 civarındayken, FeTe₂ için ise %20 civarındadır. Bu oran SnSe malzemesi için yapılan temel prensip hesabında (Guo ve ark., 2015) %60 civarında olup CaMgSi malzemesinde (Yang ve ark., 2018) ise farklı yönlerde %37-56 arası değişmektedir. Kristal yapılar kusur ekleyerek düşük optik modların saçılmalarının sağlanması ile optik modların termal iletkenlik katkıları azaltılabilmektedir. (Guo ve ark., 2015)

6.10 Kümülatif Termal iletkenlik

Termal iletkenliği düşürmenin yollarından biri de kristal boyutlarını küçültmektir. Fononların ortalama serbest yolundan daha düşük ölçekte ince film, nanoparçacık ve küçük tanecikli çoklu-kristaller gibi yapılarda sınır saçılmalarının yardımı ile termal iletkenlik değerini düşürmek mümkündür. Bu sebeple nano boyuta yakın ölçeklerde ortalama serbest yola bağlı kümülatif termal iletkenliği hesapladık ve Şekil 6.16'de gösterdik. Genel olarak 300 K için baktığımızda FeS₂ ve FeSe₂ için termal iletkenliğe büyük katkı ortalama serbest yolu 20-100 nm olan modlardan gelmektedir. FeTe₂ ile



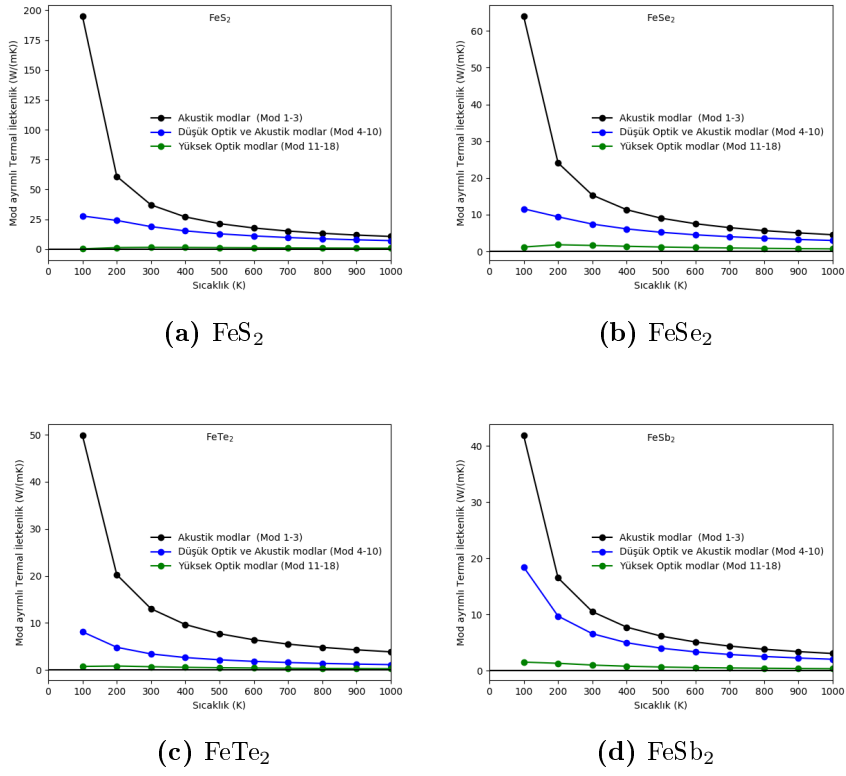
Şekil 6.14: Frekansa bağlı normalize kümülatif termal iletkenlik

FeSb₂'de ise büyük katkı 20-500 nm arasındaki modlardan gelmektedir.

