



**BAZI DÖRTLÜ YARIM-HEUSLER MALZEMELERİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, TİTREŞİMSSEL VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL İLKELERDEN İNCELENMESİ**

Musa Rıza EROĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

2020

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI DÖRTLÜ YARIM-HEUSLER MALZEMELERİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, TİTREŞİMSSEL VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL İLKELERDEN İNCELENMESİ

Musa Rıza EROĞLU

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

TEKİRDAĞ-2020

Her hakkı saklıdır.



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde eksiksiz biçimde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Musa Rıza EROĞLU

Doç. Dr. Tanju GÜREL danışmanlığında, Musa Rıza EROĞLU tarafından hazırlanan “BAZI DÖRTLÜ YARIM-HEUSLER MALZEMELERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, TİTREŞİMSSEL VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELERDEN İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından 21.01.2020 tarihinde Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Dr. Öğr. Üyesi Barış ÖZKAPI İmza:

Üye: Prof. Dr. Serbüent YILDIRIM İmza:

Üye: Doç. Dr. Tanju GÜREL İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç. Dr. Bahar UYMAZ

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
BAZI DÖRTLÜ YARIM-HEUSLER MALZEMELERİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, TİTREŞİMSSEL VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL İLKELERDEN İNCELENMESİ

Musa Rıza EROĞLU

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

Yarım-Heusler malzemelerden 18 değerlik elektronuna sahip olanlar yarı-iletken davranış sergilemekte ve termoelektrik özellikleri bakımından yoğun olarak çalışılmaktadır. Üç farklı atomdan oluşan 18-elektrona sahip yarım-Heusler malzemelere benzer dört farklı atomdan oluşan ve yine aynı değerlik elektron sayısına sahip dörtlü yarım-Heusler olarak adlandırılan bileşikler de düşük termal iletkenlik gösterdikleri için umut vaat etmektedirler. Bu çalışmada üçlü yarım-Heusler TiCoSb ve ScNiSb ve dörtlü yarım-Heusler, $Ti_2FeNiSb_2$ ve $MgTiNi_2Sb_2$ malzemelerinin yapısal, elektronik, titreşimsel ve termoelektrik özellikleri temel ilkelerle hesaplandı. Hesaplamalar yoğunluk fonksiyonel kuramı (YFK) ile ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) kullanılarak gerçekleştirildi. Geometrik optimizasyon yapılarak denge örgü parametreleri elde edilmiştir. Hacim modülü, hacim modülünün basınç bağımlılığı, elektronik bant yapıları, toplam ve kısmi elektronik durum yoğunlukları ve titreşimsel özellikler hesaplanmış, sonuçlar mevcut deney ve diğer hesaplamalar ile karşılaştırılmıştır. Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik, elektronik termal iletkenlik gibi termoelektrik özellikler yarı-klasik Boltzmann taşınım kuramı çerçevesinde ve sabit gevşeme zamanı yaklaşımı ile hesaplanmıştır. Mevcut deneysel ve kuramsal çalışmalarla elde edilmiş örgü termal iletkenlik ve tahmini bir sabit gevşeme zamanı kullanılarak ZT değerleri öngörülmüştür. TiCoSb malzemesindeki Co atomu yerine Fe ve Ni atomlarının konulması ile oluşturulan $Ti_2FeNiSb_2$ malzemesinin p-tipi ZT değeri (0,58) 800K'de TiCoSb'ye göre (0,94) %40 daha düşük olduğu bulunmuştur. Ancak ScNiSb malzemesinde Sc atomu yerine Mg ve Ti atomlarının konulmasının ise $MgTiNi_2Sb_2$ 'nin ZT değerinde (0,8) ScNiSb'ninkine (0,42) göre iki kat artış sağladığı gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: dörtlü yarım-heusler malzemeler, termoelektrik özellikler, yoğunluk fonksiyonel kuramı, yarı-klasik Boltzmann taşınım denklemi

2020, 55 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

FIRST-PRINCIPLES INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC, VIBRATIONAL, AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF SOME QUATERNARY HALF-HEUSLER MATERIALS

Musa Rıza EROĞLU

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Tanju GÜREL

Half-Heusler materials having 18 valence electrons exhibit semiconductor behavior and are intensively studied because of their thermoelectric properties. Quaternary half-Heusler materials with four different atoms are also have 18 valence electrons similar to the ternary half-Heusler materials and are promising due to their low thermal conductivities. In this study, structural, electronic, vibrational and thermoelectric properties of ternary half-Heusler TiCoSb and ScNiSb and quaternary half-Heusler $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{MgTiNi}_2\text{Sb}_2$ materials are calculated from first principles. Calculations are carried out using density functional theory (DFT) within generalized gradient approximation (GGA). Equilibrium lattice parameters are obtained by geometrical optimization. Bulk modulus, pressure dependence of bulk modulus, electronic band structures, total and partial electronic density of states and vibrational properties are calculated and results are compared with available experiments and other calculations. Thermoelectric properties such as Seebeck coefficient, electrical conductivity, and electronic thermal conductivity are calculated within the framework of the semi-classical Boltzmann transport theory and with relaxation time approximation. ZT values are predicted with the help of lattice thermal conductivity and a guessed constant relaxation time coefficient results obtained by available experimental and theoretical studies. The p-type ZT value (0.58) of $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ material which is created by substituting the Co atom in the TiCoSb material with the Fe and Ni atoms was found to be 40% lower than TiCoSb value (0.94) at 800K. However, it has been shown that the substitution of Mg and Ti atoms instead of Sc atoms in ScNiSb material provides a two-fold increase in $\text{MgTiNi}_2\text{Sb}_2$ compared to that of ScNiSb (0,42).

Keywords: quaternary double half-heusler materials, thermoelectric properties, density functional theory, semi-classic Boltzmann transport equation

2020, 55 pages

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGE DİZİNİ	v
ŞEKİL DİZİNİ	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR	vii
TEŞEKKÜR	viii
1. GİRİŞ	1
2. TERMOELEKTRİK ETKİ	5
2.1 Seebeck Etkisi	5
2.2 Peltier Etkisi	6
2.3 Thomson Etkisi	7
2.4 Termoelektrik Fayda	8
3. KURAMSAL ALTYAPI	10
3.1 Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı(YFK).....	10
3.1.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri.....	10
3.1.2 Kohn-Sham Denklemleri.....	13
3.1.3 Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi (YYY/GGY).....	14
3.1.3.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY).....	14
3.1.3.2 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GY).....	14
3.1.4 Düzlem Dalga.....	15
3.1.5 Sanal Potansiyel	15
3.2 Yarı-klasik Boltzmann Taşınım Denklemi Hesaplaması.....	17
4. LİTERATÜR ÖZETİ	19
5. HESAPLAMA AYRINTILARI	22
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
6.1 Kristal Yapı	23
6.2 Örgü parametreleri ve Hacim Modülü	26
6.3 Dinamik stabilite ve fonon özellikleri.....	29
6.4 Elektronik bant yapısı ve toplam ve kısmi durum yoğunlukları	31
6.5 Termoelektrik özellikler	34
6.5.1 Seebeck katsayısı.....	34
6.5.2 Elektriksel iletkenlik.....	35
6.5.3 Güç faktörü.....	36
6.5.4 Elektronik termal iletkenlik.....	38
6.5.5 ZT öngörülleri	38

7. SONUÇ	41
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ	47



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1: Yüzey Merkezli Kübik Yapının Birim Hücre Vektörleri (a örgü sabitidir.)	23
Çizelge 6.2: Üçlü yarım-Heusler yapı için indirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri	24
Çizelge 6.3: Tetragonal Yapının Birim Hücre Vektörleri (a ve c örgü sabitidir.)	26
Çizelge 6.4: $Ti_2FeNiSb_2$ için indirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri. u ve v iç parametrelerdir.	26
Çizelge 6.5: $MgTiNi_2Sb_2$ için indirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri. u iç parametrelerdir.	26
Çizelge 6.6: Denge örgü parametreleri hacim modülü (B_0) ve hacim modülünün basınca bağlı türevi B'	27
Çizelge 6.7: Bağ uzunlukları (Å)	28
Çizelge 6.8: Çalışılan malzemelerin p-tipi ve n-tipi için 500K ve 800K'de öngörülen maksimum ZT değerleri ve bu değerlere karşılık gelen taşıyıcı konsantrasyon değerleri	39

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Heusler alaşımlarını oluşturan elementlerin temel kompozisyonları	3
Şekil 2.1 : Seebeck tarafından kullanılan düzeneğin temsili gösterimi.....	5
Şekil 2.2 : Seebeck etkisinin şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.3 : Peltier etkisinin şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.4 : Thomson etkisinin şematik gösterimi.....	8
Şekil 3.1 : Sanal potansiyel - Coulomb potansiyel dalga fonksiyonları karşılaştırılması.....	16
Şekil 6.1 : Üçlü yarım-Heusler malzemelerin TiCoSb örneğinde ilkel hücrenin şematik gösterimi.	23
Şekil 6.2 : Üçlü yarım-Heusler malzemelerin TiCoSb örneğinde geleneksel hücrenin şematik gösterimi.	24
Şekil 6.3 : $Ti_2FeNiSb_2$ 'nin ilkel hücrenin şematik gösterimi.....	25
Şekil 6.4 : Hacim modülü için toplam enerjiye karşı hacim grafiği.....	29
Şekil 6.5 : Fonon dağılım eğrileri	30
Şekil 6.6 : Fonon durum yoğunlukları	31
Şekil 6.7 : Elektronik bant yapıları	32
Şekil 6.8 : Elektronik toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	33
Şekil 6.9 : p ve n tipi katkılama için farklı sıcaklıklardaki Seebeck katsayısı	34
Şekil 6.10 : p ve n tipi katkılama için farklı sıcaklıklardaki elektriksel iletkenlikler.	35
Şekil 6.11 : p ve n tipi katkılama için farklı sıcaklıklardaki güç faktörü.	36
Şekil 6.12 : p ve n tipi katkılama için farklı sıcaklıklardaki elektronik termal iletkenliği.	37
Şekil 6.13 : p ve n tipi katkılama için farklı sıcaklıklardaki ZT değerleri.	38

SİMGELER ve KISALTMALAR

S	: Seebeck Katsayısı
κ	: Termal İletkenlik
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
σ	: Elektriksel İletkenlik
ZT	: Liyakat Figuru
κ_e	: Elektronik Termal İletkenlik
κ_l	: Örgü Termal İletkenlik
ΔT	: Sıcaklık Farkı
ρ	: Elektriksel Direnç
L_0	: Lorenz Katsayısı
B	: Hacim Modülü
B'	: Hacim Modülünün Basınç Türevi
H_e	: Elektronik Hamiltonyen
E_0	: Taban Durum Enerjisi
Ψ	: Taban Durum Dalga Fonksiyonu
E_{xc}	: Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi
V_0	: Denge Hacmi
E_0	: Hacimdeki Toplam Enerji
YFK	: Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
PBE	: Perdew-Burke ve Ernzerhof
PP	: Sanal Potansiyel
YYY	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGY	: Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı
HKT	: Hohenberg-Kohn Teoremi
DY	: Durum Yoğunluğu
K-S	: Kohn-Sham
XRD	: X-Ray Diffraction(X-Işını kırınımı)
VASP	: Vienna Ab initio Simulation Package
DTK	: Değiş-Tokuş korelasyon
TE	: Termoelektrik
PF	: Güç Faktörü
DTK	: Değiş-Tokuş Korelasyon

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimine beni teşvik eden ve tüm bu eğitim sürecinde-özellikle tez aşamasında- her türlü katkısını esirgemeyen tez danışmanım Doç. Dr. Tanju GÜREL'e, gerek tez konumla ilgili gerekse kendi mesleki gelişimimle ilgili sorularına zaman ayırarak yardımcı olan Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM'a ve derslerdeki katkılarından dolayı Doç. Dr. Özlem KOCAHAN YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana destek olan ve çalışma yoğunluğumdan dolayı zaman zaman ihmal ettiğim sevgili eşim Gülşen'e ve güzel kızlarım Nehir ve Nil'e çok teşekkür ederim.

Ocak 2020

Musa Rıza EROĞLU
Fizik Öğretmeni

1. GİRİŞ

18. yüzyılın başlarında sanayi devriminin miladı sayılan buhar makinesinin icadıyla başlayan enerji ihtiyacı ve kullanımı, endüstriyel ve teknolojik gelişmelerle birlikte dünya nüfusundaki artışa paralel olarak sürekli artmaktadır.

2011 yılı verilerine göre dünyada birincil enerji kullanım miktarı 12274.6 Mtep (milyon ton eşdeğer petrol) olarak gerçekleşmiştir. Birincil enerji kullanımında en büyük paya sahip olan kaynakların sırasıyla; petrol (%33.1), kömür (%30.3) ve doğal gaz (%23.7) dir. Kalan (%12,9) diğer yenilenebilir enerji kaynakları olarak bahsedilen; rüzgar, güneş, biyoyakıt ve jeotermal enerji kaynaklarıdır [1].

Görüldüğü üzere kullanılan enerji kaynaklarının büyük bölümü fosil yakıtlar olup, bunun sonucu olarak ortaya çıkacak küresel iklim değişikliğinin tetiklediği pek çok sorun ortaya çıkmaktadır. Artan nüfus ve ekonomik büyümeye rağmen küresel enerji talebindeki büyümenin 2040'a kadar %25 civarında kalmasının beklenmesi ağırlıklı enerji verimliliğindeki başarıların bir sonucu olacaktır. Enerji verimliliği kazanımlarının var olmadığı bir senaryoda dünya enerji talebi 2040'a kadar kendini ikiye katlayacaktır .

Tükenen petrol rezervleri ve kullanılan bu kaynakların dünyaya olumsuz etkileri alternatif enerji kaynaklarına yönelmeyi mecbur kılmıştır. Ayrıca enerjinin verimli kullanılmasının önündeki en büyük engel olan mekanik enerjinin ısı enerjisine dönüşerek kullanım dışı kalması, enerji üretiminin yanısıra atık ısının da sisteme kazandırılması yolundaki çalışmalar önem kazanmıştır. Otomobillerde kullanılan yakıtın sadece %'30'unun hareket enerjisine dönüşmesi enerji verimliliğinin anlaşılması için çarpıcı bir örnek olacaktır [2].

Termoelektrik, sıvı ve katı maddelerde ısı ile elektrik enerjisinin birbirine dönüşümünü inceleyen bilim dalıdır ve yukarıdaki sebeplerden dolayı son yıllarda bu alana duyulan ilgi artmıştır. Isı enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren araçlar termoelektrik jeneratör olarak adlandırılır ve bunların çalışma ilkesi 1821 yılında keşfedilen Seebeck etkisine dayanmaktadır.

Çalışma ilkeleri gerek Seebeck etkisine dayanan termoelektrik jeneratörler, gerekse peltier etkisine dayanan termoelektrik soğutucular günümüz teknolojisinde önemli bir yere sahiptir [3]. Ancak bu termoelektrik cihazların en büyük dezavantajı verimlerinin düşük olmasıdır.

Termoelektrik malzemelerinin verimi direncine, cinsine, uçları arasındaki sıcaklık farkına, malzemedeki katkı oranlarına gibi pek çok etmene bağlıdır. Verimin yüksek olması için kullanılan malzemenin; termal iletkenliğinin ve özdirencinin düşük, Seebeck katsayısının ise yüksek olması gerekir. Bu parametreler termoelektrik malzemenin performans faktörü olarak tanımlanır, Z ile gösterilir ve birimi K^{-1} 'dir: [4]

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}. \quad (1.1)$$

Bu faktör sıcaklıkla çarpılıp birimsiz bir büyüklük olan ZT haline getirilmiştir: [5]

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T. \quad (1.2)$$

Z: Performans faktörü. Birimi K^{-1} 'dir

T: Mutlak sıcaklık. Birimi K'dir.

S: Seebeck katsayısıdır. Birimi V/K 'dir.

σ : Elektriksel iletkenlik. Birimi $1/(\Omega.m)$ 'dir.

κ : Termal iletkenlik. Birimi W/(m.K) 'dir

$S^2 \sigma$: Güç Çarpanı

Termoelektrik etki yöntemiyle üretilecek cihazların daha verimli olabilmesi ve diğer enerji türlerini kullanarak iş yapan ya da enerji üreten cihazların yerine tercih edilebilmesi için ZT değerinin 3 civarında olması gerekmektedir [6]. Bundan dolayı araştırmacılar ZT değeri yüksek termoelektrik malzeme arayışı içine girmişlerdir.

ATOM NUMARASI		SEMBOL		ELEKTRONEGATİFLİK																									
1	H	29	Cu	X ₂ YZ	Tam Heusler																								
3	Li			XYZ	Yarı Heusler																								
4	Be																												
11	Na																												
12	Mg																												
13	Al																												
14	Si																												
15	P																												
16	S																												
17	Cl																												
18	Ar																												
19	K																												
20	Ca																												
21	Sc																												
22	Ti																												
23	V																												
24	Cr																												
25	Mn																												
26	Fe																												
27	Co																												
28	Ni																												
29	Cu																												
30	Zn																												
31	Ga																												
32	Ge																												
33	As																												
34	Se																												
35	Br																												
36	Kr																												
37	Rb																												
38	Sr																												
39	Y																												
40	Zr																												
41	Nb																												
42	Mo																												
43	Tc																												
44	Ru																												
45	Rh																												
46	Pd																												
47	Ag																												
48	Cd																												
49	In																												
50	Sn																												
51	Sb																												
52	Te																												
53	I																												
54	Xe																												
55	Cs																												
56	Ba																												
57-71	LANTHANİDE																												
72	Hf																												
73	Ta																												
74	W																												
75	Re																												
76	Os																												
77	Ir																												
78	Pt																												
79	Au																												
80	Hg																												
81	Tl																												
82	Pb																												
83	Bi																												
84	Po																												
85	At																												
86	Rn																												
87	Fr																												
88	Ra																												
89-103	ACTİNİDE																												
57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr

Şekil 1.1 : Heusler alaşımlarını oluşturan elementlerin temel kompozisyonları

Seebeck'in keşfinden bu yana, birçok malzemenin termoelektrik etki yöntemiyle enerji üretilmesi için faydalı olduğu düşünülmektedir. İlk termoelektrik jeneratörler, diğerlerinin yanı sıra, antimon, bizmut, bakır, demir, kurşun, çinko gibi iletken ve yarı iletken alaşımlara dayanıyordu. 20. yüzyılda, seramikler, kompozitler v.b. birçok termoelektrik malzeme geliştirilmiştir. Bununla birlikte, güncellenmiş yarı iletkenler, termoelektrik etkilerin üretimi için temel termoelektrik malzeme olmaya devam etmektedir [7]. Heusler grubu malzemeler de bunlardan biridir.

