

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TIGaSe₂ TABAKALI KRİSTALERDEKİ DOĞAL KUSURLARIN
TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN
TEORİK İNCELENMESİ**

**MURAT ÇAYDAŞI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

GEBZE

2022

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TIGaSe₂ TABAKALI KRİSTALERDEKİ
DOĞAL KUSURLARIN TERMOELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN TEORİK
İNCELENMESİ

MURAT ÇAYDAŞI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MİRHASAN SEYİTSOY

GEBZE
2022

T.C.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**EFFECT OF DEFETS ON THE
THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $TiGaSe_2$
LAYERED CRYSTALS: THEORETICAL
INVESTIGATION**

MURAT ÇAYDAŞI
MASTER OF PHYSICS
DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MIRHASAN SEYITSOY

GEBZE

2022



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/12/2021 tarih ve 2021/60 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 20/01/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Murat ÇAYDAŞI'nın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mirhasan SEYİTSOY

ÜYE

: Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT

ÜYE

: Prof. Dr. Sait EREN SAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada, Boltzman taşıma denklemi ile birlikte ab-initio yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarını uygulayarak TlGaSe₂ üçlü katmanlı dikalkojenitlerin termoelektrik performansını ayrıntılı olarak değerlendirdik. TlGaSe₂ birim hücresinde Se-anyon boşlukları yoluyla içsel yapısal kusurlar yaratarak TlGaSe₂ katmanlı malzemenin örgü termal iletkenliğindeki belirgin azalma için çok frekanslı fonon saçılma merkezlerini tasarlamak üzere yeni bir yaklaşım ilk kez geliştirilmiştir. TlGaSe₂ kristal örgüsünde iki tür Se-boşluk kusuru tasarlanmıştır: birim hücrede (1x1x1) ve süper örgü kafesinde (1x1x4) tek boşluk kusuru. Elektronik yapı hesapları ve kimyasal bağlanma analizleri Se-boşluklarının diğer olası içsel kusurlardan daha elverişli olduğunu ortaya koymuştur. Elektriksel taşınım özelliklerinin Se boşlukları sayesinde kontrol edilebileceği gösterilmiştir. Simülasyon sonuçlarımız, Se-boşluk kusurlarının, TlGaSe₂'nin elektronik özelliklerini, termoelektrik verimliliğini, termal ve elektriksel iletkenliğiyle beraber, termoelektrik güç faktörünü ve performans katsayısını da çarpıcı şekilde etkilediğini göstermiştir. Boltzmann taşınım teorisinin sonuçları, Se boşlukları içeren TlGaSe₂ nin termoelektrik uygulamalar için gelecekte yeni bir düşük boyutlu yarıiletken malzeme olarak düşünülebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Boltzman Taşıma Denklemi, ab-İnitio Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Çok Frekanslı Fonon Saçılma Merkezi, Elektriksel Taşınım, Boşluk Kusurları, Örgü Termal İletkenliği, Termoelektrik Güç Faktörü, Performans Katsayısı ZT.

SUMMARY

In this study, the thermoelectric performance of TlGaSe₂ ternary layered dichalcogenides is evaluated by applying ab initio density functional theory calculations combined with Boltzmann's transport equation. A novel approach to design the intrinsic structural defects via Se-anion vacancies in unit cell has been developed. A new approach has been developed for the first time to design multi-frequency phonon scattering centers for the distinct reduction in lattice thermal conductivity of TlGaSe₂ layered material by creating intrinsic structural defects through Se-anion gaps in the TlGaSe₂ unit cell. Two kinds of Se-vacancy defects in host TlGaSe₂ crystal lattice are engineered: The single vacancy defect induced intrinsically in the unit cell (1x1x1) and in the supercell lattice (1x1x4). Electronic structure calculations and chemical bonding analyses have revealed that Se-gaps are more favorable than other possible internal defects. It is found that the electrical transport properties and thermoelectric efficiency of this semiconductor could be significantly altered by introducing Se-vacancy states into crystalline structure. Simulations show that inclusion of Se-vacancy defects significantly improves the thermoelectric efficiency as well as the thermoelectric power factor and figure of merit (ZT) values of this compound.