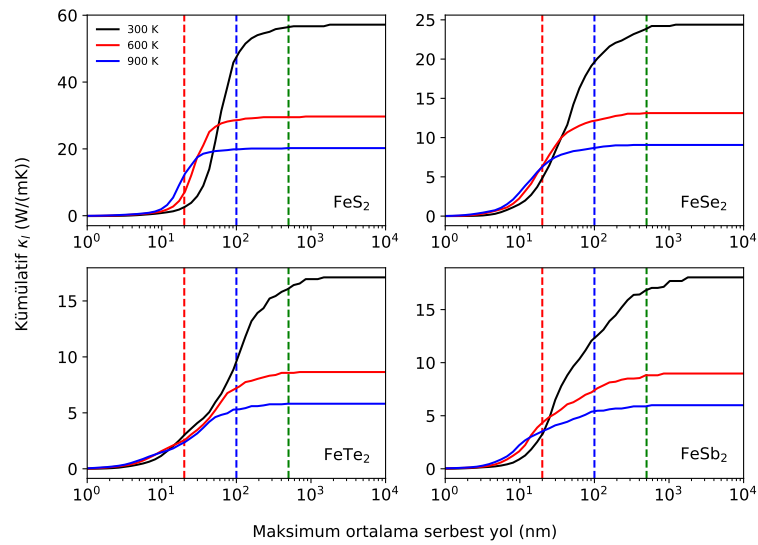
Zhao ve ark. (2011) yapmış oldukları deneysel çalışmada FeSb₂ için 50 K'de 20 nm civarında tanecik boyutuna sahip örneklerin termal iletkenliklerinin 50 kat düştüğünü rapor etmişlerdir. Bizim hesaplamalarımızda FeS₂ hariç diğer malzemelerde 20 nm'ye kadar ortalama serbest yola sahip modlar 300 K'de toplam termal iletkenliğin yaklaşık %18-20'nin oluşturmaktadırlar. FeS₂'de ise bu oran %'de 4'e kadar düşmektedir.

Ayrıca Zhao ve ark. (2011)'un çalışmasında 20±5 nm boyutuna sahip taneciklerin termal iletkenliği 300 K'de 1.1-1.7 W/mK civarında çıkmıştır. Bizim hesaplamalarımızda ise bu değer 3.2-3.3 W/mK civarında hesaplanmıştır.

Uhlig ve ark. (2014) pirit yapıdaki FeS₂ için yaptıkları deneysel ölçümde 16 nm tanecik boyutlu örneklerde termal iletkenliği 1.2 W/mK olarak ölçmüşlerdir. Bizim markazit yapısında yaptığımız hesapta ortalama serbest yolu 16 nm'ye kadar modların katkıları ise yaklaşık 1.7 W/mK civarındadır. Markazit ve pirit kristallerin aynı elementel yapıya sahip olduğu düşünülürse deneyle hesaplarımız arasındaki uyum oldukça iyi çıkmıştır.



Şekil 6.15: Akustik, düşük optik+akustik ve yüksek modların sıcaklığa bağlı örgü termal iletkenliğe katkısı



Şekil 6.16: Ortalama serbest yola bağlı kümülatif örgü termal iletkenliği. Dik kesikli kırmızı, mavi ve yeşil çizgiler sırasıyla 20, 100 ve 500 nm hizasını belirtmektedirler.

7. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında termoelektrik potansiyele sahip bazı demir tabanlı yarıiletken FeX_2 (X:S, Se, Te ve Sb) malzemelerinin fonon taşınım özellikleri yoğunluk fonksiyoneli kuramı ve doğrusallaştırılmış Boltzmann taşınım denkleminin çözülmesiyle kuramsal olarak incelenmiştir. Denge örgü sabitleri ve konumsal parametreler, atomların üzerindeki kuvvetler gerekli sınırlar altına düşürülecek şekilde geometrik optimizasyon ile elde edildi. Daha sonra yoğunluk fonksiyoneli tedirginme kuramı ile Born etkin yükleri, dielektrik sabitleri, ikinci derece kuvvet sabitleri, fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunlukları hesaplandı. Üçüncü derece kuvvet sabitleri ise sonlu-küçük farklar yönteminde süper hücreler kullanılarak elde edildi. Daha sonra doğrusallaştırılmış Boltzmann taşınım denklemi çözülerek örgü termal iletkenlik, mod Grüneisen parametreleri, anharmonik saçılma oranları gibi özellikler hesaplanmıştır.

Malzemelerin fonon dağılım eğrileri incelendiğinde akustik modlar ile düşük frekanslı optik modların hibritleştiği görülmüştür. Ayrıca boyuna akustik mod dalları ile optik mod dallarının keşim kaçınması davranışına girdiği saptanmıştır. Örgü termal iletkenliklerinde S, Se, Te ve Sb atomun kütleleri ile ters orantılı olarak bir sıralanma gözlenmiştir. Termal iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı tipik $\sim 1/T$ davranışına uymaktadır. Mod Grüneisen parametreleri 0.2-2.5 aralığında olup, bu malzemelerde anharmonik etkilerin çok da güçlü olmadığına işaret etmektedir.