Friedrich Heusler 1903 yılında yeni bir malzeme sınıfı keşfetti. Hiçbiri manyetik olmayan bakır, manganez ve alüminyumdan örnekler sentezledi. İki parça bakır, bir parça manganez ve alüminyum alaşımının güçlü ferromanyetik özelliklere sahip olduğunu fark etti [8]. Başlangıçta zamanın fizik bilgisi ile anlaşılamayan bu durum daha fazla araştırma yapıldığında, bu özel alaşımın şimdiye kadar bilinmeyen bir kristal yapı oluşturduğu keşfedildi. Bu yapı keşif onuruna Heusler yapısı olarak adlandırıldı. Günümüzde, Yarım-Heusler (YH) ve Tam-Heusler (TH) dahil olmak üzere Heusler yapısına sahip çok sayıda malzeme bilinmektedir.

Tam-Heusler alaşımlar X_2YZ şeklinde formülüne edilip $L2_1$ yapısında kristalleşirken, yarım-Heusler alaşımlar ise XYZ şeklinde gösterilip $C1_b$ yapısıyla kristalleşirler. X ve Y, geçiş veya nadir toprak elementleri olup Z bir ana grup elementidir [9]. Heusler alaşımlarını oluşturan elementlerin temel kompozisyonları Şekil 1.1'de gösterilmiştir.

Her ne kadar Groot ve arkadaşları tarafından 1983 yılında NiMnSb yarım-Heusler alaşımının yarı-metalik ferromanyetizma özelliği göstermesinin keşfi çok ilgi çekmiş olsada, çok çeşitli manyetik olaylarının varlığı nedeniyle tam-Heusler alaşımlar üzerinde daha fazla çalışılmıştır [10]. NiMnSb yarım-Heusler alaşımının yarı-metalik ferromanyetizma özelliği göstermesinin yanı sıra Ni₂MnGa tam-Heusler alaşımının da manyetik şekil hafıza etkisi[11] özelliğini göstermesi Heusler grubu alaşımları termoelektrik malzeme arayışı çalışmalarında önemli alaşımlar arasına sokmuştur. Bu özelliklerinin yanı sıra manyetokalorik ve spintronik özellikleri Heusler alaşım grubunun gösterdiği ilginç özellikler arasındadır ve bu özelliklerinden dolayı pek çok termoelektrik sistemde kullanılmaktadır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda XYZ şeklinde üçlü yapıdaki yarım-Heusler malzemelere göre daha düşük termal iletkenliğe sahip[12] $X'X''Y_2Z_2$, $X_2Y'Y''Z_2$ ve $X_2Y_2Z'Z''$ biçiminde formülize edilen çift yarım-Heusler malzemeler sentezlenerek dikkat çekmeye başlamıştır [12]–[15].

Biz de tez çalışmamızda; 18 değerlik elektronuna sahip TiCoSb ve ScNiSb üçlü yarım-Heusler malzemeler ve onların temelinde yine aynı sayıda değerlik elektronu içeren Ti₂FeNiSb₂ ve MgTiNi₂Sb₂ dördü çift(double) yarım-Heusler bileşiklerinin yapısal, elektronik, titreşimsel ve termoelektrik özelliklerini temel ilkeler yöntemiyle inceleyerek, ulaştığımız bulguları literatürde ortaya konmuş olan diğer deney ve hesaplama sonuçlarıyla beraber ele alarak termoelektrik performansını araştırdık.

Tezin devamı şu şekilde organize edilmiştir. Bölüm 2 termoelektrik etki hakkında genel bilgi içermektedir. Bölüm 3 ise yoğunluk fonksiyonel kuramının temelleri ve termoelektrik katsayılarının hesaplanması ile ilgilidir. Çift yarım-Heusler malzemeler ile ilgili literatürdeki çalışmalar Bölüm 4'te özetlenmiştir. Hesaplamalarda kullanılan yöntemlerde kullanılan parametreler Bölüm 5'te verilmiştir. Bölüm 6 çalışmış olduğumuz malzemeler ile ilgili sonuçları içermektedir ve diğer hesap ve deneyler ile karşılaştırılarak elde edilen bulgular tartışılmıştır. Bölüm 7 ise tezin sonuçlarını içermektedir.

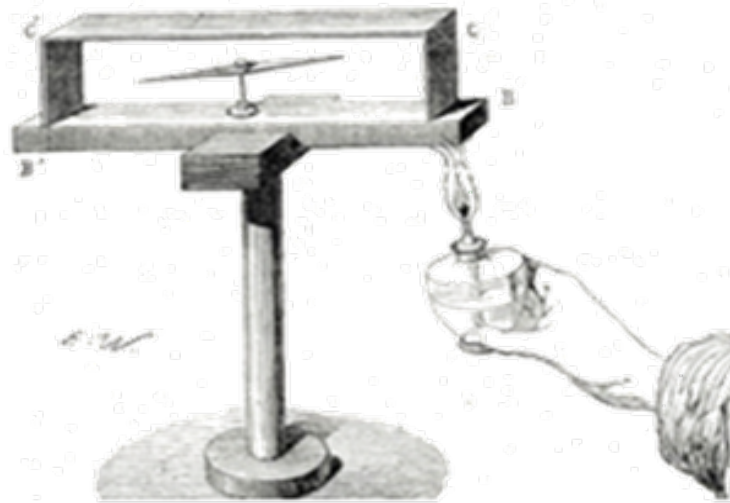
2. TERMOELEKTRİK ETKİ

Termoelektrik etki, ya sıcaklık farkının elektrik potansiyeli oluşturmaya ya da elektrik potansiyelinin sıcaklık farkına neden olmasıdır. Termoelektrik etki 1821 yılında saygın Alman fizikçi Johann Seebeck tarafından ilk kez gözlemlenmiştir. Seebeck, farklı iki metal plakayı uçları birbirine temas edecek şekilde birleştirerek kurduğu düzeneği bir uçtan ısıttığında devre yanındaki pusula ibresinin saptığını gözlemlemiştir. Başlangıçta bu sapmanın yerin manyetik alanından kaynaklandığını düşünse de daha sonra asıl sebebin elektrik akımının manyetik etkisinden kaynaklandığını keşfetmiştir. Böylece ısı transfer sonucu elektrik akımı oluşmuş, bu akımda yarattığı manyetik etki sonucu pusulayı saptırmıştır.

Termoelektrikte, üç ayrı bilim insanı tarafından keşfedilen üç farklı etki vardır. Bunlar sırayla; Seebeck, Peltier ve Thomson etkileridir.

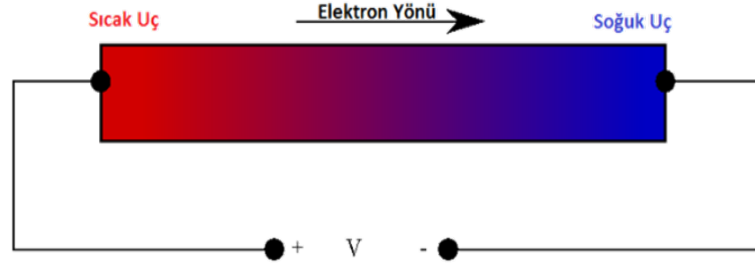
2.1 Seebeck Etkisi

Seebeck etkisi, iki farklı elektrik iletken veya yarı-iletken arasındaki sıcaklık farkının, iki madde arasında potansiyel fark ürettiği bir olgudur. Seebeck tarafından kullanılan düzeneğin temsili gösterimi Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Isı, iki iletken



Şekil 2.1 : Seebeck tarafından kullanılan düzeneğin temsili gösterimi

veya yarı-iletkenen birine uygulandığında, ısıtılmış elektronlar kinetik enerjileri arttığı için soğuk olana doğru akar. Eğer bu iletken ya da yarı iletken çift bir elektrik devresine bağlıysa, doğru akım (DC) bu devreden geçer [16]. Seebeck etkisinin şematik gösterimi Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Seebeck etkisinin şematik gösterimi

Seebeck etkisinin ürettiği potansiyel farklar küçüktür, metallerin birleşme noktalarının kelvin cinsinden sıcaklık farkına bağlı olarak sıcaklık farkı başına sadece birkaç mikrovolt kadardır. Sıcaklık farkı yeterince büyükse, bazı Seebeck etkisi cihazları birkaç milivolt üretebilir. Dolayısıyla oluşan bu potansiyel farkı;

$$V = (S_2 - S_1)(T_2 - T_1) \quad (2.1)$$

şeklinde yazabilir. Yani oluşan potansiyel fark, birleşme noktalarının sıcaklık farkı ile ısıl güçlerin farkının çarpımına bağlıdır.

Benzer şekilde;

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.2)$$

yazılabilir. Burada

S: Seebeck katsayısı veya termo güç ($V/^\circ C$)

ΔV : Devreden ölçülen gerilim (volt)

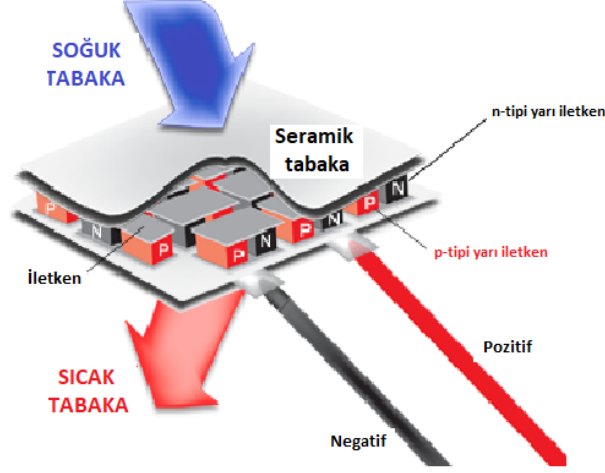
ΔT : Yarıiletken malzemelerin yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkı ($^\circ C$)

şeklindedir.

2.2 Peltier Etkisi

1834 yılında Fransız fizikçi Jean Charles Athanase Peltier tarafından keşfedilen ve onun adıyla anılan bu etki, esasen Seebeck etkisinin tersi şeklindedir, -ancak bu

ilişkiyi daha sonra Thomson ortaya çıkaracaktır- yani uçları birleştirilmiş iki metale potansiyel fark uygulandığında metallerin bir ucundan ısı emilirken diğer ucundan ısı yayılacaktır. Hangi ucun ısınacağı ise tamamen akımın yönüne bağlıdır. Akımın girdiği uç soğuk, çıktığı uç ise sıcak olacaktır [17]. Peltier etkisinin şematik gösterimi Şekil 2.3'te göstermiştir.



Şekil 2.3 : Peltier etkisinin şematik gösterimi

Peltier etkisiyle açığa çıkan ısı miktarı, metal çiftine uygulanan akım ile doğru orantılıdır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$Q_p = \pi I \quad (2.3)$$

π : Peltier sabiti (V)

Q_p : Birim zamanda transfer edilen ısı miktarı (W)

I: Devre üzerinden geçen doğru akım (A).

2.3 Thomson Etkisi

William Thomson (Lord Kelvin) 1851 yılında, Seebeck ve Peltier etkilerinin birbirinin tersi olduğunu yani termoelektrik etkinin çift yönlü olduğunu kanıtlamıştır. Yine adıyla anılacak olan üçüncü termoelektrik etkiyi de ortaya koymuştur. Thomson etkisi, elektrik akımı, uzunluğu boyunca sıcaklık farkına sahip olan tek bir malzemedan oluşan bir devreden geçtiğinde ısının oluşumu veya soğurulması olayıdır. Yani farklı



Şekil 2.4 : Thomson etkisinin şematik gösterimi

sıcaklıkta uçlara sahip bir metalden yük geçişi sağlandığında bu metal ya ısı yayar ya da ısı soğurur. Thomson etkisinin şematik gösterimi Şekil 2.4'te gösterilmiştir.

Aşağıdaki bağıntıdan da anlaşılacağı gibi Thomson etkisi akımın yönüne T_1 ve T_2 uçlarının sıcaklıklarına ve metalin cinsine göre değişir.

$$Q_T = \mu \Delta T I \quad (2.4)$$

Q_T : Thomson ısısı (W)

ΔT = iletkenin uçları arasındaki sıcaklık farkı ($V^\circ C$)

I: iletken üzerinden geçen akım şiddeti (A)

μ : Thomson katsayısı ($V^\circ C$).

2.4 Termoelektrik Fayda

Bir malzemenin termoelektrik performansını etkileyen pek çok etmen bulunmaktadır. Bu etmenleri; başta kullanılan malzemenin cinsi olmak üzere, malzemeyi oluşturan bileşenler, malzemenin direnci ve boyutları v.b. sıralayabiliriz. Termoelektrik malzemelerin verimliliği temelleri 1911 yılında Altenkirch tarafından atılan bir denklemin sonucu olan boyutsuz büyüklük ZT ile ifade edilir.

ZT bir malzemenin termoelektrik performansı ifade eder ve aşağıdaki bağıntıyla tanımlanır: [5]

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (2.5)$$

Z: Performans faktörü. Birimi K^{-1} 'dir.

T: Mutlak sıcaklık. Birimi K'dir.

S : Seebeck katsayısıdır. Birimi V/K 'dir

σ : Elektriksel iletkenlik. Birimi $1/(\Omega.m)$ 'dir.

κ : Termal iletkenlik. Birimi W/(m.K) 'dir.

$S^2\sigma$: Güç Çarpanı.

Termoelektrik etki yöntemiyle üretilecek cihazların daha verimli olabilmesi ve diğer enerji türleriyle üretilen cihazlar yerine tercih edilebilmesi için ZT değerinin 3 civarında olması gerekmektedir [6]. Bundan dolayı araştırmacılar ZT değeri yüksek termoelektrik malzeme arayışı içine girmişlerdir.



3. KURAMSAL ALTYAPI

3.1 Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı(YFK)

Kuantum mekanik dalga fonksiyonu prensipte belirli bir sistem hakkında tüm bilgileri içerir. Basit bir kare potansiyeli veya bir hidrojen atomu söz konusuysa Schrödinger denklemini tam olarak çözebilir ve sistemin dalga fonksiyonunu elde edilip enerji durumları belirlenebilir. Ancak çok parçacıklı sistemlerde Schrödinger denklemini çözmek parçacık sayısı arttıkça imkansız hale gelmektedir. Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı, çok parçacıklı sistemlerde Shrodinger denklemine yaklaşık bir çözüm elde etme yöntemi olarak burada karşımıza çıkmaktadır. Çok parçacıklı sistemlerde elektronun dalga fonksiyonunun yerine kuramın adından da anlaşılacağı gibi elektron yoğunluğu kullanılarak hesaplamayı önemli ölçüde hızlandırır. Elektron yoğunluğunun çok faydalı olduğu Hohenburg ve Kohn tarafından 1964 yılında ortaya konulmuştur. Hohenburg-Kohn teoremi, herhangi bir sistemin yoğunluğunun, sistemin tüm taban durum özelliklerini belirlediğini iddia eder. Bu durumda, çok elektronlu bir sistemin toplam taban durumu enerjisi yoğunluğun bir fonksiyonudur. Bu nedenle, sistemimizin toplam enerjisini, yük yoğunluğunun birer fonksiyonu olan cinsinden yazabiliriz. 1927 yılında Thomas-Fermi Kuramı ile başlayan süreç 1964 yılında Hohenberg-Kohn teoremleri [18] ve ardından 1965 yılında Kohn-Sham denklemleri [19] ile devam ederek Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı, günümüzde en yaygın kullanılan en etkili hesaplama yöntemlerinden biri olmuştur.

Bu kuramı önemli kılan etmenlerden biri de deneysel verilere bağlı kalmaksızın en baştan (ab initio) hesaplama yapılabilmesidir. [20]–[22]

3.1.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri

Hohenberg-Kohn teoremi, yoğunluk fonksiyonel teorisinin temelidir [18]. İki teoremin ispatlanmasıyla ortaya konan bu teoremler, Thomas-Fermi teorisinden başladı ve elektron yoğunluğu ile çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denklemini arasındaki bağlantıyı kurdu.

Birinci teorem; *Harici bir $V_{ext}(r)$ potansiyelindeki herhangi bir elektronik sistem için, bahsedilen potansiyel, bir sabitle $n_0(r)$ temel durum yoğunluğu tarafından güvenli bir şekilde belirlenir.*

Bu teorem bize Hamiltoniyen tam olarak belirlendiğinden, taban ve uyarılmış tüm durumlar için çok cisimli dalga fonksiyonlarının belirlendiğini gösterir. Böylece sistemin tüm özellikleri sadece temel durum yoğunluğu göz önüne alınarak tamamen belirlenebilir.