Keywords: Boltzmann's Transport Equation, ab-Initio Density Functional Theory, Multi-Frequency Phonon Scattering Centers, Lattice Thermal Conductivity, Electrical Transport, Gap Defects, Thermo Electric Efficiency, Thermo Electric Power Factor, Figure of Merit ZT.

TEŞEKKÜR

Tez danıőmanım Prof. Dr.MirHasan SEYİTSOY'a tez çalıőmam sÜresince yaptığı katkılardan ve yardımlardan dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca eski tez danıőmanım Prof. Dr. Yuriı CHUMAKOV'a da en içten Őükran ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında bana yardımcı olan ve destek veren tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMA VE TERİMLER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Termoelektrik Etki	2
1.2. Termoelektrik Verim	5
2. HESAPLAMALI YÖNTEMİN TEMELLERİ	11
2.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Temelleri	11
2.1.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	12
2.1.2. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımları (GGAs)	12
2.2. WIEN2k Yazılımı için Elektronik Yapı Hesaplamaları	12
2.2.1 Doğrusallığı Artırılmış Düzlem Dalga Yöntemi (LAPW)	13
2.3. Wien2k kodunun yapısı	15
2.4. Boltzmann Transport Denklemi	16
3. HESAPLAMA ÇALIŞMALARI	23
3.1. TlGaSe ₂ 'nin Yapısal ve Fiziksel Özellikleri	23
3.2. Hesaplanan Termoelektrik Nicelikler	27
3.3. Hesaplama Yönteminin Ayrıntıları	32
4. HESAPLAMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	35
5. SONUÇLAR	44
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	55

KISALTMA VE TERİMLER DİZİNİ

<u>Kısaltmalar ve Terimler</u>	<u>Açıklama</u>
TI	: Talyum
Ga	: Galyum
Se	: Selenyum
Z	: Performans katsayısı
σ	: Elektriksel iletkenlik
k	: Elektronik termal iletkenlik
S	: Seebeck sabiti
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
IEA	: Uluslararası enerji ajansı
J	: Elektriksel akım yoğunluğu
ρ	: Elektriksel özdirenc
ξ	: Thomson katsayısı
V	: Üretilen voltaj
Π	: Peltier katsayısı
Q	: Isı
S_{AB}	: Termoçiftin Seebeck sabiti
η	: Termoelektrik cihaz verimliliği
$V_{\text{ext}}(\vec{r})$: Dış potansiyel
$n_0(r)$: Temel durum yoğunluğu
$E[n]$: Evrensel enerji fonksiyoneli
$E_{XC}[n]$: Değiş-tokuş enerji fonksiyoneli
$\mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}$: Elektron başına değiş-tokuş enerji yoğunluğu
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
$E_{XC}^{LDA}[n]$: Parçacık başına değiş-tokuş enerjisi
GGA	: Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı

$E_{XC}^{GGA}[n]$: Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımları cinsinden değiş-tokuş enerjisi
$V(r)$: Küresel potansiyel enerji
U	: Enerji
\dot{u}	: u nun enerjiye göre türevi
$\varphi(r)$: Dalga fonksiyonu
b_{lm}	: Enerji türevi için katsayılar
APW method	: Artırılmış düzlem dalga yöntemi
a_{lm}	: Enerji türevi için katsayılar
$u_{lm}(r)$: r konumundaki dalga fonksiyonunun radyal kısmı
$Y_{lm}(r)$: Küresel harmonikler
Y_{lm}^*	: Radyal karmaşık küresel harmonik fonksiyon
E_l	: Band enerji değişkenleri
R_α	: Yarıçap
C_G	: Düzlem dalga açılım katsayısı
Ω	: Birim hücre hacmi
ψ_k	: k pozisyonunda dalga fonksiyonu
C_n	: (bilinmeyen) açılım katsayısı
φ_{kn}	: kn pozisyonunda dalga fonksiyonu
R_{mt}	: Birim hücredeki en küçük atomun küre yarıçapı
K_{max}	: En büyük K_n vektörü büyüklüğü
K_n	: n konumunda dalga numarası
F-LAPW	: tam potansiyel doğrusalığı artırılmış düzlem dalga yöntemi
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
\vec{v}	: Hız vektörü
$\vec{\nabla}_r$: r konumundaki gradyan
f	: dağılım fonksiyonu
e	: Taşıyıcıların yükü
\vec{E}	: Elektrik alan vektörü
\hbar	: Plank sabiti
$\vec{\nabla}_k$: Momentum uzayında diverjans
f_0	: Serbest elektron sistemi için dağılım fonksiyonu