Anharmonik saçılma oranları tüm malzemelerde yaklaşık olarak aynı değerlerdedir. FeS_2 malzemesinin diğerlerine göre çok daha yüksek termal iletkenliği, bu malzemenin yüksek grup hızına sahip olması sebebiyledir. Literatürde termal iletkenliği düşüren bir unsur olarak ifade edilen keşim sakınmasının bizim malzemelerde çok etkili olmadığı görülmüştür.

Akustik modlarla karışmış düşük frekanslı optik modların örgü termal iletkenliğe katkısı toplam termal iletkenliğin $FeTe_2$ için %20'sine, diğer malzemeler için ise yaklaşık %

30-36'ına karşılık geldiğini bulduk. Termoelektrik performans açısından bu katkının düşürülmesi için yapıları kusur eklenmesi gerekmektedir.

Tanecik boyutlarının küçültülmesi, sınır saçılmalarını arttıracığından termal iletkenliği düşüren önemli bir etmendir. Yapmış olduğumuz hesaplarda ortalama serbest yollara bağlı kümülatif termal iletkenliği incelediğimizde, 20 nm ve daha küçük ortalama serbest yola sahip fononların katkısı tüm katkıya göre FeSe₂, FeTe₂ ve FeSb₂'de % 18-20 civarındadır. Bu oran FeS₂'de ise sadece %3 olarak bulunmuştur. Ortalama serbest yola bağlı bulduğumuz bu sonuçlar deneylerle tam olarak uyuşmaktadır.

Çalıştığımız FeX₂ malzemelerinin termoelektrik performansının yükseltilmesi açısından termal taşınım özelliklerinde ilgili önemli iyileştirmeler gerektiğini söyleyebiliriz. Optik modların termal iletkenliğe katkısı oldukça yüksektir. Bu katkısını yok edilmesi ya da önemli derecede azaltılması için kusurların eklenmesi ve/veya tanecik yapılarının 20 nm veya daha düşük seviyelerde olması gerekmektedir.

8. KAYNAKLAR

- Ashcroft, N. W. and Mermin N., D. (1976). *Solid State Physics (Saunders College Publishing,)*.
- Baroni, S., de Gironcoli, S., Dal Corso, A., and Giannozzi, P. (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73(2):515–562.
- Bastola, E., Bhandari, K. P., Matthews, A. J., Shrestha, N., and Ellingson, R. J. (2016). Elemental anion thermal injection synthesis of nanocrystalline marcasite iron dichalcogenide FeSe₂ and FeTe₂. *RSC Adv.*, 6(74):69708–69714.
- Bentien, A., Johnsen, S., Madsen, G. K. H., Iversen, B. B., and Steglich, F. (2007). Colossal Seebeck coefficient in strongly correlated semiconductor FeSb₂. *Epl*, 80(1):17008.
- Born, M. and Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.*, 389(20):457–484.
- Brahmia, M., Bennecer, B., and Hamidani, A. (2013). Electronic and optical properties of the orthorhombic compounds FeX₂ (X = P, As and Sb). *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 178(18):1249–1256.
- Broido, D. A., Ward, A., and Mingo, N. (2005). Lattice thermal conductivity of silicon from empirical interatomic potentials. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 72(1):014308.
- Chattopadhyay, T. and von Schnering, H. G. (1985). High pressure X-ray diffraction study on p-FeS₂, m-FeS₂ and MnS₂ to 340 kbar: A possible high spin-low spin transition in MnS₂. *J. Phys. Chem. Solids*, 46(1):113–116.