$V_{ext}(r)$, temel durum yoğunluğu $n(r)$ ile ilişkilendirilmiş dış potansiyel, N toplam parçacık sayısı, H Hamiltonyen, ψ dalga fonksiyonu ve E temel durum enerjisi olmak üzere;

$$V_{ext} : H, n(r), \psi, E, N$$

Benzer şekilde; $V_{ext} \neq V'_{ext} + C$ ve dolayısıyla $\psi \neq \psi'$ olan ikinci bir N parçacıklı sistem düşünelim;

$$V'_{ext} : H', n'(r), \psi', E', N$$

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \int [V_{ext}(r) - V'_{ext}(r)] n'(r) dr \quad (3.1)$$

$$E = E' + \int [V_{ext}(r) - V'_{ext}(r)] n'(r) dr \quad (3.2)$$

Böylece;

$$E < E' + \int [V_{ext}(r) - V'_{ext}(r)] n'(r) dr \quad (3.3)$$

ve tersine,

$$E' < E + \int [V'_{ext}(r) - V_{ext}(r)] n(r) dr \quad (3.4)$$

Eşitsizlikleri eklersek,

$$E + E' < E + E' + \int [V_{ext}(r) - V'_{ext}(r)] [n'(r) - n(r)] dr \quad (3.5)$$

$0 < 0$ olacağı için $n'(r) \equiv n(r)$ hariç tutulur.

Böylece, $V_{ext}(r)+C$ dışındaki her $V_{ext}(r)$ potansiyeli $n'(r) \neq n(r)$ 'ye yol açar.

İkinci teorem; $E[n]$ enerjisinin evrensel bir fonksiyonu herhangi bir dış potansiyel $V_{ext}(r)$ için geçerli olan $n(r)$ 'nin yoğunluğu ile tanımlanabilir. Herhangi bir $V_{ext}(r)$ dış potansiyeli için temel durum enerjisi minimumdur ve bu fonksiyeli minimize eden $n(r)$ temel durum yoğunluğudur.

Bu teoreme göre de söz konusu fonksiyonel tek başına temel durum enerjisini ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir. YFK bir temel durum teorisidir ve uyarılmış durumları belirlemek için başka yollar denenmelidir.

Böylece minimize yoluyla temel durum yoğunluğu aşağıdaki gibi bulunulabilir:

$$E_0[n] = \min_{\Psi \rightarrow \tilde{n}} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \tilde{n}} \min_{\tilde{n} \in N} E[n] \quad (3.6)$$

Kolaylık sağlaması için enerji fonksiyonunu evrensel ve bağımlı sistem fonksiyoneli olarak iki bölüm halinde yazarsak;

$$E[n(r)] = F[n(r)] + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (3.7)$$

Fonksiyonun ilk kısmı kinetik enerji, klasik Coulomb etkileşmesi ve klasik olmayan öz-etkileşim düzeltmesini içerir ve aşağıdaki gibi gösterebiliriz;

$$F[n(r)] = T[n(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc} \quad (3.8)$$

Denklem (3.7)'de evrensel fonksiyonel $F[n(r)]$, n 'in basit bir fonksiyonu ve değerini biliyorsak, herhangi bir dış potansiyel için yoğunluğu ve temel durum enerjisini hesaplamak zor olmayacaktır. Dolayısıyla çok parçacıklı sistemlerde yoğunluk fonksiyoneli uygulamalarında evrensel fonksiyonelin tespit edilmesi problemlerin çözümüne büyük kolaylık sağlayacaktır.

Hohenberg-Kohn teoremleri prensipte kesindir (yaklaşık değil) ancak pratik değildir. Pratikte Kohn-Sham yaklaşımı kullanılır [23].

3.1.2 Kohn-Sham Denklemleri

1965 yılında, Kohn ve Sham tarafından YFK'yı uygulamak için alternatif bir yol olarak önerilen Kohn-Sham denklemlerinde, temel adımlar Hartree-Fock denklemleriyle aynıdır, ancak mantık farklıdır. Çok parçacıklı etkileşimli fiziksel sistem ile tam olarak aynı yoğunluğa $n(r)$ sahip olan etkileşmeyen elektronların bir sistem olduğu düşünülmektedir. Buna Kohn-Sham sistemi denir. Bu sistemin potansiyeli $V_s(r)$ toplam enerjinin E yoğunluğa bağımlılığını bilmek şartıyla, yoğunluk fonksiyonel yöntemleri kullanılarak elde edilebilir. Kohn-Sham yönteminde, etkileşmeyen kinetik enerji, tam olarak gerçek sistemin kinetik enerjisi olarak değerlendirilir. Kohn-Sham denklemini türetirken, etkileşime girmemiş bir elektronik sistemin yörüngelerini hatırlamamız gerekir. Bu işlem;

$$n(r) = \sum_i^N |\phi(r)|^2. \quad (3.9)$$

Karşılık gelen Euler Denklemi;

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(r)} + V_s(r) = \mu. \quad (3.10)$$

Etkileşime girmeyen sistemin kinetik enerjisi;

$$T_s[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle. \quad (3.11)$$

Sistemin temel durum enerjisi; etkileşime girmeyen kinetik enerji, Hartree-Fock enerjisi $U[n]$ ve korelasyon enerjisi $E_{xc}[n]$ kullanılarak yazılabilir;

$$F[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n]. \quad (3.12)$$

Bağıntıdaki $F[n]$ Hohenberg-Kohn denkleminin Euler-Lagrange enerji denklemindeki yerine konup denklem (3.10) ile karşılaştırılırsa;

$$V_s(r) = V_{ext}(r) + \int d^3r' \frac{n(r')}{|r-r'|} + V_{xc}[n](r), V_{xc}(r) \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)}. \quad (3.13)$$

Böylece aynı yoğunluktaki etkileşime girmeyen elektronların potansiyel enerjisi $F[n]$ 'in fonksiyonel bağımlılığı kullanılarak çıkarılabilir. Bu YFK'deki en önemli ilişkidir. Kohn-Sham denklemleri yoğunluğu çok iyi verdiği için her fiziksel sistem için iyi tanımlanmıştır. Başlangıçta bilinmeyen korelasyon enerjisine (E_{xc}) yaklaşmak şartıyla, özellikle çok elektron içeren sistemlerde Kohn-Sham denklemlerinin çözümü tipik Schrödinger denklemlerinden çok daha kolaydır. Tüm bunlar Kohn-Sham denklemlerini önemli kılmaktadır.

3.1.3 Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi (YYY/GGY)

Çok parçacıklı sistemlerde, elektronların diğer elektron ve protonlarla ilişkisinde Coloumb kanunuyla hesaplanan elektrostatik itme ve çekme kuvvetlerinin yanı sıra klasik olmayan ve elektronların spin yönelmelerinden kaynaklanan değiş-tokuş kuvvetleri ortaya çıkmaktadır. Bu kuvvetlerden kaynaklanan değiş-tokuş korelasyon enerjisi (E_{xc})'nin bilinmesiyle YFK deki hesaplamalar yapılabilir. Ancak bu enerji tam olarak bilinemeyeceği için yoğunluk fonksiyonel ifadeler, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı(YYY)[19] ve Genel Gradyan Yaklaşımı(GGY)[24] gibi yaklaşımlarla yazılır.

3.1.3.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'nın (YYY) çıkış noktası Thomas Fermi modelidir. Ancak YYY fikri Kohn ve Sham tarafından tanıtılmıştır. Homojen elektron gazından oluşan bir sistemdeki değiş-tokuş korelasyon enerjisinin etkileşimli sistemin sonsuz küçük hacimlerine uygulanabilirliğini ifade eden YYY'de enerji;

$$E_{xc}^{YYY} = \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}(n(r)) \quad (3.14)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\epsilon_{xc}(n(r))$, $n(r)$ yoğunluğunda ve homejen olan bir sistemde bir elektronun değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. YYY'nin gerekçesinin zayıf olmasına rağmen, makul bir genelleştirmeyi temsil eder. YYY'nin en azından yavaş yoğunluk değişimi için işe yaraması beklenir. YYY pratik hesaplamalarda iyi çalışır. Ancak α -Fe iyi bilinen bir YYY hatasıdır[25].

3.1.3.2 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGY)

YYY'yi geliştirmenin bir yolu, yoğunluk ve gradyanı ve daha yüksek dereceli türevleri açısından fonksiyonel değişim korelasyonunu ifade eden Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımıdır(GGY). Homejen olmayan çok parçacıklı sistemlerde farklı elektron yoğunluklar için farklı değiş-tokuş korelasyon enerjileri ortaya çıkacaktır. GGY ile bunun önüne geçmek için elektron yoğunluğunun gradyanını da kullanılarak enerji;

$$E_{xc}^{GGY} = \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}(n, |\nabla|) = \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}^{hom}(n) F_{xc}(n, |\nabla|) \quad (3.15)$$

şeklinde yazılır. Burada $\epsilon_{xc}^{hom}(n)$ polarize gazın değiş-tokuş enerjisini ifade ederken F_{xc} boyutsuzdur. Perdew-Wang (PW91)[26] ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[24] tarafından geliştirilen formları en çok kullanılan GGY fonksiyonelleridir.

3.1.4 Düzlem Dalga

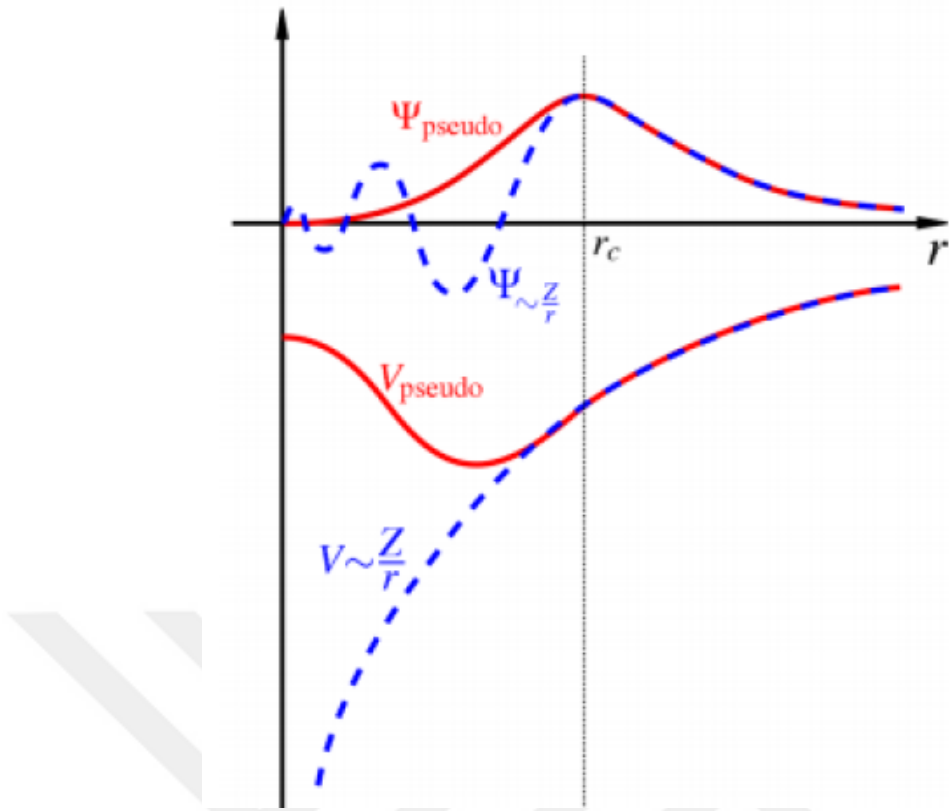
Kohn-Sham diferansiyel denklemini çözmek için dalga fonksiyonunu uygun bir şekilde genişletmemiz ve Kohn-Sham özdeğerlerini ve özvektörlerini elde etmek için diyagonelleştirmemiz gerekir. Periyodik sistemler için de en uygun olan en genel seçenek, eksiksiz ve tarafsız bir temel olan düzlem dalga temelidir. Dalga fonksiyonları, V birim hücre hacminde normalize edilmiş düzlemsel dalgalar şeklinde genişletilir;

$$\langle r|k+G\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i(k+G)r}. \quad (3.16)$$

Denklemden de anlaşılacağı üzere elektronik dalga fonksiyonunu genişletmek için istenilen miktarın yakınsaması ile belirlenen bir kesme G_{max} 'a kadar düzlem dalga kümeleri içerir. Düzlem dalga kümelerinin çok olması gerçekçi hesaplamalar için pratik olmayan sonuçlar doğurur. Yani hesaplamayı zorlaştırır. Pseudopotansiyel (sanal potansiyel) yöntemiyle elektron sayıları dolayısıyla da düzlem dalga sayısı azalacağı için hesaplamalar daha kolay hale gelecektir.

3.1.5 Sanal Potansiyel

Düzlem dalga hesaplamasındaki ana problem, atom çekirdeğinin yakın bölgesinde hızla değişen bir elektron yoğunluğuyla ilgilenmektir. Bu şekilde dalgalanan elektron yoğunluklarını açıklamak için çok sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç vardır ki bu da hesaplamaları zorlaştırır. Bu zorlukları aşmanın yolu, elektron-iyon etkileşimlerini modellemek için sanal potansiyellerin kullanılmasıdır[27]. Sanal potansiyel kavramın arkasındaki fiziksel sebep, çekirdek orbitalleri atomik biçimlerini koruyarak ve kimyasal olarak etkisiz kalırken, sadece değerlik elektronları bir moleküle veya katıya bağlanmasıdır. Bu nedenle çekirdek elektronlar dondurulabilir ve sadece rijit bir yük yoğunluğu olarak işlem görebilir. Ayrıca, çekirdek bölgesindeki değerlik elektronlarının güçlü uzaysal sınımları kimyasal bağ ile ilgisizdir ve bu nedenle dikkate alınmazlar. Değerlik atomik sanal-dalga fonksiyonu,



Şekil 3.1 : Sanal potansiyel - Coulomb potansiyel dalgı fonksiyonları karşılaştırılması

çekirdek bölgesindeki düzgün bir dalga fonksiyonu ile yaklaştırılır ve çekirdek dışındaki tüm elektron dalga fonksiyonuyla eşleştirilir. Bir başka gereklilikte, sanal dalga fonksiyonunun normlarının ve gerçek dalga fonksiyonunun çekirdek bölgesi dışında eşleşmesidir. Bu, sanal potansiyelin gerçek potansiyel ile aynı saçılma ve bağlama özelliklerine sahip olmasını sağlar ve bu nedenle norm koruyucu bir sanal potansiyel olarak adlandırılır [28]. Schrödinger denklemi daha sonra ters çevrilir ve temel durumu düzeltilmiş sanal dalga fonksiyonu olan potansiyeli verir. Son olarak sanal potansiyel tam olarak çekirdek yarıçapı dışındaki gerçek potansiyelle eşleşirken çekirdek içinde düzdür, böylece bir düzlem dalga temeli setinin kullanımını kolaylaştırır. Şekil 3.1'deki karşılaştırmada da görüleceği gibi yarıçap r_c değeri çekirdek elektronlarının olduğu bölgenin yarıçapını ifade eder, r_c 'den büyük bölgede sanal potansiyelle Coulomb potansiyelinin eşleştiği gözlenmektedir.

3.2 Yarı-klasik Boltzmann Taşınım Denklemi Hesaplaması

Termoelektrik bir malzemenin verimliliğinde en önemli faktör malzemenin performans değeri ZT 'dir;

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_l} T \quad (3.17)$$

Burada; T mutlak sıcaklık, S : Seebeck katsayısı, σ : elektriksel iletkenlik, κ : termal iletkenlik olup; κ_e elektronik termel iletkenliği, κ_l ise örgü katkısını ifade eder. Malzemelerin bu termoelektrik özellikleri, Boltzmann eşitliklerine dayanan, sabit gevşeme süresi yaklaşımı ve bant enerjileri kullanılarak bu yarı klasik taşınım hesaplamalarını yapan bir program olan BoltzTraP[29], [30] ile hesaplanır. Hesaplamalar 0 Kelvin ve 1 atmosferik basınçta yapılacağından, enerji bandındaki sıcaklık bağımlılığı ihmal edilir. Termodinamik dengedeki elektronlar; k_B Boltzmann sabiti, μ kimyasal potansiyel, ε enerji ve T sıcaklık olmak üzere, Fermi-Dirac dağılımı ile temsil edilir [31] ve

$$f^0(r, k, t) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (3.18)$$

şeklinde yazılır. Bir termal gradyan, bir manyetik alan ve bir elektrik alan altında, j elektrik akımı iletkenlik tensörleriyle aşağıdaki gibi yazılabilir [29]:

$$j_i = \sigma_{ij} E_j + \sigma_{ijk} E_j B_k + v_{ij} \nabla_j T + \dots \quad (3.19)$$

Aşağıdaki iletkenlik dağılımları kullanılarak denklem (3.19)'daki taşınım tensörleri hesaplanabilir.

Elektriksel iletkenlik;

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_\mu(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (3.20)$$

$$v_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{eT\omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_\mu(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (3.21)$$

Seebeck katsayısı;

$$\kappa_{\alpha\beta}^0(T; \mu) = \frac{1}{e^2 T \omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_\mu(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (3.22)$$

Elektronik termal iletkenlik;

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(T; \mu) = \frac{1}{\omega} \int \sigma_{\alpha\beta\gamma}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (3.23)$$

BoltzTraP, birinci dereceden Boltzmann taşınım teoremi kullanır, hesaplamaları sadece elektrik alanı etkilerini içerecek şekilde sınırlandırır ve manyetik alan etkilerini içermez.



4. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu bölümde, incelediğimiz dördü çift yarım-Heusler malzemelerin yapısal, elektronik, titreşimsel ve termoelektrik özellikleri ile ilgili mevcut deneysel ve kuramsal çalışmaların bir incelemesi ve değerlendirilmesi yapılmıştır.