τ_{relax}	: Gevşeme süresi
r	: Pozisyon
$E(r)$: r konumunda enerji
ϵ_k	: k dalga sayısındaki bant enerjisi
k_B	: Boltzman sabiti
$\mu(r)$: r konumunda elektrokimyasal potansiyel
$T(r)$: r konumunda sıcaklık
$\vec{\epsilon}$: Özenerji vektörü
S	: Yüzey alanı
ρ	: Elektriksel yük yoğunluğu
q	: Elektrik yükü
j	: Akı yoğunluğu
J_E	: Enerji yoğunluğu akısı
J_N	: Parçacık yoğunluğu akısı
P	: Basınç
$\epsilon_n(k)$: Band enerjisi
n	: Band indisi
R_m	: Gerçek uzay örgü vektörü
ϵ_m^n	: m açılım katsayısında ve n bandında bant enerjileri indexi
$\tau(k)$: k dalga numarası için gevşeme süresi
$v(k)$: k dalga numarası konumundaki hız

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil no</u>		<u>Sayfa</u>
1.1:	(a) Bir jeneratörün termokuplunun şematik gösterimi. (b) Bir termoelektrik termokupl soğutucunun şematik gösterimi.	3
1.2:	Termokupların elektriksel olarak seri ve termal olarak paralel olarak nasıl bağlandığını gösteren termoelektrik cihaz ve Seebeck katsayıları.	5
1.3:	Termoelektrik cihazın soğuk tarafı için farklı sıcaklık değerlerinde termoelektrik performans katsayısı (figure of merit) in bir fonksiyonu olarak bir cihazın verimliliği.	7
1.4:	Taşıyıcı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Seebeck katsayısı.	8
1.5:	(a) $TlGaSe_2$, (b) $TlGaSe_{2-111v}$, (c) $TlGaSe_{2-114v}$ bileşiklerinin	10
2.1:	a) Gerçek kristal potansiyeli ve b) kek kalıbı (muffin tin).	14
4.1:	Hesaplanan κ/τ sıcaklık bağımlılıkları.	36
4.2:	Hesaplanan σ/τ sıcaklık bağımlılıkları.	37
4.3:	Hesaplanan termal güç katsayıları.	38
4.4:	ZT_{max} 'ın sıcaklık hesaplanan bağımlılığı.	41

1. GİRİŞ

Modern yaşam tarzımız elektriğe bağlıdır. Bu günlerde asla kapanmaması gereken cihazlar taşıyoruz. Evlerimizde, buzdolabı gibi, bir Wi-Fi modem de her zaman açıktır. Ofiste bilgisayarlarla çalışıyoruz, orada olmadığımızda bile Wi-Fi ile çalışmaya devam edebiliyoruz. Fabrikalar daha fazla makine veya elektronik ekipman üretmek için 7/24 çalışan makineler kullanıyor.

Modern toplum elektrik olmadan tarif edilemezdi. Öte yandan, dünya nüfusunun artması nedeniyle artan talebi karşılamak için enerji üretimi, yüksek ekonomik ve çevresel maliyetle birlikte gelir. Uluslararası enerji ajansına (IEA) göre toplam (emisyon) yayılan gazın üçte ikisi enerji üretiminden meydana gelir. Fosil yakıtlarının çevresel etkisi gaz testi sonucunda alarm seviyesinde olduğunu göstermektedir. 2013'te petrol piyasası küresel enerji kaynağı olarak düşmesine rağmen dünyada enerji kaynağı olarak egemen enerji kaynağı petroldür. Petrol ve kömür toplam enerji kaynağının %63'ünü oluştururken yenilenebilir enerjiler, enerji kaynağının sadece %2'sini oluşturmaktadır [1-3]. Dikkat çekici bir şekilde, fosil yakıtların yakılmasıyla üretilen enerjinin üçte ikisinden fazlası atık ısı olarak kaybolur. Elektriği yeniden üretmek için bu atık ısının bir kısmının geri kazanılmasının, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltabileceği hemen fark edilir. Bu ise, sıcaklık gradyanı ile çalışan ve taşınan ısyı elektriğe dönüştürmek için yakalayan bir termoelektrik cihaz kullanılarak elde edilebilir. Ters etki de mümkündür, bir termoelektrik soğutucudan geçen bir akım bir sıcaklık farkı üretecektir.