- Cornett, J., Chen, B., Haidar, S., Berney, H., McGuinness, P., Lane, B., Gao, Y., He, Y., Sun, N., Dunham, M., Asheghi, M., Goodson, K., Yuan, Y., and Najafi, K. (2017). Fabrication and Characterization of Bi₂Te₃-Based Chip-Scale Thermoelectric Energy Harvesting Devices. *J. Electron. Mater.*, 46(5):2844–2846.
- Debye, P. J. W., Nernst, W., Smoluchowski, M., Sommerfeld, A., and Lorentz, H. A. (1914). *Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität*, volume 6. BG Teubner.
- Diakhate, M. S., Hermann, R. P., Möchel, A., Sergueev, I., Søndergaard, M., Christensen, M., and Verstraete, M. J. (2011). Thermodynamic, thermoelectric, and magnetic properties of FeSb 2 : A combined first-principles and experimental study. *Phys. Rev. B*, 84(12):125210.
- Ding, L., Akbarzadeh, A., and Date, A. (2016). Electric power generation via plate type power generation unit from solar pond using thermoelectric cells. *Appl. Energy*, 183:61–76.
- D.M., R. and C.M., B. (1983). *Modern Thermoelectrics*. Holt Technology.
- Ewald, P. P. (1921). Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann. Phys.*, 369(3):253–287.
- Fabian, J. and Allen, P. B. (1997). Thermal expansion and Grüneisen parameters of amorphous silicon: A realistic model calculation. *Phys. Rev. Lett.*, 79(10):1885–1888.
- Ghosh, A. and Thangavel, R. (2017). Electronic structure and optical properties of iron based chalcogenide FeX₂ (X = S, Se, Te) for photovoltaic applications: a first principle study. *Indian J. Phys.*, 91(11):1339–1344.
- González-Romero, R. L., Antonelli, A., Chaves, A. S., and Meléndez, J. J. (2017). Ultralow and Anisotropic Thermal Conductivity in Semiconductor As₂Se₃. (3):2–7.
- Gonze, X. (1997). Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 55(16):10355–10368.

- Gross, E. K. U. and Dreizler, R. M. (2013). *Density functional theory*, volume 337. Springer Science & Business Media.
- Gudelli, V. K., Kanchana, V., Appalakondaiah, S., Vaitheeswaran, G., and Valsakumar, M. C. (2013). Phase Stability and Thermoelectric Properties of the Mineral FeS₂: An Ab Initio Study. *J. Phys. Chem. C*, 117(41):21120–21131.
- Gudelli, V. K., Kanchana, V., Vaitheeswaran, G., Valsakumar, M. C., and Mahanti, S. D. (2014). Thermoelectric properties of marcasite and pyrite FeX₂ (X = Se, Te): a first principle study. *RSC Adv.*, 4(19):9424.
- Guo, R., Wang, X., Kuang, Y., and Huang, B. (2015). First-principles study of anisotropic thermoelectric transport properties of IV-VI semiconductor compounds SnSe and SnS. *Phys. Rev. B*, 92(11):115202.
- Harada, T. (1998). Transport Properties of Iron Dichalcogenides FeX₂ (X=S, Se and Te). *J. Phys. Soc. Japan*, 67(4):1352–1358.
- He, X. and Luo, L.-S. (1997). Theory of the lattice Boltzmann method: From the Boltzmann equation to the lattice Boltzmann equation. *Phys. Rev. E*, 56(6):6811–6817.
- Hellmann, H. (1935). A New Approximation Method in the Problem of Many Electrons. *J. Chem. Phys.*, 3(1):61–61.
- Heremans, J. P. (2014). Thermoelectricity: The ugly duckling. *Nature*, 508(7496):327–328.
- Hohenberg, P.; Kohn, W. (1964). Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871.
- Holseth, H. and KJEKSHUS, A. (1968). Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure. II. On the Crystal Structures of the Binary Pnictides. *Acta Chem. Scand.*, 22:3284–3292.
- Hyland, M., Hunter, H., Liu, J., Veety, E., and Vashaee, D. (2016). Wearable thermoelectric generators for human body heat harvesting. *Appl. Energy*, 182:518–524.
- Joshi, G., Lee, H., Lan, Y., Wang, X., Zhu, G., Wang, D., Gould, R. W., Cuff, D. C., Tang, M. Y., Dresselhaus, M. S., Chen, G., and Ren, Z. (2008). Enhanced Thermoelectric

- Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys. *Nano Lett.*, 8(12):4670–4674.
- Kato, K., Okamoto, Y., Morimoto, J., and Miyakawa, T. (1997). The thermoelectric properties of FeS₂. *J. Mater. Sci. Lett.*, 6:914.
- Kishimoto, K., Kondo, K., and Koyanagi, T. (2006). Preparation and thermoelectric properties of sintered Fe_{1-x}Co_xTe₂ (0 ≤ x ≤ 0.4). *J. Appl. Phys.*, 100(9):093710.
- Kittel, C. (2004). *Introduction to Solid State Physics*. Wiley.
- Kjekshus, A., Rakke, T., Andresen, A. F., and Southern, J. T. (1974). Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure. IX. Structural Data for FeAs₂, FeSe₂, NiAs₂, NiSb₂, and CuSe₂. *Acta Chem. Scand.*, 28a:996–1000.
- Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138.
- Kresse, G. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59(3):1758–1775.
- Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54(16):11169–11186.
- Lazarević, N., Radonjić, M. M., Tanasković, D., Hu, R., Petrovic, C., and Popović, Z. V. (2012). Lattice dynamics of FeSb₂. *J. Phys. Condens. Matter*, 24(25):255402.
- Li, C. W., Hong, J., May, A. F., Bansal, D., Chi, S., Hong, T., Ehlers, G., and Delaire, O. (2015a). Orbital driven giant phonon anharmonicity in SnSe. *Nat. Phys.*, 11(12):1063–1069.
- Li, G., Zhang, B., Rao, J., Herranz Gonzalez, D., Blake, G. R., De Groot, R. A., and Palstra, T. T. M. (2015b). Effect of Vacancies on Magnetism, Electrical Transport, and Thermoelectric Performance of Marcasite FeSe_{2-Δ} (Δ = 0.05). *Chem. Mater.*, 27(24):8220–8229.
- Li, G., Zhao, X., and Ji, J. (2016a). Conceptual development of a novel photovoltaic-thermoelectric system and preliminary economic analysis. *Energy Convers. Manag.*, 126:935–943.

- Li, W., Carrete, J., Katcho, N. A., and Mingo, N. (2014). ShengBTE: A solver of the Boltzmann transport equation for phonons. *Comput. Phys. Commun.*, 185(6):1747–1758.
- Li, W., Carrete, J., Madsen, G. K. H., and Mingo, N. (2016b). Influence of the optical-acoustic phonon hybridization on phonon scattering and thermal conductivity. *Phys. Rev. B*, 93(20):205203.
- Liao, B., Lee, S., Esfarjani, K., and Chen, G. (2014). First-principles study of thermal transport in FeSb₂. *Phys. Rev. B*, 89(3):035108.
- Lutz, H. and Muller, B. (1991). Lattice vibration spectra. LXVIII. Single-crystal Raman spectra of marcasite-type iron chalcogenides and pnictides, FeX₂ (X=S, Se, Te; P, As, Sb). *Phys. Chem. Miner.*, 18(4):445–576.
- Lutz, H. D. and Wäschenbach, G. (1985). Infrared reflection spectra, directional dispersion of the phonon modes and dynamical effective charges of FeS₂-Marcasite. *Phys. Chem. Miner.*, 12(3):155–160.
- Miao, R., Huang, G., Fan, C., Bai, Z., Li, Y., Wang, L., Chen, L., Song, W., and Xu, Q. (2012). First-principles study on the lattice dynamics of FeSb₂. *Solid State Commun.*, 152(3):231–234.
- Pandey, T., Polanco, C. A., Lindsay, L., and Parker, D. S. (2017). Lattice thermal transport in La₃Cu₃X₄ compounds (X=P, As, Sb, Bi): Interplay of anharmonicity and scattering phase space. *Phys. Rev. B*, 95(22):224306.
- Pascual, A., Ares, J. R., Ferrer, I. J., and Sánchez, C. R. (2003). Thermoelectric figure of merit of M-sulphides (M=Fe, Co, Ni, Pd) thin films. *Int. Conf. Thermoelectr. ICT, Proc.*, 2003-Janua:376–379.
- Peierls, R. (1929). Zur kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Kristallen. *Ann. Phys.*, 395(8):1055–1101.
- Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868.