Liu ve ark.[13] 17 elektronlu TiFeSb ve 19 elektronlu TiNiSb alaşımlarını kullanarak hem p-tipi hem de n-tipi için iyi termoelektrik performansı sağlayan 18 elektronlu Ti konumlarına Hf katkılanmış TiFe_{0.5}Ni_{0.5}Sb çift yarım-Heusler malzemesini elde etmişlerdir. Bu metod termoelektrik enerji dönüşümü için potansiyel kullanımın ötesinde, yeni ortaya çıkan diğer uygulamalar için yeni yarım-Heusler alaşımlarının keşfi ve geliştirilmesi için yardımcı olabilir. Ayrıca, Ti bölgesinde az miktarda Hf alaşımının elektron saçılma işlemi üzerinde belirgin bir etkisinden dolayı örgü termal iletkenliğini önemli ölçüde baskıladığı görülmüştür. p-tipi Ti_{0.8}Hf_{0.2}Fe_{0.6}Ni_{0.4}Sb'de ve n-tipi Ti_{0.9}Hf_{0.1}Fe_{0.6}Ni_{0.4}Sb'de ZT değeri sırasıyla ≈ 1 ve $\approx 0,7$ elde edilmiştir.

Yarım-Heusler bileşiklerinde yüksek performans, öncelikle olağanüstü elektriksel taşıma özellikleri ile ilişkilidir. Bununla birlikte, en iyi termoelektrik materyallerin bazılarını kıyasla, üçlü yarım-Heusler bileşikleri, esasen büyük örgü termal iletkenlikleri (κ_l) nedeniyle dezavantajlıdır. Örneğin ZrCoBi, yüksek performanslı yarı Heusler bileşikleri arasında 300 K de 10 W/(mK) ile bildirilen en düşük κ_l değerlerinden birine sahiptir [32], oysaki son teknoloji termoelektrik malzeme PbTe için bu değer 2 W/(mK)'dir [33].

Bu motivasyonla yola çıkan Anand ve ark. [12], hem yarım-Heusler bileşiklerinin elektronik özelliklerine hem de daha düşük κ_l 'ye sahip yeni yarı iletkenlerin keşfedilmesi amacıyla bir strateji geliştirmek için 365 malzeme üzerinde çalışıp 131 tane yeni dördü malzeme öngörmüşlerdir. Çalışmalarında çift yarı Heusler Ti₂FeNiSb₂'nin ölçülen κ_l 'sini aynı ortalama atom kütlesiyle karşılık gelen üçlü sistem TiCoSb'ninkiyle karşılaştırmıştır. Ti₂FeNiSb₂'yi sentezleyerek TiCoSb'den önemli ölçüde daha düşük (oda sıcaklığında 3 kat daha küçük) bir örgü termal iletkenliğine sahip olduğunu doğruladılar.

Üçlü yarım-Heusler malzemelerin içsel termal iletkenlikleri karşılaştırıldığında çift yarım-Heusler malzemelerin termal iletkenlikleri, görece küçük grup hızı fononları ve düzensiz saçılma nedeniyle daha düşük öngörülmüştür. Yaptıkları çalışmada bilinen yarım-Heusler tabanlı yarı iletkenlerin sayısının, yüz yıllık geçmişlerine rağmen, yalnızca asıl kararlı bileşik sayısının bir kısmı olabileceğini göstermişlerdir. Bu stratejiden, karmaşık kristal kimyası sayesinde, geleneksel üçlü yarım-Heusler'den doğal olarak daha düşük termal iletkenliğe sahip dörtlü (çift, üçlü ve dörtlü) yarım-Heusler bileşiklerini keşfetmişlerdir. Bu çalışma; termoelektrik, ısı teknolojisi, topolojik bant yapıları ve şeffaf iletken ince filmler için uygun heyecan verici özelliklerinin temelini oluşturan, geçiş metali kimyasına müdahale etmeden, düşük termal iletkenliğe sahip yarım-Heusler malzemelerin geliştirilmesi için önemli bir adımdır [12].

Synoradzki ve ark. [14], ark eritme ve kıvılcım-plazma-sinterleme teknikleri ile elde ettikleri ScNiSb'nin elektriksel direnç ve termal iletkenlik ölçümlerini 2–950 K gibi geniş bir sıcaklık aralığında incelemişlerdir. Malzeme 450 K civarında yaklaşık $240 \mu\text{VK}^{-1}$ gibi oldukça büyük, pozitif bir Seebeck katsayısına sahip p-tipi bir iletken olarak ortaya çıkmıştır. Yüksek Seebeck katsayısına rağmen yüksek elektriksel direnç (oda sıcaklığı civarında $\approx 100 \mu\Omega\text{m}$) ve nispeten yüksek bir termal iletkenliği değeri ($> 6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) nedeniyle maksimum güç faktörü ve ZT değerleri 810 K'de sırasıyla $0,91 (4) \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ve 0.1 elde edilmiştir. Bu durumun malzemeyi termoelektrik özellikleri açısından orta düzeyde yapsa da malzemenin uygun şekilde modifikasyonunun (nanoyapı, kompozit oluşumu, vb.) termoelektrik performansında önemli ölçüde iyileşmeye yol açabileceğini makul görmüşlerdir.

Choudhary ve Ravindran[15], yapmış oldukları temel ilke hesaplarında 54 tane dörtlü yarım-Heusler alaşımların yapısal ve elektronik özelliklerini PAW yöntemi ile termoelektrik özellikleri ise tam potansiyel doğrusallaştırılarak artırılmış düzlem dalga yöntemi ve yarı klasik Boltzmann taşınım kuramıyla hesaplamışlardır. Birden fazla konumdaki atomları 18 değerlik elektron sayısını koruyarak farklı elektronik konfigürasyona sahip atomlarla değiştirmişler ve bant yapısı hesaplarından bu yeni kristallerin yarıiletken özelliklerini koruduğunu göstermişlerdir. Bu atom değişimi ile bant yapısı, bant aralığı ve taşınım özelliklerinin istenilen değerlere ayarlanabileceğini

belirtmişlerdir. Çalışılan dörtlü sistemler içindeki $Sc_{0.5}Nb_{0.5}NiSn$ malzemesinin 700 K'de 0,5 değerinde bir maksimum ZT değeri öngörmüşlerdir.



5. HESAPLAMA AYRINTILARI

Temel ilke hesaplamaları yoğunluk fonksiyonel kuramı altında VASP (Vienna atomistic simulation package) kodu ile yapılmıştır [18], [34]–[36]. Hesaplamalar yapılırken düzlem dalgalar taban seti olarak alınmış, elektron-iyon etkileşmelerini modellemek için sanal dalga potansiyelleri (PAW)[37], değiş tokuş-korelasyon fonksiyonellerini hesaplamak için ise Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)'un genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı(GGY) kullanılmıştır [24].

Geometrik optimizasyon için atomlar üzerindeki kuvvetler 10^{-3} eV/Å değerine kadar yakınsanmıştır. Dörtlü yarım-Heusler malzemelerin her bir hacim değeri için atomlararası kuvvetler tekrar optimize edilerek hacim modülü hesaplanmıştır. Çalışılan malzemeler hepsinde 500 eV'lik kesme enerjisi seçilmiştir. Optimizasyon ve toplam enerji hesaplanırken Brillouin bölgesinde k-noktası ızgarası üçlü malzemelerde $8 \times 8 \times 8$ ve dörtlü malzemelerde ise $8 \times 8 \times 6$ olarak tanımlanmıştır. Durum yoğunluğu ve termoelektrik özellikleri bulmak için kullanılan öz-tutarlı olmayan hesaplamalar yapılırken k-ızgarası değeri üçlü yapılarda $21 \times 21 \times 21$ dörtlü yapılarda $24 \times 24 \times 18$ kullanılmıştır. Aynı ızgara değerleri elektronik durum yoğunluğu için de kullanılmıştır. Fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunlukları sonlu yerdeğiştirmeler yöntemi kullanan PHONOPY kodu[38] ile hesaplanmıştır. Hem üçlü hem de dörtlü yapılarda ilkel hücreler temelinde kurulan $3 \times 3 \times 3$ 'lük süper hücrelerde atomik yerdeğiştirmeler 0.01 Å olarak seçilmiştir. Fonon durum yoğunluğu hesaplarında ise kullanılan ızgara üçlü ve dörtlü malzemeler için sırasıyla $64 \times 64 \times 64$ ve $48 \times 48 \times 36$ 'dır.

Katkılama oranına ve farklı sıcaklık değerine bağlı Seebeck katsayısı(S), elektronik termal iletkenlik(κ_e/τ) ve gevşeme zamanına bağlı elektriksel iletkenlik(σ/τ) değerlerini hesaplamak için, Boltzmann taşınım denklemini sabit gevşeme zamanı yaklaşımı altında çözen BoltzTraP2[30] kodu kullanılmıştır. Öz-tutarlı olmayan hesaplamalar için seçilen k-ızgarası değerleri taşınım katsayılarını bulmak için interpolasyon yöntemiyle 10 katına çıkarılmıştır.

Kristal yapıların şematik gösterimlerinde VESTA programı[39] kullanılmıştır.

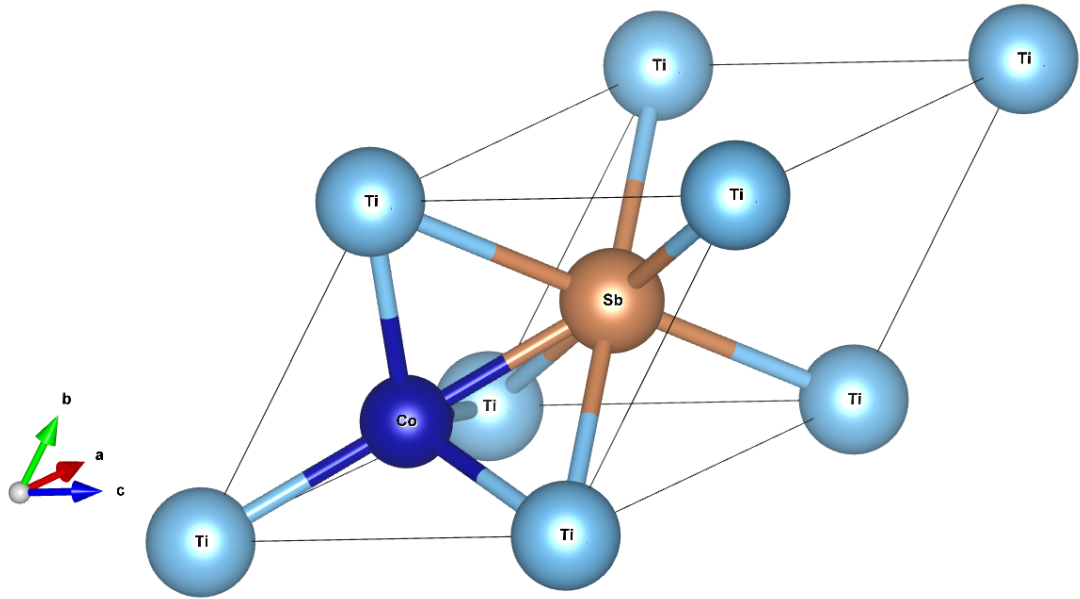
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Kristal Yapı

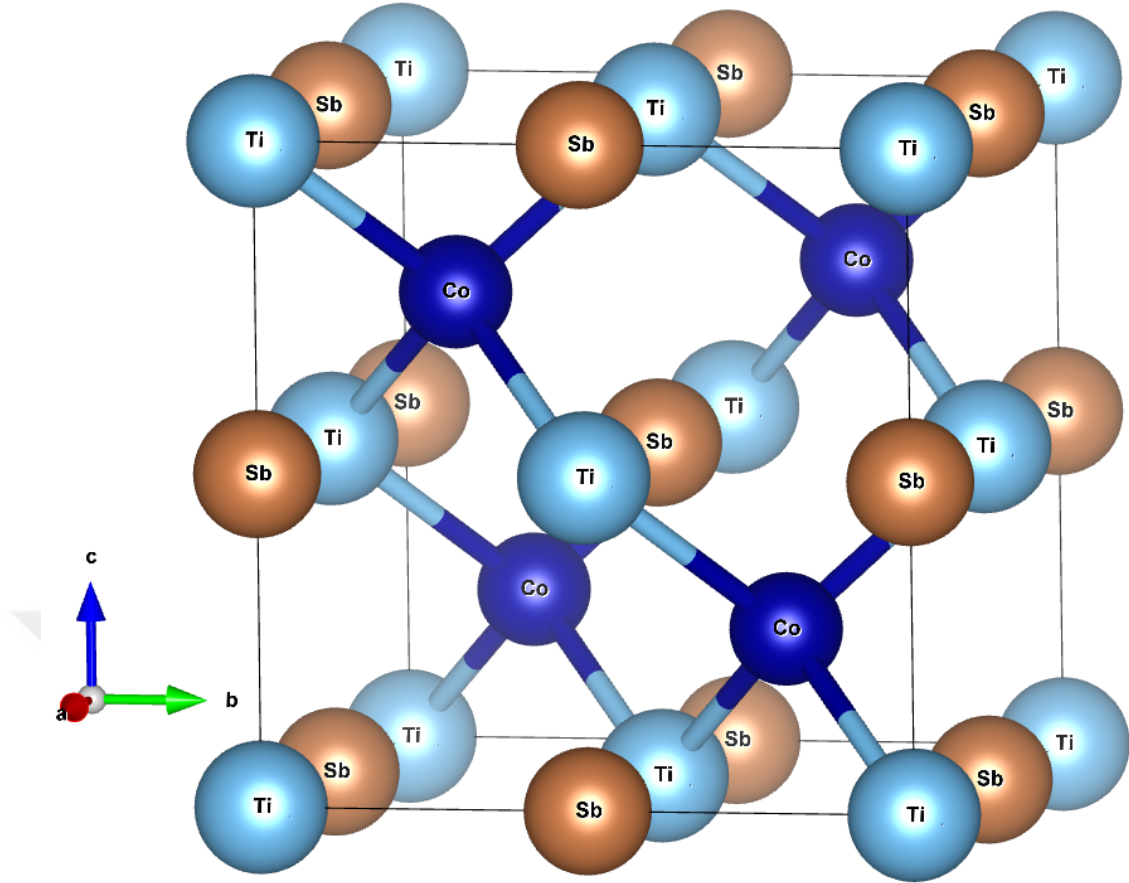
Bu çalışmada üçlü yarı-Heusler XYZ (TiCoSb ve ScNiSb) ve dörtlü çift yarı-Heusler, $X_2Y'Y''Z_2$ ($Ti_2FeNiSb_2$) ile $X'X''Y_2Z_2$ ($MgTiNi_2Sb_2$) malzemeleri incelenmiştir. Üçlü yarı-Heusler malzemeler yüzey merkezli kübik yapıda olup $F\bar{4}3m$ (grup no. 216) uzay grubundadırlar. İlkel hücrede birer tane X, Y ve Z olmak üzere üç atom bulunmaktadır. İlkel hücrenin şematik gösteriminin bir örneği TiCoSb için Şekil 6.1'de verilmiştir. Ayrıca geleneksel hücre de Şekil 6.2'de verilmiştir. Yüzey merkezli kübik yapının birim hücre vektörleri Çizelge 6.1'de, üçlü malzemelerin indirgenmiş taban vektörleri ise Çizelge 6.2 verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Yüzey Merkezli Kübik Yapının Birim Hücre Vektörleri (a örgü sabitidir.)

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



Şekil 6.1 : Üçlü yarı-Heusler malzemelerin TiCoSb örneğinde ilkel hücrenin şematik gösterimi.



Şekil 6.2 : Üçlü yarım-Heusler malzemelerin TiCoSb örneğinde geleneksel hücrenin şematik gösterimi.

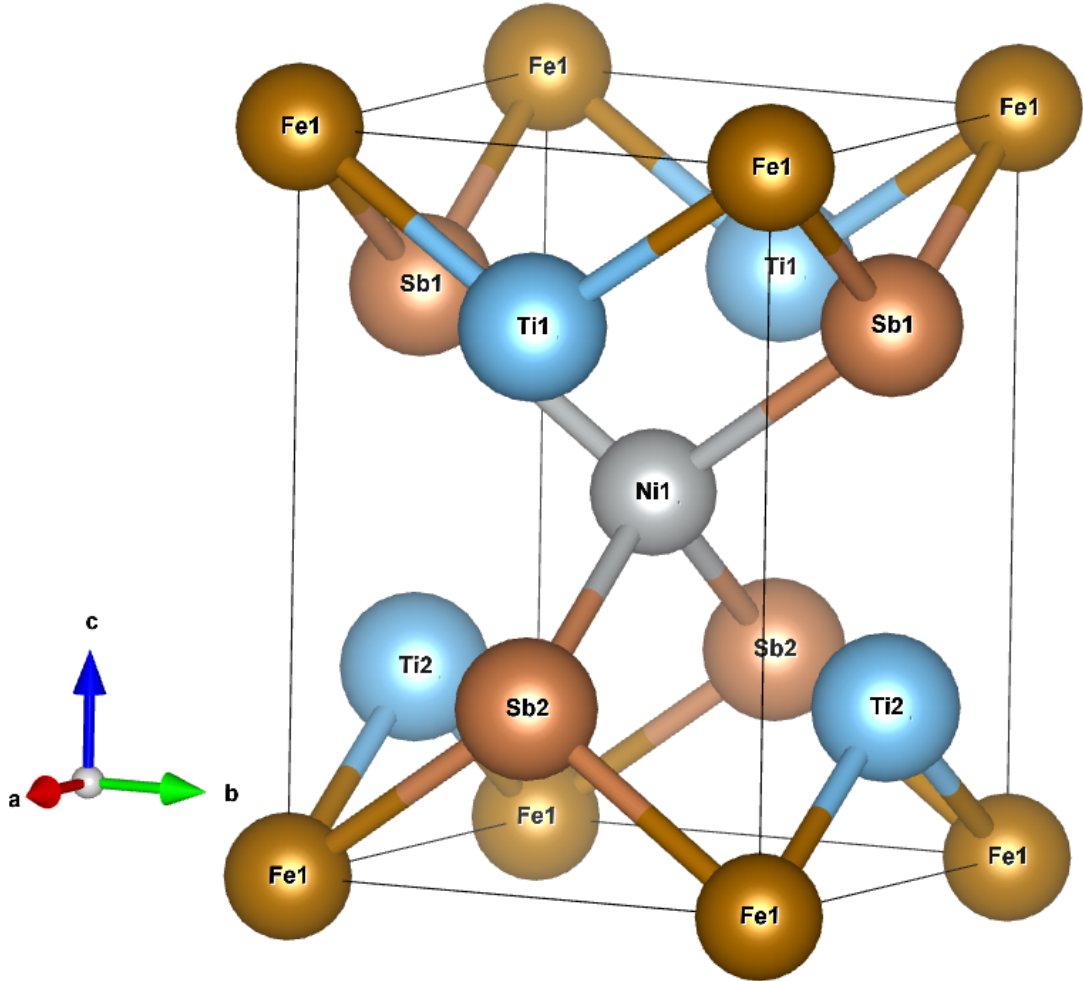
Çizelge 6.2 : Üçlü yarım-Heusler yapı için indirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri.