Günümüzde düşük verimlilik, termoelektrik cihazların en büyük dezavantajıdır ve bunlar 300 K ve 900 K arasında sıcaklıklarda çalışırken ısı depolanması Carnot verimlilikleri ancak %30'a ulaşır. Genellikle modern soğutucular veya enerji jeneratörleri ile rekabet edebilmek için termoelektrik verimliliğin üç kat artması gerektiği kabul edilir. Termoelektrik verimliliğin iyileştirilmesi, günümüzde ihmal edilen kaynaklardan kaybedilen enerjinin ciddi oranda geri kazanılmasına yol açabilir. Örneğin bir işaret ateşi, cep telefonu şarj cihazı olarak kullanılabilir. Otomotiv motorlarının egzozu, hatta frenlerde sürtünme tarafından üretilen ısı bile yakalanacak ve elektriğe dönüştürülecek ve bu da hibrid otomobillerin verimliliğini artıracaktır. Bu bölümde, termoelektrik

fenomenin temel kavramları, termoelektrik cihazların sınırları ve zorlukları üzerine odaklanacağız.

1.1. Termoelektrik Etki

Termoelektrik fenomen ilk olarak 1821'de Thomas Johann Seebeck tarafından gözlemlendi. Seebeck, iki farklı metalin (termokupl) birleşim noktasını ısıtarak bir voltajın üretilebileceğini gösterdi. Birleşme yeri(junction) ısınınca, elektronlar ve delikler zıt yönlerde hareket eder ve bir voltaj farkı yaratılır. Üretilen voltaj, sıcaklık farkı

$$V = S\Delta T \quad (1.1)$$

ile orantılıdır, burada orantı sabiti Seebeck katsayısı (S) olarak bilinir. 1834'te Jean Charles Athanase *Ters Peltier* etkisini gösterdi. Bir termokupldan akım geçtiğinde, akımın yönüne bağlı olarak belirli miktarda ısı üretildiğini veya yok edildiğini fark etti. Bağlantı noktasından geçen bir akım, yük taşıyıcıları ve bunlarla beraber ısıyı hareket ettirir. Akımın yönü, bağlantı noktasının soğuyup ısınmasını belirler.

Peltier katsayısı, elektrik akımı tarafından çıkarılan veya üretilen ısı arasındaki orana karşılık gelir;

$$\Pi = Q/I \quad (1.2)$$

Burada Π Peltier katsayısı, Q ısı ve I akımdır. Seebeck ve Peltier etkilerinin sadece termokuplda meydana gelmesi, söz konusu etkilerin bir şekilde arayüzle ilgili olduğunu, ancak aslında ilgili malzemelerin hacim özelliklerini içerdiğini de göstermektedir.

Bugün, elektronların malzemelerdeki elektrik akımından sorumlu olduğunu biliyoruz. Bir malzemeyi sıcaklık gradyanıyla ısıtarak, elektronlara sıcak taraftan soğuk tarafa hareket etmelerini sağlarız. Elektronların bu göçü bir voltaj farkı yaratır. Oluşan elektrik alan yeterince güçlü olduğunda, elektronların hareketi duracaktır. Peltier'in keşfinden sadece 21 yıl sonra, William Thomson (daha sonra Lord Kelvin) Peltier ve Seebeck etkisi arasındaki ilişkiyi tanımladı. Lord Kelvin, Peltier ve Seebeck etkilerinin