- Perdew, J. P. and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45(23):13244–13249.
- Petousis, I., Chen, W., Hautier, G., Graf, T., Schladt, T. D., Persson, K. A., and Prinz, F. B. (2016). Benchmarking density functional perturbation theory to enable high-throughput screening of materials for dielectric constant and refractive index. *Phys. Rev. B*, 93(11):1–8.
- Petrovic, C., Lee, Y., Vogt, T., Lazarov, N. D., Bud'ko, S. L., and Canfield, P. C. (2005). Kondo insulator description of spin state transition in FeSb₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 72(4):1–7.
- Schrödinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 28(6):1049–1070.
- Shao, H., Tan, X., Liu, G.-Q., Jiang, J., and Jiang, H. (2016). A first-principles study on the phonon transport in layered BiCuOSe. *Sci. Rep.*, 6(November 2015):21035.
- Snyder, G. J. and Toberer, E. S. (2008). Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.*, 7(2):105–114.
- Sourisseau, C., Cavagnat, R., and Fouassier, M. (1991). The Vibrational Properties and Valence Force Fields of FeS₂, RuS₂ Pyrites and FeS₂ Marcasite. *J. Phys. Chem. Solids*, 52(3):537–544.
- Sun, P., Oeschler, N., Johnsen, S., Iversen, B. B., and Steglich, F. (2010). Narrow band gap and enhanced thermoelectricity in FeSb₂. *Dalt. Trans.*, 39(4):1012–1019.
- Tadano, T. and Tsuneyuki, S. (2015). Self-consistent phonon calculations of lattice dynamical properties in cubic SrTiO₃ with first-principles anharmonic force constants. pages 1–11.
- Togo, A., Oba, F., and Tanaka, I. (2008). First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures. *Phys. Rev. B*, 78(13):134106.
- Togo, A. and Tanaka, I. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.*, 108:1–5.

- Tritt, T. M. (2001). *Semiconductors and Semimetals Volume 70*. Elsevier.
- Uhlig, C., Guenes, E., Schulze, A. S., Elm, M. T., Klar, P. J., and Schlecht, S. (2014). Nanoscale FeS₂ (Pyrite) as a sustainable thermoelectric material. *J. Electron. Mater.*, 43(6):2362–2370.
- Umehara, M., Takeda, Y., Azuma, H., and Motohiro, T. (2012). Laser Annealing to Form High-Temperature Phase of FeS₂. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51(2):02BP10.
- Wang, X. W., Lee, H., Lan, Y. C., Zhu, G. H., Joshi, G., Wang, D. Z., Yang, J., Muto, A. J., Tang, M. Y., Klatsky, J., Song, S., Dresselhaus, M. S., Chen, G., and Ren, Z. F. (2008). Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n -type silicon germanium bulk alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 93(19):21–24.
- Wu, X., Steinle-Neumann, G., Qin, S., Kanzaki, M., and Dubrovinsky, L. (2009). Pressure-induced phase transitions of AX₂ -type iron pnictides: an ab initio study. *J. Phys. Cond. Mat.*, 21(18):185403.
- Yamaguchi, G., Shimada, M., and Koizumi, M. (1976). Preparation and Crystal Structure of Fe(Sb_{1-x}Te_x)₂ and Co(Sb_{1-x}Te_x)₂ (0 ≤ x ≤ 1). *J. Solid State Chem.*, 19(1):63–65.
- Yang, J., Fan, Q., Ding, Y., and Cheng, X. (2018). Predicting thermoelectric performance of eco-friendly intermetallic compound p-type CaMgSi from first-principles investigation. *J. Alloys Compd.*, 752:85–92.
- Nature Dergisi (1879). The New Thermo-Electric Light Battery. *Nature*, 20(508):301–302.
- Yuan, B., Luan, W., and Tu, S.-t. (2012). One-step synthesis of cubic FeS₂ and flower-like FeSe₂ particles by a solvothermal reduction process. *Dalt. Trans.*, 41(3):772–776.
- Zhao, H., Pokharel, M., Zhu, G., Chen, S., Lukas, K., Jie, Q., Opeil, C., Chen, G., and Ren, Z. (2011). Dramatic thermal conductivity reduction by nanostructures for large increase in thermoelectric figure-of-merit of FeSb₂. *Appl. Phys. Lett.*, 99(16):163101.
- Zhao, L.-D., Tan, G., Hao, S., He, J., Pei, Y., Chi, H., Wang, H., Gong, S., Xu, H., Dravid, V. P., Uher, C., Snyder, G. J., Wolverton, C., and Kanatzidis, M. G. (2016). Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe. *Science (80-.)*, 351(6269):141–144.

Ziman, J. M. (1960). *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*. International series of monographs on physics. Clarendon Press, Oxford.

ÖZGEÇMİŞ

Selen Ceylan 1990 tarihinde Tekirdağ'da doğmuştur. İlkokul eğitimini Tekirdağ İlköğretim Okulu'nda, ortaokul eğitimini 50.Yıl Ortaokulu'nda ve lise eğitimini Tekirdağ Lisesi'nde tamamlamıştır. Üniversite lisans eğitimini Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde ve yüksek lisans eğitimini Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında tamamlamıştır.