Atom	Vektör	\vec{a}_1	\vec{a}_2	\vec{a}_3
Ti(Sc)	\vec{r}_1	0	0	0
Co(Ni)	\vec{r}_2	1/4	1/4	1/4
Sb	\vec{r}_3	1/2	1/2	1/2

Üçlü yarım-Heusler'in yüzey merkezli kübik yapısının ilkel hücreğine, seçilen bir yönde (bu çalışmada z yönü tercih edildi) iki katı (çift) olacak şekilde bir ilkel hücre daha eklediğimizde oluşan hücrede iki tane X, iki tane Y ve iki tane de Z atomu olmak üzere altı atom bulunmaktadır. TiCoSb için oluşturulan iki katlı hücrede bulunan iki tane Co(Y) atomunu kaldırıp bir tanesine Fe(Y') ve diğerine de Ni(Y'') atomu koyunca $Ti_2FeNiSb_2$ malzemesi oluşur. Bu atom değişimi sonucunda kristal simetrisi değişir, Ti(X) ve Sb(Z) atomları z -yönünde buldukları kübik simetri konumundan biraz uzaklaşırlar ve sistem tetragonal yapıya dönüşür.

Bu çalışmada incelenen bir diğer sistem de ScNiSb ve MgTiNi₂Sb₂ malzemeleridir. Burada da ScNiSb için oluşturulan iki katlı hücrede bulunan iki tane Sc(X) atomunu kaldırıp bir tanesine Mg(X') ve diğerine de Ti(X'') atomu koyulduğunda MgTiNi₂Sb₂ malzemesi oluşur. Bu atom değişimi sonucunda kristal simetrisi değişir. Bu sefer Ni(Y) atomları z-yönünde, buldukları kübik simetri konumundan biraz uzaklaşırlar ve sistem yine tetragonal yapıya dönüşür.

Oluşturulan Ti₂FeNiSb₂ ve MgTiNi₂Sb₂ dörtlü çift yarım-heusler malzemeleri tetragonal yapıda olup P4̄m2 (grup no. 115) uzay grubunda kristallenir. Ti₂FeNiSb₂'nin ilkel hücresinde altı atom bulunmakta olup bunlardan ikişer tanesi titanyum ve antimon ve birer tanesi ise demir ve nikel atomlarından oluşmaktadır. MgTiNi₂Sb₂'nin ilkel hücresinde ise yine altı atom bulunmakta olup bunlardan birer tanesi magnezyum ve titanyum ve ikişer tanesi ise nikel ve antimon atomlarından oluşmaktadır. İlkel hücrenin şematik gösteriminin bir örneği Ti₂FeNiSb₂ özelinde



Şekil 6.3 : Ti₂FeNiSb₂'nin ilkel hücresinin şematik gösterimi.

Şekil 6.3'de verilmiştir. Tetragonal yapının birim hücre vektörleri Çizelge 6.3'de verilmiştir. Çizelge 6.4 ve 6.5'de ise sırasıyla $Ti_2FeNiSb_2$ ve $MgTiNi_2Sb_2$ malzemelerinin taban vektörleri verilmiştir.

Çizelge 6.3 : Tetragonal Yapının Birim Hücre Vektörleri (a ve c örgü sabitidir.)

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

Çizelge 6.4 : $Ti_2FeNiSb_2$ için indirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri. u ve v iç parametrelerdir.

Atom	Vektör	\vec{a}_1	\vec{a}_2	\vec{a}_3
Ti1	\vec{r}_1	1/2	0	3/4+ u
Ti2	\vec{r}_2	0	1/2	1/4- u
Fe	\vec{r}_3	1/2	1/2	0
Ni	\vec{r}_4	0	0	1/2
Sb1	\vec{r}_5	0	1/2	3/4- v
Sb2	\vec{r}_6	0	0	1/4+ v

Çizelge 6.5 : $MgTiNi_2Sb_2$ için indirgenmiş koordinatlarda taban vektörleri. u iç parametrelerdir.

Atom	Vektör	\vec{a}_1	\vec{a}_2	\vec{a}_3
Mg	\vec{r}_1	1/2	0	3/4
Ti	\vec{r}_2	0	1/2	1/4
Ni1	\vec{r}_3	1/2	1/2	0+ u
Ni2	\vec{r}_4	0	0	1/2- u
Sb1	\vec{r}_5	0	1/2	3/4
Sb2	\vec{r}_6	0	0	1/4

6.2 Örgü parametreleri ve Hacim Modülü

Geometrik optimizasyon hesaplamaları sonucu elde edilen denge örgü sabitleri Çizelge 6.6'de gösterilmiştir. $TiCoSb$ ve $ScNiSb$ malzemelerinin yapısı yüzey merkezli kübik yapıda olup tüm atomları simetri noktalarındadır. $TiCoSb$ 'nin ilkel hücresini bir eksen üzerinde iki katına çıkarıp Co atomlarının bir tanesini Fe ve diğerini de Ni ile değiştirdiğimizde yapı tetragonal hale gelir. Tetragonal yapıda ise Ti ve Sb atomları simetri noktalarından biraz uzaklaşırlar. Bu uzaklık Çizelge 6.4'de verildiği üzere Ti için u ve Sb için ise v iç parametreleri ile gösterilmiştir. Optimize

Çizelge 6.6 : Denge örgü parametreleri hacim modülü (B_0) ve hacim modülünün basınca bağlı türevi B' .

Malzeme	Çalışma	a (Å)	c (Å)	u	v	B_0 (GPa)	B'
TiCoSb	Bu çalışma	5,891				141,4	4,56
	Hesap. [40]	5,887					
	Deney [41]	5,8817					
	Hesap. [42], [43]	5,8939				137,96	4,86
	Deney [44]					166(6)	7,8(5)
Ti ₂ FeNiSb ₂	Bu çalışma	4,181	5,935	0,01010	0,000188	135,5	4,53
	Hesap. [15]	4,177	5,922	0,011	0,001	137,71	4,68
ScNiSb	Bu çalışma	6,108				105,71	4,56
	Hesap. [45]	6,104				105,030	4,57
	Hesap. [46]	6,055					
	Hesap. [47]	6,138				106,03	
	Deney [48]	6,068(2)					
MgTiNi ₂ Sb ₂	Bu çalışma	4,251	6,003	0,0161		104,20	4,65

u ve v değerleri Çizelge 6.6'de verilmiştir. u değeri v değerinden çok daha büyük olması Ti atomunun Sb atomuna göre simetri noktalarından daha uzakta olduğunu göstermektedir. Kobalt atomu yerine demir ve nikel atomlarının konulmasının etkisini görmek için ise Ti₂FeNiSb₂ ve TiCoSb malzemelerinin atomlararası bağ uzunlukları Çizelge 6.7'de verilmiştir. Çizelgeden da görüleceği üzere Ti-Co bağları 2,55 Å iken, Ti-Fe bağları 2,53 Å ile daha kısa ve Ti-Ni bağları ise 2,60 Å ile daha uzundur. TiCoSb'de 2,95 Å olan Ti-Sb bağ uzunluğu Ti₂FeNiSb₂ malzemesinde Ti-Sb1 ve Ti-Sb2 için sırasıyla 2,96 ve 2,91 Å olmuştur. TiCoSb'deki Co-Sb uzunluğu 2,55 Å olup bu değer karşılığı Ti₂FeNiSb₂'de 2,56 Å olarak tüm Fe-Sb ve Ni-Sb bağlarında aynı değerdedir.

ScNiSb'nin ilkel hücrelerini bir eksen üzerinde iki katına çıkarıp Sc atomlarının bir tanesini Mg ve diğerini de Ti atomu ile değiştirdiğimizde yapı tetragonal hale gelir. Bu değişimle birlikte tetragonal yapıda Ni atomları simetri noktalarından biraz uzaklaşırlar. Bu uzaklık u parametresi ile tanımlanmıştır ve değeri Çizelge 6.7'de de görüleceği üzere 0,0161'dir. ScNiSb'deki Sc-Ni uzunluğu 2,64 Å iken, atom değişimi ile Mg-Ni uzaklığı 2,66 Å ve Ti-Ni uzaklığı ise 2,55 Å olmuştur.

Çalışılan malzemelerin hacim modülünü bulmak için 11 farklı hacimde toplam enerji hesapları yaptık. Dörtlü yapılarda her bir hacim için u ve v iç parametreleri tekrardan optimize edilmiştir. Toplam enerjiye karşılık hacim değerleri

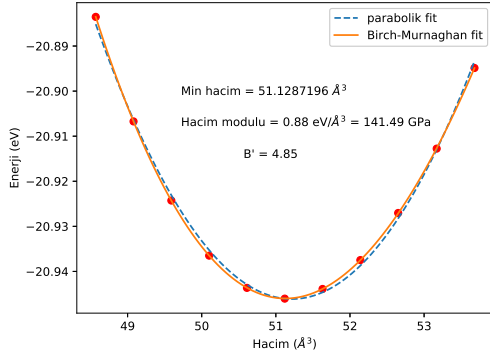
Çizelge 6.7 : Bağ uzunlukları (Å)

Ti ₂ FeNiSb ₂		MgTiNi ₂ Sb ₂	
Ti1-Fe	2,53	Mg-Ni1	2,66
Ti1-Ni	2,60	Mg-Ni2	2,66
Ti1-Sb2	2,91	Mg-Sb2	3,00
Ti1-Sb1	2,96	Mg-Sb1	3,01
Ti1-Sb2'	3,03	Mg-Sb2'	3,00
Fe-Sb1	2,56	Ni1-Sb1	2,66
Fe-Sb2	2,56	Ni1-Sb2	2,55
Ni-Sb2	2,56	Ni2-Sb2	2,55
Ni-Sb1	2,56	Ni2-Sb1	2,66
		Ti-Ni1	2,55
		Ti-Ni2	2,55
		Ti-Sb1	3,00
		Ti-Sb2	3,01
TiCoSb		ScNiSb	
Ti-Co	2,55	Sc-Ni	2,64
Ti-Sb	2,95	Sc-Sb	3,05
Co-Sb	2,55	Ni-Sb	2,64

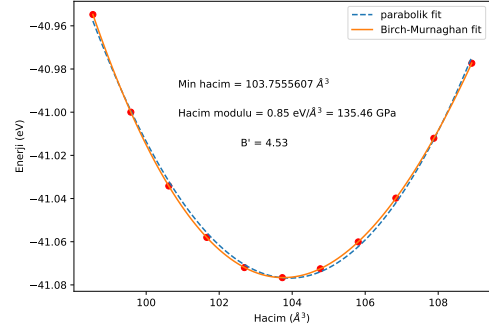
Birch-Murnaghan durum denklemine [49] fit edilmiştir:

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

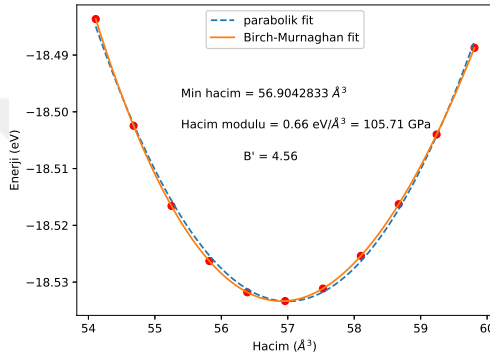
Burada B_0 hacim modülü olup B'_0 ise hacim modülünün basınca bağlı türevidir. V_0 kristalin denge hacmi ve E_0 ise bu denge hacmindeki kristalin birim hücrelerinin toplam enerjisidir. Toplam enerjiye karşılık gelen hacim grafikleri Şekil 6.4'de fit edilen durum denklemi ve parabolik denklem ile birlikte gösterilmiştir. Tüm malzemeler için Birch-Murnaghan durum denklemi YFK ile elde edilen enerji-hacim datasına çok iyi şekilde uymuş, fit sonucu elde edilen hacim modülü ve hacim modülünün basınç bağımlılığı Çizelge 6.6'da literatür ile birlikte verilmiştir. TiCoSb ve ScNiSb için elde ettiğimiz değerler literatür ile uyumludur. TiCoSb için rapor edilen deneysel değer ise hesaplananlardan yaklaşık %15 fazladır. Ti₂FeNiSb₂ malzemesinin hacim modülü değeri bizim hesapladığımız TiCoSb'den %4, literatürdeki tam-potansiyel GGY-PBE hesabından ise %1,8 daha küçük çıkmıştır. Ref. [15]'nin Ti₂FeNiSb₂ malzemesi için hesapladığı hacim değeri de bizim hesapladığımızdan %1,6 daha



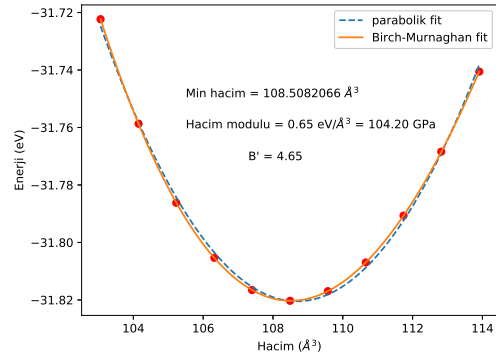
(a) TiCoSb



(b) Ti₂FeNiSb₂



(c) ScNiSb



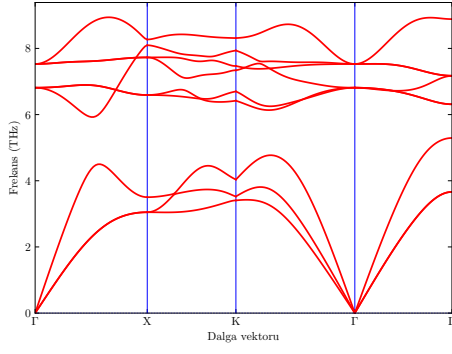
(d) MgTiNi₂Sb₂

Şekil 6.4 : Hacim modülü için toplam enerjiye karşı hacim grafiği.

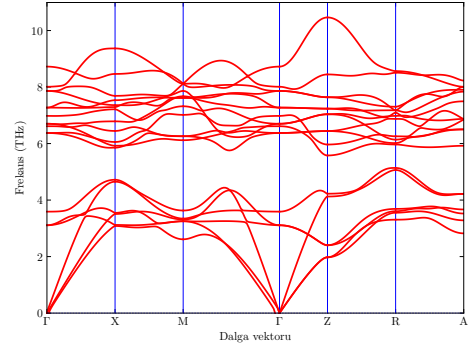
büyüktür. MgTiNi₂Sb₂ malzemesinin hacim modülü değeri ise ScNiSb'nin değerinden %1.5 daha küçük çıkmıştır.

6.3 Dinamik stabilite ve fonon özellikleri

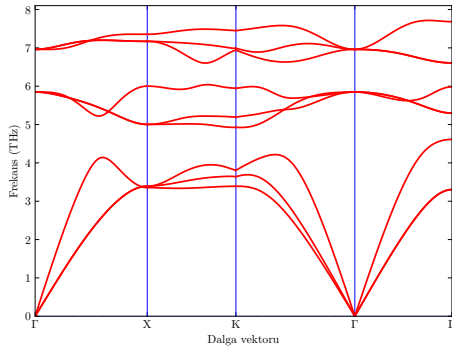
Doğrudan yöntem ile elde ettiğimiz fonon dağılım eğrileri Şekil 6.5'te verilmiştir. Üçlü yarı-Heusler malzemelerin (TiCoSb ve ScNiSb) ilkel hücresinde üç atom olduğu için üç tanesi akustik altı tanesi ise optik olmak toplam dokuz titreşim modu vardır. Dörtlü yarı-Heusler yapıların (Ti₂FeNiSb₂ ve MgTiNi₂Sb₂) ilkel hücrede altı atom olduğu için üç tanesi akustik 15 tanesi ise optik olmak üzere toplamda 18 titreşim modu bulunmaktadır. Tüm modlardaki pozitif fonon frekansları bize malzemenin dinamik olarak stabil olduğunu işaret etmektedir. TiCoSb ve ScNiSb malzemelerinde akustik ve optik modlar arasında frekans aralığı bulunmaktadır. Bu aralık ScNiSb'de TiCoSb'ye göre daha düşüktür. Ayrıca ScNiSb'nin optik modlarının arasında da 6-6.5 THz civarında bir boşluk daha bulunmaktadır. Ti₂FeNiSb₂ için



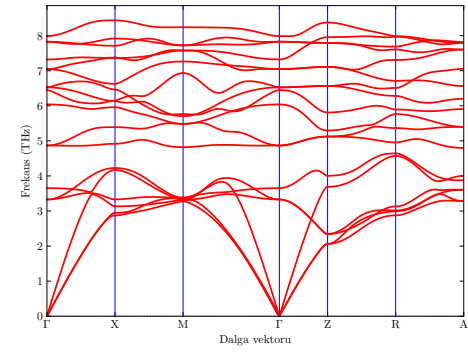
(a) TiCoSb



(b) Ti₂FeNiSb₂



(c) ScNiSb

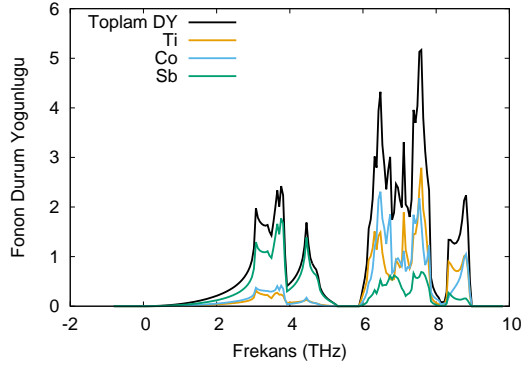


(d) MgTiNi₂Sb₂

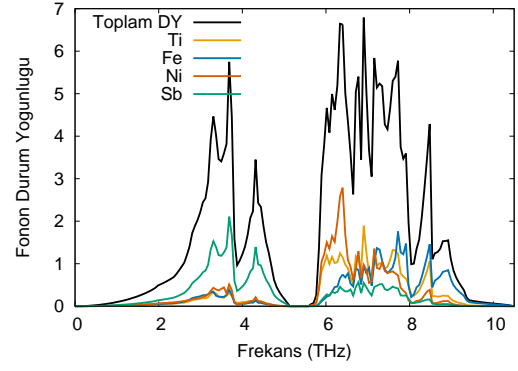
Şekil 6.5 : Fonon dağılım eğrileri

ise Şekil 6.5b'de de görüldüğü üzere optik modlar 5 THz altında ve üstünde olmak üzere düşük ve yüksek optik modlar olarak iki gruba ayrılmışlardır. Düşük optik modlar ile yüksek optik modlar arasında yaklaşık 0,5 THz'lik bir frekans aralığı bulunmaktadır. Bu frekans aralığı MgTiNi₂Sb₂'de bulunmakta fakat aralık değeri R ve A Brillouin bölgesi özel noktalarında çok azalmıştır. Ti₂FeNiSb₂'de düşük optik modlar ile akustik modlar arasında 3 THz civarında hibritleşme görülmekte hatta $\Gamma - X$ yolunda LA mod ile en düşük optik mod arasında sakınma keşişmesi (avoided crossing) de bulunmaktadır. Bu sakınma keşişmesi örgü termal iletkenliğini düşüren önemli faktörlerden biri olarak görülmektedir [50], [51].