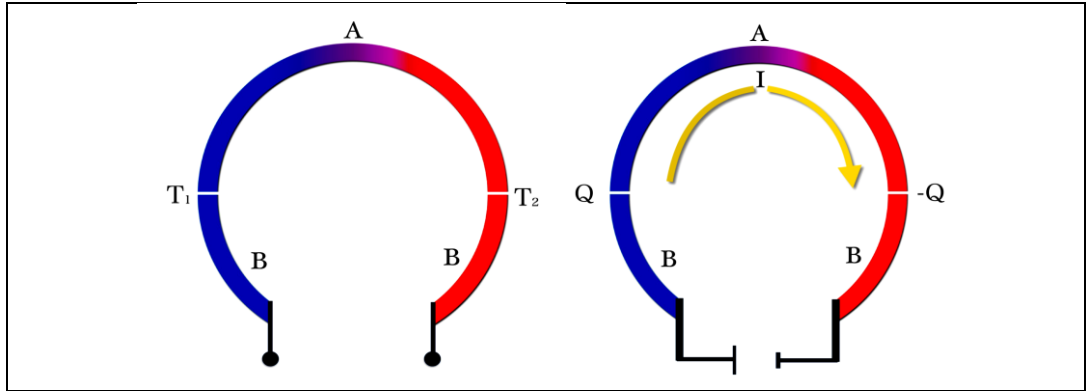
termodinamik ile bağlantılı olduğunu tespit etti. Ek olarak, Peltier katsayısının, Seebeck katsayısının sıcaklık ile çarpımı olduğunu belirledi.

$$\Pi = ST \quad (1.3)$$

Ayrıca Thomson, homojen bir malzemede gerçekleşmesi gereken ve şimdi kendi adıyla anılan başka bir termoelektrik etkiyi öngörmüştür. *Thomson etkisi*, voltaj farkına ve sıcaklık gradyanına maruz kalan homojen bir malzemede meydana gelir. Isı, elektrik akımı ve sıcaklık gradyanı ile orantılıdır. Orantı sabiti ise Thomson katsayısıdır:

$$\frac{dQ}{dt} = -\xi J \Delta T \quad (1.4)$$

Burada dQ , dt ve ΔT sırasıyla ısı, zaman ve sıcaklık gradyanıdır; J akım yoğunluğudur ve son olarak ξ Thomson katsayısıdır [14].



Şekil 1.1: (a) bir jeneratör termokuplunun şematik gösterimi. A ve B, bağlantı noktası farklı sıcaklıklarda olan iki farklı metaldir T_1 ve T_2 . Sıcaklık gradyanı, B malzemesinin serbest uçları arasında bir voltaj farkı üretir. (b) bir termoelektrik buzdolabı termokuplunun şematik gösterimi. Bir I akımı, A ve B malzemesinden geçerek Q ısının emilmesine ve salınmasına neden olur.

Şimdi, Seebeck ve Peltier etkileri arasındaki ilişkiye odaklanacağız. Şekil 1.2 (a)'daki termokuplları ele alalım. Malzeme B, her ikisi de açık birer uca sahip olan iki parçaya bölünürken, diğer uçlar, malzeme A'ya bağlanır. A malzemesini ısıtarak, iki bağlantı arasında bir sıcaklık gradyanı oluşturmak mümkündür. Bununla, termokuplun diferansiyel Seebeck katsayısını hesaplayabiliriz:

$$S_{AB} = \frac{V}{T_{hot} - T_{cold}} = \frac{V}{\Delta T} \quad (1.5)$$

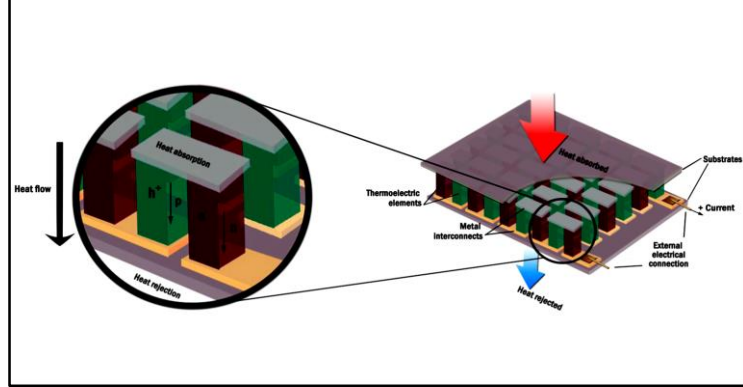
S_{AB} yük taşıyıcıların akış yönüne bağlı olarak pozitif de negatif de olabilir. İlk durumda, üretilen voltaj elektrik akımını sıcak taraftan soğuk tarafa doğru hareket ettirirse, Seebeck katsayısı pozitif olacaktır. Benzer şekilde, Şekil 1.2 (b)'deki gibi Peltier katsayısını tanımlayabiliriz. A malzemesini ısıtmak yerine, B malzemesinin iki serbest ucu arasında bir akım indüklenirse, bu termokupludan akan bir elektrik akımı üretecektir. Akımın yönünün saat yönünde olduğunu varsayarsak, akımın A malzemesine girdiği bağlantı noktası ısınır ve akımın A malzemesinden ayrıldığı bağlantı soğursa Peltier katsayısı pozitif olacaktır. Daha önce de belirttiğimiz gibi, yayılan veya salınan ısı, bağlantı noktalarından geçen akım ile orantılıdır ve orantı sabiti Peltier katsayısıdır. Goldsmid'e göre [14], Seebeck katsayısı;