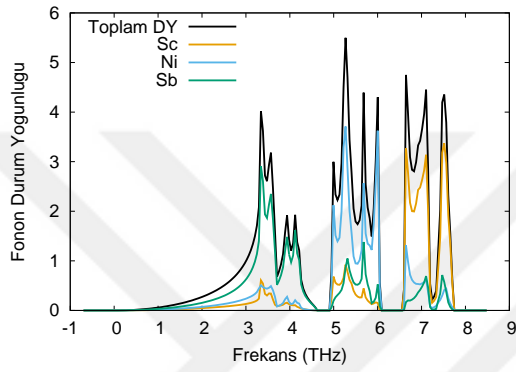
Toplam ve kısmi fonon durum yoğunlukları ise Şekil 6.6'da verilmiştir. Genel olarak bakıldığında tüm malzemelerde akustik modlar antimon atomunun ağırlıklı katkısı görülmektedir. Ti₂FeNiSb₂ ve MgTiNi₂Sb₂ özelinde ise akustik modlarla hibritleşen düşük optik modlarda da ağırlıklı katkı Sb atomlarından gelmektedir. ScNiSb için baktığımızda 5-6 THz arası düşük optik modlar ağırlıklı Ni atomları ve



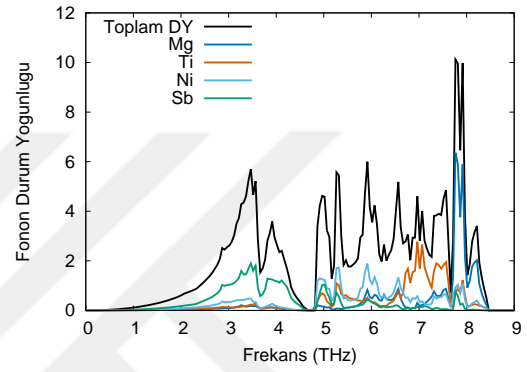
(a) TiCoSb



(b) Ti₂FeNiSb₂



(c) ScNiSb



(d) MgTiNi₂Sb₂

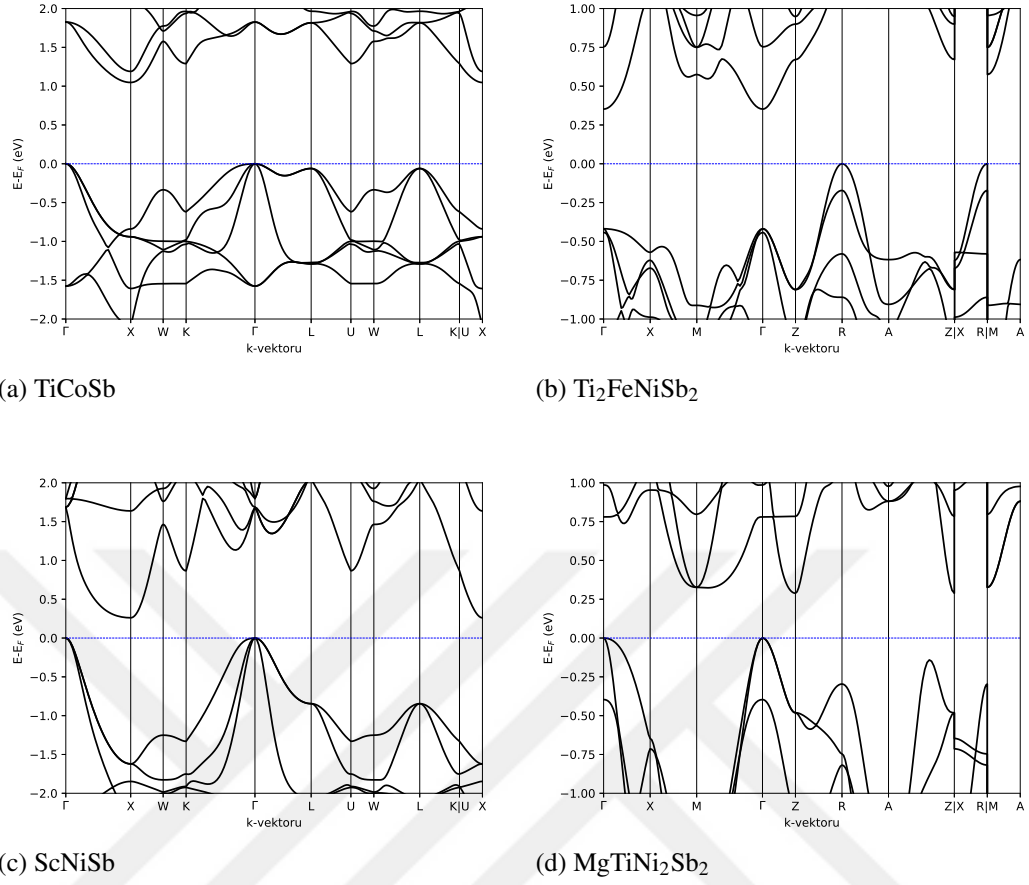
Şekil 6.6 : Fonon durum yoğunlukları

6,5-7,5 THz arası olan yüksek optik modlar ise ağırlıklı Sc atomları içermektedir. TiCoSb malzemesinin 6-8,5 THz optik bölgesinde Ti ve Co atomlarının katkısı Sb atomunkine göre oldukça fazladır.

Ti₂FeNiSb₂ için akustik ve düşük optik modların bulunduğu 0-5 THz bölgesindeki katkı ağırlıklı olarak antimon atomlarından gelmektedir. 6-6,5 THz civarındaki bölgede ise en çok nikel atomlarının, sonra da titanyum atomları yer almaktadır. 7 THz ve yukarı frekans bölgelerinde ise titanyum ve demir atomlarının kısmi durum yoğunlukları diğer atomlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. MgTiNi₂Sb₂ malzemesinin 4,5-8,5 THz optik frekans bölgesinin 4,5-7,5 THz kısmında Ti ve Ni atomları 7,5-8,5 THz kısmında ise Mg atomları katkı sağlamaktadır.

6.4 Elektronik bant yapısı ve toplam ve kısmi durum yoğunlukları

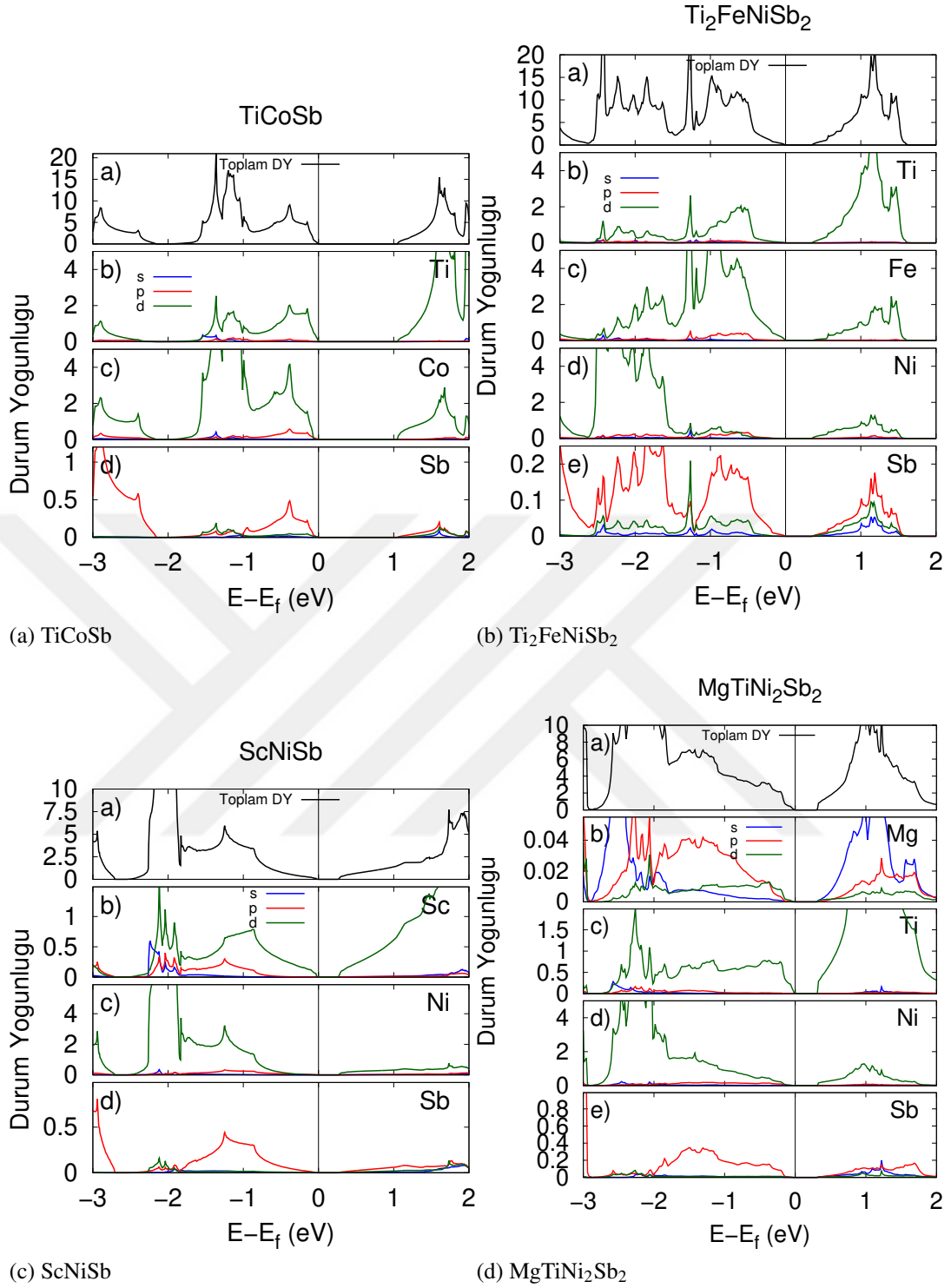
TiCoSb ve ScNiSb malzemelerinin elektronik bant yapıları Γ -X-W-K- Γ -L-U-W-L-KIU-X yüzey merkezli kübik Brillouin bölgesi yüksek



Şekil 6.7 : Elektronik bant yapıları

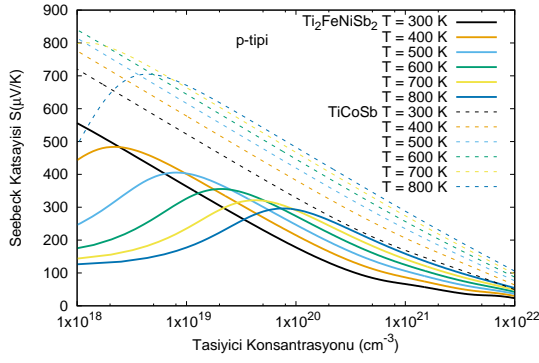
simetri yollarında olmak üzere sırasıyla Şekil 6.7a ve c’te gösterilmiştir. Her iki malzeme de doğru-olmayan bant aralığına sahip olup bant aralıkları GGY-PBE çerçevesinde TiCoSb için 1.05 eV ve ScNiSb için ise 0.26 eV’dir. En yüksek dolu orbitaller Γ noktasında ve en düşük boş orbitaller ise X noktasındadır. $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ ve $\text{MgTiNi}_2\text{Sb}_2$ malzemelerinin elektronik bant yapısı tatragonal yapısına ait Brillouin bölgesindeki Γ -X-M- Γ -Z-R-A-Z|X-R|M-A yüksek simetri noktalarına doğru olacak şekilde sırasıyla Şekil 6.7b ve d’te verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere iki malzeme de doğru-olmayan bant aralığı karakterine sahip olup GGY-PBE çerçevesinde $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ ve $\text{MgTiNi}_2\text{Sb}_2$ sırasıyla 0,35 eV ve 0,29 eV bant aralığına sahiptir. $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ ’de en yüksek dolu orbitaller R noktasında ve en düşük boş orbitaller ise Γ noktasındadır. $\text{MgTiNi}_2\text{Sb}_2$ için ise en yüksek dolu orbitaller Γ noktasında ve en düşük boş orbitaller de Z noktasındadır.

Elektronik toplam ve kısmi durum yoğunlukları ise Şekil 6.8’da verilmiştir. Şekil 6.8b’deki $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ malzemesine genel olarak bakıldığında Fermi seviyesine

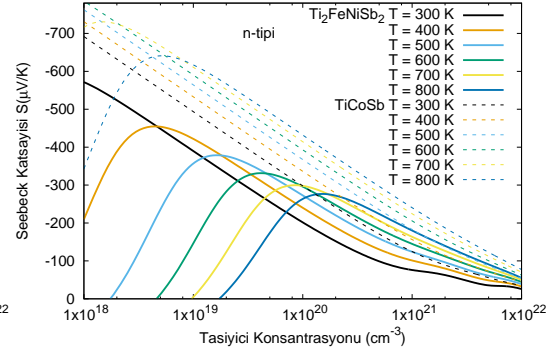


Şekil 6.8 : Elektronik toplam ve kısmi durum yoğunlukları

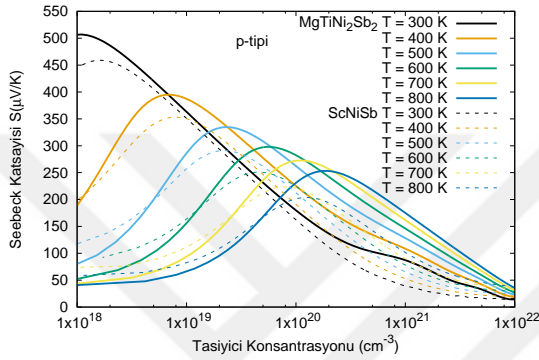
yakın dolu bölgelerde titanyum ve demir atomlarının d-orbitalleri bulunmaktadır. Nikel atomun d-orbitalleri ise -2 eV civarındadır. Antimon atomlarının p-durumları ise geniş bir bölgeye dağılmış durumdadır. TiCoSb malzemesinde (Şekil 6.8a) durum yoğunluklarında Ti ve özellikle Co atomlarının d-orbitallerinden gelen katkı ile Fermi seviyesinde yoğunlaşma olup dik bir tepe bulunmaktadır [40], [52]. $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$



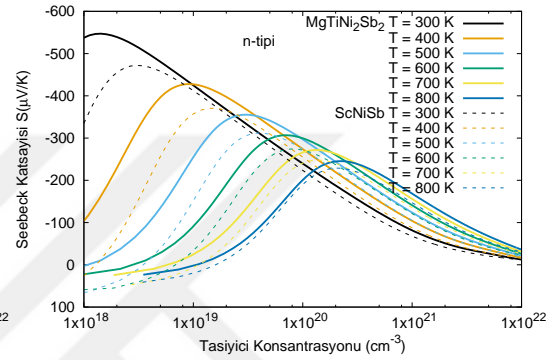
(a) TiCoSb ve $Ti_2FeNiSb_2$, p-tipi



(b) TiCoSb ve $Ti_2FeNiSb_2$, n-tipi



(c) ScNiSb ve $MgTiNi_2Sb_2$, p-tipi



(d) ScNiSb ve $MgTiNi_2Sb_2$, n-tipi

Şekil 6.9 : p ve n tipi katkılama için farklı sıcaklıklardaki Seebeck katsayısı

sisteminde ise Co yerine Fe ve Ni koyduğumuzda bu yeni atomların d-durumları Fermi seviyesinden uzaklaştığı görülmüştür. Bu uzaklaşma, malzemenin Seebeck katsayısını düşürmektedir. ScNiSb'ye baktığımızda Fermi seviyesi civarı ağırlıklı olarak Sc d-orbitallerinden oluşmaktadır (Şekil 6.8c). $MgTiNi_2Sb_2$ 'de ise bu bölgede Ti d-orbitalleri bulunmaktadır ve bu orbitaller Fermi seviyesinde yoğun biçimde yer almaktadırlar.

6.5 Termoelektrik özellikler

Yarı-klasik Boltzmann taşınım denklemi kullanılarak, sabit gevşeme zamanı yaklaşımı altında hesapladığımız termoelektrik nicelikler bu bölümde verilmiştir.

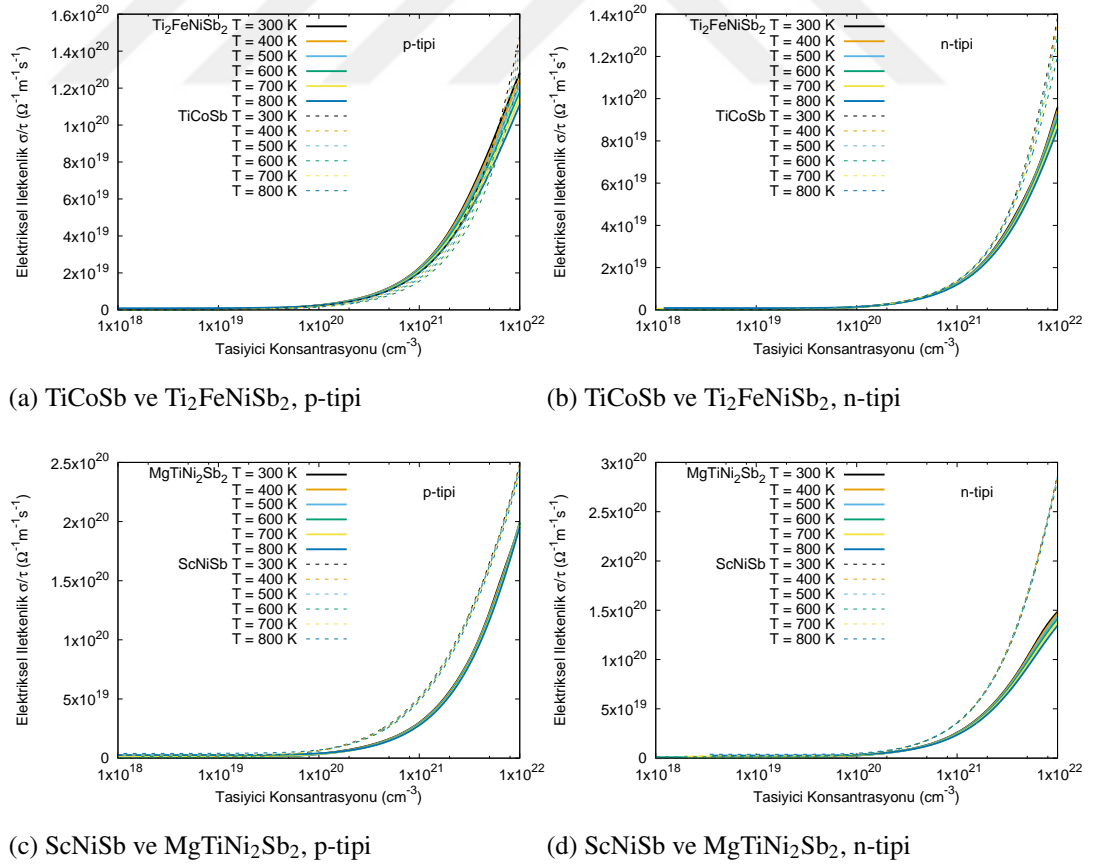
6.5.1 Seebeck katsayısı

Hesaplamalar sonucu elde edilen Seebeck katsayıları taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak ve 300-800 K arasında altı farklı sıcaklık değeri için, p- ve

n-tipi konsantrasyonda Şekil 6.9’da gösterilmiştir. Malzemelerde hem p-tipi hem de n-tipinde düşük bant aralığı sebebiyle belli sıcaklıklardan itibaren düşük konsantrasyonlarda Seebeck katsayısında keskin azalmalar meydana gelmiştir. Bu azalış bipolar etkiden kaynaklanma olup Seebeck katsayısına hem pozitif hem de negatif taşıyıcılardan katkılar gelmektedir. $Ti_2FeNiSb_2$ için elde edilen p-tipi ve n-tipi katkılamadaki Seebeck değerleri durum yoğunluğunda sebebi bahsedildiği üzere $TiCoSb$ malzemesinden daha düşüktür. $ScNiSb$ ile $MgTiNi_2Sb_2$ malzemelerini incelediğimizde ise Sc atomu yerine Mg ve Ti atomları bulunduğu yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarında Seebeck değerinin özellikle p-tipi katkılamada önemli miktarda arttığı görülmektedir.

6.5.2 Elektriksel iletkenlik

Sabit gevşeme zamanına bağlı elektriksel iletkenlik (σ/τ) değerleri sırasıyla p-tipi ve n-tipi katkılama için Şekil 6.10’da verilmiştir. Taşıyıcı konsantrasyonu

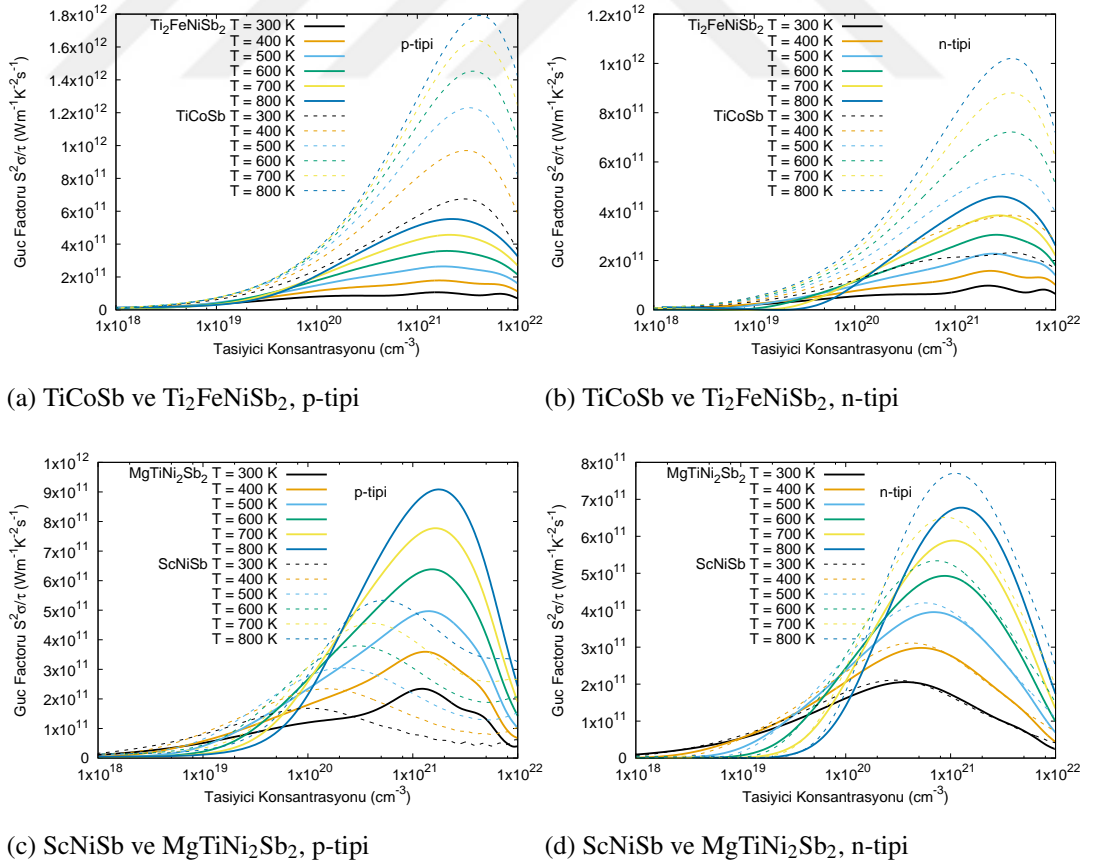


Şekil 6.10 : p ve n tipi katkılama için farklı sıcaklıklardaki elektriksel iletkenlikler.

$1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ değerinden sonra elektriksel iletkenlik değerleri dramatik biçimde artmaktadır. Bu artış sırasındaki sıcaklık bağımlılığı oldukça az olmakla beraber sıcaklık arttıkça iletkenlikte bir miktar azalma meydana gelmektedir. Şekil 6.10a ve b'de TiCoSb ile $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ 'yi karşılaştırdığımızda elektriksel iletkenlik p-tipinde bir fark gözükmemekte, n-tipinde ise $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ taşıyıcı konsantrasyonlardan itibaren daha yüksek konsantrasyonlarda TiCoSb'nin elektriksel iletkenliği daha yüksek çıkmaktadır. ScNiSb ve $\text{MgTiNi}_2\text{Sb}_2$ karşılaştırıldığında ScNiSb'nin elektriksel iletkenliği hem p-tipi hem de n-tipi konsantrasyonda daha yüksektir.

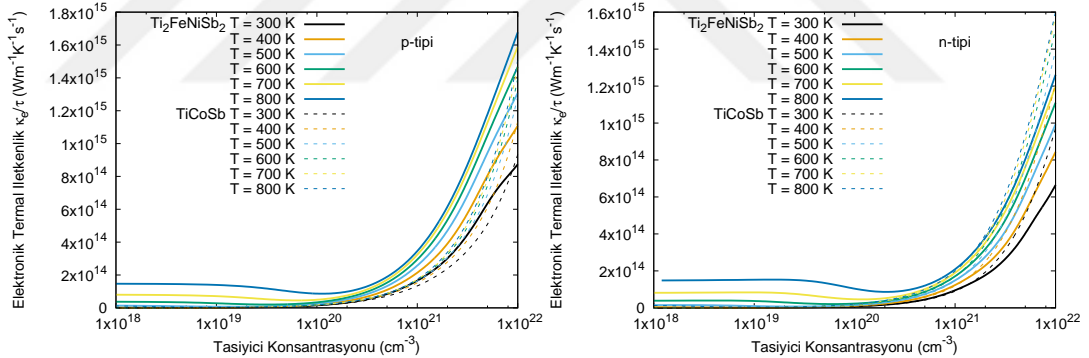
6.5.3 Güç faktörü

Sabit gevşeme zamanı altında güç faktörü ($S^2\sigma/\tau$) taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak p-tipi için Şekil 6.11a ve c'de ve n-tipi için ise Şekil 6.11b ve d'de verilmiştir. Tüm malzemelerde sıcaklık arttıkça güç faktörü değeri de hızlı biçimde artmaktadır. TiCoSb ve $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ için şekilleri incelediğimizde



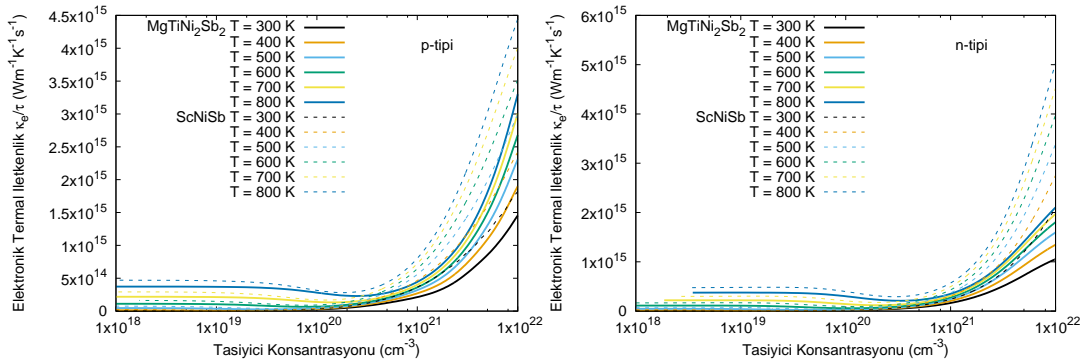
Şekil 6.11 : p ve n tipi katkılama için farklı sıcaklıklardaki güç faktörü.

her iki tip için en yüksek güç faktörü değerleri $3-4,3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ katkılama civarında görülmektedir. Ancak düşük Seebeck değerinden dolayı TiCoSb ile karşılaştırdığımızda, $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ 'nin 800 K'deki güç faktörü tepe değerleri TiCoSb'ye göre[53] p-tipinde 3,2 kat, n-tipinde ise 2,2 kat daha düşüktür. ScNiSb malzemesini incelediğimizde sıcaklık arttıkça en yüksek güç faktörüne karşılık gelen taşıyıcıyı konsantrasyonu değeri de belirgin bir artış göstermektedir. $\text{MgTiNi}_2\text{Sb}_2$ malzemesinde bu tepe değerler p-tipi için sıcaklıkla pek değişmemekte ve $1,5-2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ katkılama civarında görülmektedir. Aynı malzemenin n-tipinde ise sıcaklıkla beraber değişim $4-10 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bölgesindedir. TiCoSb'den $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ 'ye geçişte karşılaşılan güç faktöründeki büyük miktardaki azalma ScNiSb'den $\text{MgTiNi}_2\text{Sb}_2$ 'ye olan geçişte olmamış tersine p-tipi katkılama için önemli artış meydana gelmiştir. $\text{MgTiNi}_2\text{Sb}_2$ malzemesinin 800 K'deki sabit gevşeme zamanı altında güç faktörü ($S^2\sigma/\tau$) ScNiSb'ye göre 1,7 kat fazladır. n-tipi için bu artış geçerli olmayıp 500K'den sonra $\text{MgTiNi}_2\text{Sb}_2$ 'nin güç faktörü bir miktar azalmaktadır.



(a) TiCoSb ve $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, p-tipi

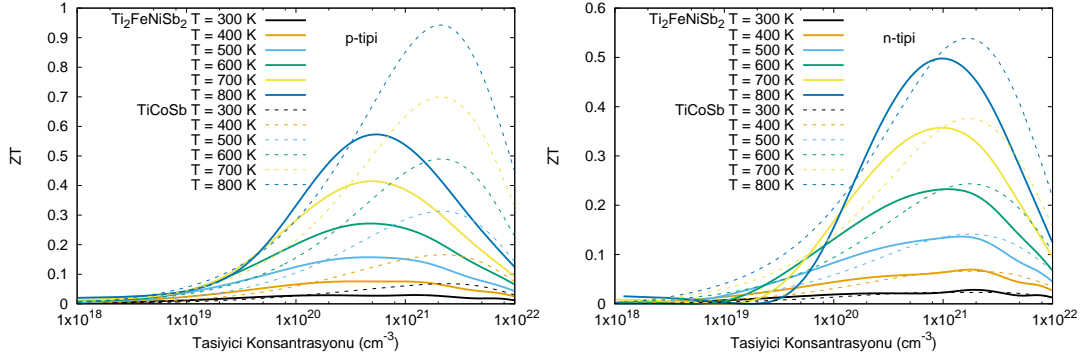
(b) TiCoSb ve $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, n-tipi



(c) ScNiSb ve $\text{MgTiNi}_2\text{Sb}_2$, p-tipi

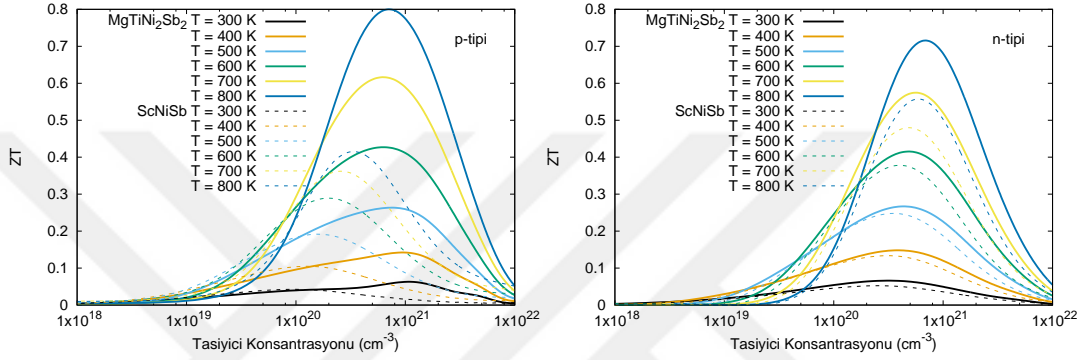
(d) ScNiSb ve $\text{MgTiNi}_2\text{Sb}_2$, n-tipi

Şekil 6.12 : p ve n tipi katkılama için farklı sıcaklıklardaki elektronik termal iletkenliği.



(a) TiCoSb ve $Ti_2FeNiSb_2$, p-tipi

(b) TiCoSb ve $Ti_2FeNiSb_2$, n-tipi



(c) ScNiSb ve $MgTiNi_2Sb_2$, p-tipi

(d) ScNiSb ve $MgTiNi_2Sb_2$, n-tipi

Şekil 6.13 : p ve n tipi katkılama için farklı sıcaklıklardaki ZT değerleri.

6.5.4 Elektronik termal iletkenlik

Hesaplamalar sonucu elde edilen sabit gevşeme zamanına bağlı elektronik termal iletkenlik (κ_e/τ) değerleri p-tipi katkılama için Şekil 6.12a ve c'de ve n-tipi için ise Şekil 6.11b ve d'de verilmiştir. Yüksek katkılama değerlerinde elektronik termal iletkenlik artmaktadır. Ayrıca sıcaklık artışı da hem p-tipinde hem de n-tipinde elektronik termal iletkenliği arttırmakta, bu da ZT değerini azaltan bir faktör olarak öne çıkmaktadır. Çalıştığımız dörtlü yarım-Heusler malzemelerin elektronik termal iletkenlikleri yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarının olduğu bölgede üçlü yarım-Heusler malzemelere göre önemli biçimde azalmalar görülmektedir. Daha düşük κ_e değeri ZT değerinde bir artışa neden olmaktadır.