$$\Pi_{AB} = S_{AB}T \quad (1.6)$$

kolayca ölçülebilir ve Kelvin bağıntıları sayesinde, Peltier katsayısını Seebeck katsayısının bir fonksiyonu olarak ifade etmek mümkündür. Denklem (1.6)'de açıklanan katsayılar, diferansiyel katsayılara karşılık gelir; bu, tek bir malzemenin katsayısı değil, termokuplun katsayısı anlamına gelir. Mutlak Seebeck katsayısı, termokupludaki malzemelerden birinin sıfır S 'ye sahip olması durumunda belirlenebilir. Prof. David Emin'e göre Seebeck katsayısı, hareket eden bir yük tarafından taşınan entropinin ölçüsüdür [15]. Bu Seebeck katsayısı kavramı ile, süperiletkenlerin ikinci malzeme olarak kullanılmasının, ilk malzeme için S 'nin mutlak değerlerini ölçmeye izin verdiği anlaşılabilir. Herhangi bir süperiletken çiftinin diferansiyel Seebeck katsayısı sıfır olduğundan, süperiletkenlere sıfır mutlak Seebeck katsayısı atamak mantıklıdır. Bununla birlikte, oda sıcaklığında üzerinde süperiletken durumda kalan bir malzeme yoktur. Bu nedenle, S sadece düşük sıcaklıklarda ölçülebilir. Seebeck katsayısı, daha önce de belirttiğimiz gibi, sıcaklığa bağlı olarak değişen, malzemeye bağlı bir özelliktir. Seebeck ve Thomson katsayıları arasındaki ilişki, Seebeck katsayısını yüksek sıcaklıklarda

hesaplamaya izin verir. Homojen bir ortam için Thomson katsayısı ve Seebeck katsayısı arasındaki Kelvin ilişkisi şöyledir.

$$\xi = T \frac{dS}{dT} \quad (1.7)$$



Şekil 1.2: Termokuplun elektriksel olarak seri ve termal olarak paralel olarak nasıl bağlandığını gösteren termoelektrik cihaz ve Seebeck katsayıları.

Belirli bir malzemenin mutlak Seebeck katsayısı, bu malzeme ile bir süperiletken arasında bir ısıl çift yapılarak düşük sıcaklıkta ölçülebilir. Daha sonra, Thomson katsayısının değeriyle yüksek sıcaklıktaki S değerlerini belirlemek için Kelvin bağıntısını kullanmak mümkündür. Bu yöntem, kurşun gibi farklı metaller için Seebeck katsayısını belirlemek için kullanılmıştır. Kurşundan bahsediyoruz çünkü bu malzeme diğer malzemeler için S'nin belirlenmesi için referans olarak kullanılabilir. Kurşun gibi çoğu metal, dar bant aralıklı yarıiletken olan iyi termoelektrik malzemelerle karşılaştırıldığında Bi_2Te_3 ($S_{Bi_2Te_3} = 200 \mu V/K$), Seebeck katsayısının küçük değerlerini gösterir ($S_{PB} = -0,8 \mu V/K$).