6.5.5 ZT öngörülürü

Anand ve ark.'nın [12] raporunda $Ti_2FeNiSb_2$ örgü termal iletkenliği TiCoSb'ye göre üç kat daha düşük olarak ölçülmüştür. Benzer olarak aynı yazarların

Çizelge 6.8 : Çalışılan malzemelerin p-tipi ve n-tipi için 500K ve 800K’de öngörülen maksimum ZT değerleri ve bu değerlere karşılık gelen taşıyıcı konsantrasyon değerleri.

Malzeme	Sıcaklık(K)	p-tipi		n-tipi	
		ZT	TK(cm ⁻³)	ZT	TK(cm ⁻³)
TiCoSb	500	0.31	2.3×10 ²¹	0.14	1.9×10 ²¹
	800	0.94	2.1×10 ²¹	0.54	1.7×10 ²¹
Ti ₂ FeNiSb ₂	500	0.15	5.0×10 ²⁰	0.14	1.5×10 ²¹
	800	0.58	4.9×10 ²⁰	0.50	9.0×10 ²⁰
ScNiSb	500	0.19	1.6×10 ²⁰	0.25	3.5×10 ²⁰
	800	0.42	3.3×10 ²⁰	0.55	6.0×10 ²⁰
MgTiNi ₂ Sb ₂	500	0.26	8.0×10 ²⁰	0.27	4.5×10 ²⁰
	800	0.8	7.0×10 ²⁰	0.7	7.0×10 ²⁰

yapmış olduğu temel prensip ve doğrusal fonon Boltzmann taşınım denkleminin çözümü hesaplarında da MgTiNi₂Sb₂ malzemesinin örgü termal iletkenliği ScNiSb malzemesine göre %62 daha düşük çıkmıştır.

TiCoSb ve Ti₂FeNiSb₂ için elde olan deneysel[12] örgü termal iletkenlik değerleri kullanarak ve elektronik gevşeme zamanı için $\tau = 1 \times 10^{-14}$ s değeri seçerek öngörü hesabı yaptığımız ZT değerleri taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak Şekil 6.13a ve b’de sırasıyla p-tipi ve n-tipi için gösterilmiştir. Ti₂FeNiSb₂’de 300 K sıcaklıkta her iki tip için 0.02 civarı olan maksimum ZT değeri 800 K’de p- ve n-tipi katkılama için sırasıyla 0,58 ve 0,50 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 6.8). Bu değerler n-tipi için TiCoSb’nin ZT değerinden %40 daha düşük çıkmıştır. Ti₂FeNiSb₂’nin örgü termal iletkenliğinin düşük olması ZT değerini arttıramamış, aksine düşük güç faktörü yüzünden ZT değeri oldukça küçük kalmıştır. n-tipinde TiCoSb ile Ti₂FeNiSb₂’nin ZT değerlerinde önemli bir fark görülmemiştir.

Yarım-heusler ScNiSb malzemesindeki Sc yerine olan Mg ve Ti değişikliği ise Şekil 6.13c ve d’de de görüleceği üzere ScNiSb’nin değerlerine göre önemli bir ZT artışı sağlamıştır. Burada ScNiSb için örgü termal iletkenlik değerleri Synoradzki ve ark.’nın [14] deneysel çalışmasından alınmıştır. MgTiNi₂Sb₂ malzemesinin ise bildiğimiz kadarıyla deneysel termal iletkenlik ölçümü bulunmamaktadır. Anand ve ark.[12] yapmış oldukları kuramsal çalışmada bu malzemenin 300K’deki değerini 8,81 W/mK olarak hesaplamışlardır. Biz de SbNiSb deneysel değerleri [14] $\kappa_l = \alpha/T^\beta$ fonksiyonuna fit ederek bulduğumuz benzer eğilimi 300K’deki deneysel değeri baz

olarak $\text{MgTiNi}_2\text{Sb}_2$ 'nin 400-800K arası değerler için ekstrapolasyon uyguladık. Bu değerler 400K, 500K, 600K, 700K ve 800K için sırasıyla 7,17; 6,11; 5,36; 4,80 ve 4,36 W/mK'dir. ZT değeri 800K'de p-tipi katkılamada ScNiSb için $ZT=0.42$ iken $\text{MgTiNi}_2\text{Sb}_2$ için $ZT=0.8$ olarak iki kat artış gerçekleşmiştir (izelge 6.8). n-tipinde de bu atom değişimi sonucu ZT değeri azalmamış, yüksek sıcaklıklarda bir miktar artış görülmüştür.



7. SONUÇ

Bu çalışmada üçlü TiCoSb ve ScNiSb ile dörtlü çift-yarım-Heusler $Ti_2FeNiSb_2$ ve $MgTiNi_2Sb_2$ malzemelerinin temel yapısal, titreşimsel ve termoelektrik özellikleri yoğunluk fonksiyonel kuramı ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı temelinde ve yarı-klasik Boltzmann taşınım denklemi çözülerek çalışılmıştır.

Denge örgü parametreleri, hacim modülü, hacim modülünün basınca bağımlılığı hesaplanmış ve üçlü yapıdan dörtlü yapıya olan değişiklikler karşılaştırılmıştır. Co(Sc) yerine Fe(Mg) ve Ni(Ti) konulması ile Ti(Ni) atomların simetri noktalarından uzaklaştığı ve üçlü malzemelerinin kübik yapısının dörtlü yapıda tetragonale dönüştüğü tespit edilmiştir. Pozitif fonon frekansları bize yapıların dinamik olarak stabil olduğu bilgisini vermektedir. Düşük akustik modlarda kütlece ağır antimon atomunun yüksek katkısı bulunmaktadır. Yüksek akustik modlarda ise ağırlıklı katkı daha hafif atomlarından gelmektedir.

Malzemelerin elektronik bant yapısı GGY-PBE çerçevesinde hesaplanmış ve tüm malzemelerde doğrusal olmayan bant aralığına sahip olduğu görülmüştür. $Ti_2FeNiSb_2$ Fermi seviyesinin değerlik bölgesinde Ti ve Fe atomlarının d-seviyeleri yerleşmiş bulunmakla beraber Fermi seviyesine yakın bölgelerde yerleşmeler oldukça az olduğundan malzemenin Seebeck katsayısı değerinin düşük olduğu gözlenmiştir. İlginç olarak ScNiSb malzemesindeki Sc'den Mg ve Ti atom değişimleri $MgTiNi_2Sb_2$ malzemesinin Fermi seviyesini olumlu olarak etkilemiş, Ti d-orbitallerinin katkısı ile Seebeck katsayısında artış gözlenmiştir.

$Ti_2FeNiSb_2$ için elde edilen sabit gevşeme zamanı altında güç faktörü değeri düşük Seebeck katsayısının etkisiyle TiCoSb'ye göre 2,5-3 kat daha düşük çıkmıştır. Bu malzemenin p-tipi ve n-tipi ZT değerleri birbirine yakın çıkmıştır en yüksek değerler 800 K'de p-tipi için 0,58 ve n-tipi için ise 0,5 olarak öngörülmüştür. Yaptığımız bu çalışma ile Co yerine Fe ve Ni atomlarını koyulmasının güç faktörünü ve dolayısıyla ZT değerini kısıtladığını göstermiş olduk.

MgTiNi₂Sb₂ malzemesinin ZT değeri ise 800 K sıcaklıkta p-tipi(n-tipi) taşıyıcılar için 0.8(0.7) olarak öngörölmüş ve bu değer ScNiSb'de 0.42(0.55) civarında görölmüşür. TiCoSb-Ti₂FeNiSb₂ sisteminin aksine Sc nin yerine Mg ve Ti konulması p-tipi ZT değerinde iki kat artış sağlamıştır. ZT değerinin bir'e yakın olması MgTiNi₂Sb₂ malzemesinin umut vaadeden bir termoelektrik malzeme olduğunu göstermektedir.



KAYNAKLAR

- [1] E. Koç and M. C. Şenel, “Dünyada ve Türkiyede Enerji Durumu,” *Mühendis ve Makina*, pp. 1–4, 2013.
- [2] G. P. Meisner, “Thermoelectric Generator Development for Automotive Waste Heat Recovery,” *American Mineralogist*, 2010.
- [3] Y. V. Ivanov, A. T. Burkov, and D. A. Pshenay-Severin, “Thermoelectric Properties of Topological Insulators,” *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 255, no. 7, p. 1 800 020, Jul. 2018.
- [4] D. Nemir and J. Beck, “On the significance of the thermoelectric figure of merit Z ,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, no. 9, pp. 1897–1901, 2010.
- [5] V. K. Gudelli, V. Kanchana, and G. Vaitheeswaran, “Predicted thermoelectric properties of olivine-type Fe_2GeCh_4 (Ch = S , Se and Te),” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 025502, p. 25 502, 2016.
- [6] A. Majumdar, “Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures,” *Science*, vol. 303, no. 5659, pp. 777–778, Feb. 2004.
- [7] A. Polozine, S. Sirotinskaya, and L. Schaeffer, “History of development of thermoelectric materials for electric power generation and criteria of their quality,” *Materials Research*, vol. 17, no. 5, pp. 1260–1267, 2014.
- [8] F. Heusler, “Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen,” *Zeitschrift für Angewandte Chemie*, vol. 17, no. 9, pp. 260–264, 1904.
- [9] N. Arıkan, A. İyigör, A. Candan, Ş. Uğur, Z. Charifi, H. Baaziz, and G. Uğur, “Electronic and phonon properties of the full-Heusler alloys X_2YAl (X = Co, Fe and Y = Cr, Sc): a density functional theory study,” *Journal of Materials Science*, vol. 49, no. 12, pp. 4180–4190, Jun. 2014.
- [10] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, “Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 66, no. 17, pp. 1–9, 2002.
- [11] A. Planes, L. Mäosa, and M. Acet, “Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 21, no. 23, 2009.
- [12] S. Anand, M. Wood, Y. Xia, C. Wolverton, and G. J. Snyder, “Double Half-Heuslers,” *Joule*, 2019.

- [13] Z. Liu, S. Guo, Y. Wu, J. Mao, Q. Zhu, H. Zhu, Y. Pei, J. Sui, Y. Zhang, and Z. Ren, “Design of High-Performance Disordered Half-Heusler Thermoelectric Materials Using 18-Electron Rule,” *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 44, p. 1905044, Nov. 2019.
- [14] K. Synoradzki, K. Ciesielski, I. Veremchuk, H. Borrmann, P. Skokowski, D. Szymański, Y. Grin, and D. Kaczorowski, “Thermal and Electronic Transport Properties of the Half-Heusler Phase ScNiSb,” *Materials*, vol. 12, no. 10, p. 1723, May 2019.
- [15] M. K. Choudhary and P. Ravindran, “Thermal, electronic and thermoelectric properties of TiNiSn and TiCoSb based quaternary half Heusler alloys obtained from ab initio calculations,” *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 1995, pp. 5–7, 2020.
- [16] T. J. Seebeck, *Ueber den Magnetismus der galvanischen Kette*. Berlin: Astor Library, 1821, p. 58.
- [17] T. Tritt, “Thermoelectric Materials : Principles , Structure , Properties , and Applications,” *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 1–11, 2002.
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, B864–B871, Nov. 1964.
- [19] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, A1133–A1138, Nov. 1965.
- [20] R. O. Jones, “Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 87, no. 3, pp. 897–923, 2015.
- [21] Capelle K., “A Bird’s-Eye View of Density-Functional Theory,” *Cond-Mat-Mtrl-Sci*, vol. 1-59, no. 4, pp. 1318–1343, 2006.
- [22] K. Burke, “Perspective on density functional theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. Xc, pp. 1–10, 2012.
- [23] C. F. Matta and R. J. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, C. F. Matta and R. J. Boyd, Eds. Wiley, Jan. 2007, pp. 1–527.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996.
- [25] T. Troev, E. Popov, P. Staikov, and N. Nankov, “Positron lifetime studies of defects in α -Fe containing helium,” *physica status solidi (c)*, vol. 6, no. 11, pp. 2373–2375, Nov. 2009.
- [26] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Physical Review B*, vol. 45, no. 23, pp. 13244–13249, Jun. 1992.
- [27] W. E. Pickett, “Pseudopotential methods in condensed matter applications,” *Computer Physics Reports*, vol. 9, no. 3, pp. 115–197, 1989.

- [28] D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-Conserving Pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 20, pp. 1494–1497, 1979.
- [29] G. K. Madsen and D. J. Singh, “BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities,” *Computer Physics Communications*, vol. 175, no. 1, pp. 67–71, Jul. 2006.
- [30] G. K. Madsen, J. Carrete, and M. J. Verstraete, “BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients,” *Computer Physics Communications*, vol. 231, pp. 140–145, Dec. 2018.
- [31] P. A. M. Dirac, “On the Theory of Quantum Mechanics,” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 112, no. 762, pp. 661–677, Oct. 1926.
- [32] H. Zhu, R. He, J. Mao, Q. Zhu, C. Li, J. Sun, W. Ren, Y. Wang, Z. Liu, Z. Tang, A. Sotnikov, Z. Wang, D. Broido, D. J. Singh, G. Chen, K. Nielsch, and Z. Ren, “Discovery of ZrCoBi based half Heuslers with high thermoelectric conversion efficiency,” *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, p. 2497, Dec. 2018.
- [33] A. H. Romero, E. K. Gross, M. J. Verstraete, and O. Hellman, “Thermal conductivity in PbTe from first principles,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 91, no. 21, pp. 1–7, 2015.
- [34] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, A1133–A1138, Nov. 1965.
- [35] J. P. Perdew and M. Levy, “Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities,” *Physical Review Letters*, vol. 51, no. 20, pp. 1884–1887, Nov. 1983.
- [36] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set,” *Physical Review B*, vol. 54, no. 16, pp. 11 169–11 186, Oct. 1996.
- [37] D. Joubert, “From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999.
- [38] A. Togo and I. Tanaka, “First principles phonon calculations in materials science,” *Scripta Materialia*, vol. 108, pp. 1–5, 2015.
- [39] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011.
- [40] A. N. Gandi and U. Schwingenschlogl, “Thermoelectric Properties of the XCoSb (X: Ti,Zr,Hf) Half-Heusler alloys,” *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 254, no. 11, p. 1 700 419, 2017.
- [41] T. Sekimoto, K. Kurosaki, H. Muta, and S. Yamanaka, “Thermoelectric and Thermophysical Properties of TiCoSb-ZrCoSb-HfCoSb Pseudo Ternary System Prepared by Spark Plasma Sintering,” *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 47, no. 6, pp. 1445–1448, 2006.

- [42] B. Xu, J. Zhang, J. Liang, G. Gao, and L. Yi, “Electronic and optical properties of TiCoSb under different pressures,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 192, pp. 351–355, 2012.
- [43] B. Xu, J. Zhang, X. F. Li, G. Q. Yu, S. S. Ma, Y. S. Wang, and L. Yi, “Electronic structure and assessment of thermoelectric performance of TiCoSb,” *Energy Materials: Materials Science and Engineering for Energy Systems*, vol. 9, no. 1, pp. 104–107, 2014.
- [44] J. L. Baker, R. S. Kumar, C. Park, N. Velisavljevic, and A. Cornelius, “Compressibility and thermoelectric behavior of TiCoSb half-Heusler compound at high pressures,” *Intermetallics*, vol. 95, no. January, pp. 137–143, 2018.
- [45] B. Kocak and Y. O. Ciftci, “The effect of pressure on structural, electronic, elastic, vibration and optical properties of ScXSb (X=Ni, Pd, Pt) compounds,” *Computational Condensed Matter*, vol. 14, no. February, pp. 176–185, 2018.
- [46] S. D. Guo, “Importance of spin-orbit coupling in power factor calculations for half-Heusler ANiB (A = Ti, Hf, Sc, Y; B=Sn, Sb, Bi),” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 663, pp. 128–133, 2016.
- [47] M. J. Winiarski, K. Bilińska, K. Ciesielski, and D. Kaczorowski, “Thermoelectric performance of p-type half-Heusler alloys ScMSb (M = Ni, Pd, Pt) by ab initio calculations,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 762, pp. 901–905, 2018.
- [48] T. Harmening, H. Eckert, and R. Pöttgen, “Defects in half-Heusler type antimonides ScTSb (T = Ni, Pd, Pt),” *Solid State Sciences*, vol. 11, no. 4, pp. 900–906, 2009.
- [49] M. Hebbache and M. Zemzemi, “Ab initio study of high-pressure behavior of a low compressibility metal and a hard material: Osmium and diamond,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 22, p. 224 107, Dec. 2004.
- [50] W. Li, J. Carrete, G. K. Madsen, and N. Mingo, “Influence of the optical-acoustic phonon hybridization on phonon scattering and thermal conductivity,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 20, p. 205 203, 2016.
- [51] R. L. González-Romero, A. Antonelli, A. S. Chaves, and J. J. Meléndez, “Ultralow and anisotropic thermal conductivity in semiconductor As₂Se₃,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 3, pp. 1809–1816, 2018.
- [52] G. Sun, Y. Li, X. Zhao, Y. Mi, and L. Wang, “First-Principles Investigation of the Effect of M-Doped (M = Zr, Hf) TiCoSb Half-Heusler Thermoelectric Material,” *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, vol. 03, no. 12, pp. 78–86, 2015.
- [53] L. Wang, F. Tian, X. Liang, Y. Fu, X. Mu, J. Sun, X. F. Zhou, K. Luo, Y. Zhang, Z. Zhao, B. Xu, Z. Ren, and G. Gao, “High-pressure phases of boron arsenide with potential high thermal conductivity,” *Physical Review B*, vol. 99, no. 17, 2019.

ÖZGEÇMİŞ

25.05.1974 tarihinde Tokat'ta doğdu. Aynı ilde Namık Kemal ilkokulunu ve Tokat Anadolu Lisesini bitirdi. Lisans eğitimini 1993-1997 yılları arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü'nde tamamladı. 1997 yılında Hakkari'de başladığı öğretmenlik görevine 2002'den itibaren Tekirdağ'da devam etmektedir. Evli ve iki çocuk babasıdır.