1.2. Termoelektrik Verim

1911'de Edmund Altenkirch, termokuplun düşük verimlilik problemini analiz etti. Termoelektrik verimliliğin Seebeck katsayısı ve elektrik iletkenliği ile doğru orantılı olduğunu fark etti. Öte yandan, ısıl iletkenlikle ters orantılı olduğunu fark etti. Altenkirch'in gözlemlerine göre, yüksek bir Seebeck katsayısı, voltajda belirgin bir fark elde etmek için ılımlı bir sıcaklık gradyanı gerektirir; bkz. Denklem 1.5. Daha küçük

termal iletkenlik değerleri ΔT 'nin sabit kalmasına yarar, çünkü ısı malzeme boyunca kolayca taşınmaz ve bu nedenle termoelektrik performans artar. Büyük elektriksel iletkenlik değerleri, büyük bir sıcaklık farkının ortaya çıkmasına yardımcı olan Joule ısısı oluşumunu önler. Joule ısısı, hareketli taşıyıcıların statik iyonlarla çarpışmasıyla meydana gelir [14]. Aynı hacimde farklı malzemeleri ele alındığında, bir voltaj uygularsak akımda, bir sıcaklık gradyanı uygularsak ısıda farklılıklar buluruz. Bir voltaj farkı V uygulandığında uzunluk L ve kesit alanı A olan bir malzemedan akan akım I , bu malzemenin elektriksel iletkenliği σ ile belirlenebilir:

$$I = \frac{\sigma VA}{L} \quad (1.8)$$

Benzer şekilde, bir malzemedan geçen ısı Q miktarı, termal iletkenliğe κ ve sıcaklık gradyanına ΔT bağlıdır:

$$Q = -\frac{\kappa A \Delta T}{L} \quad (1.9)$$

Denklem 1.8 ve Denklem 1.9'da gösterildiği gibi hem termal hem de elektriksel iletkenlikler, Seebeck katsayısının yanı sıra malzemelerin sıcaklıkla değişen yapısal özelliklerine bağlıdır. Altankirch'in çalışması, şu anda bildiğimiz şeyin temelini attı: termoelektrik performans katsayısı (ZT). Bir termoelektrik malzemenin performansı, aşığıdaki gibi tanımlanan ZT ile ölçülür: [1-7]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1.10)$$

ZT ne kadar büyükse, termoelektrik malzemenin verimi de o kadar büyük olur. Z nin birimi K^{-1} 'dir. Z sıcaklık T ile değiştiiğinden, boyutsuz ZT değeri seçilir.

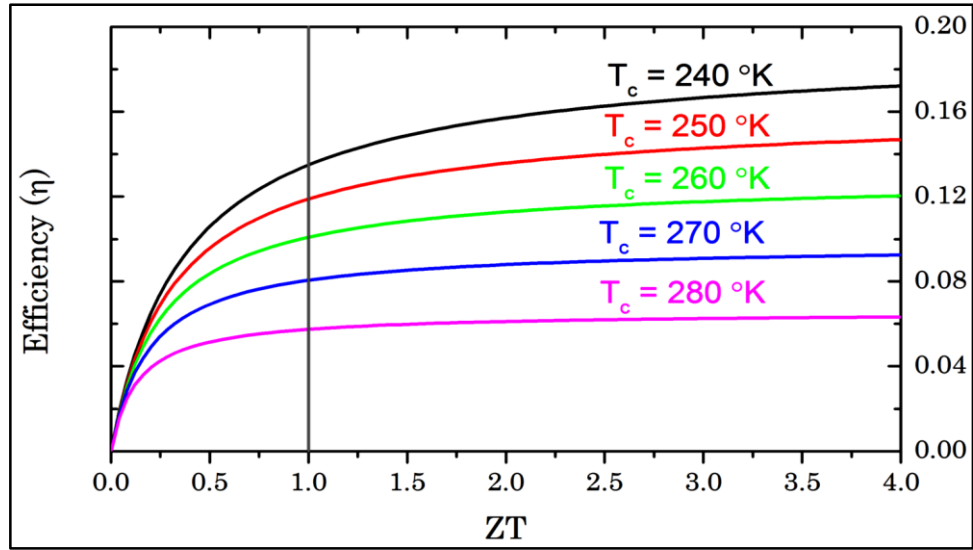
Termoelektrik malzemelerin performans katsayısı değerini artırmak için yüksek Seebeck sabiti, yüksek elektriksel iletkenlik, düşük termal iletkenlik gereklidir. Yarıiletken malzemedde bu üç nicelik bağımsız olmadığı için ve değerleri, elektronik yapı ve saçılma nedeniyle, yük taşıyıcılarının sayısı ve türü ile belirlenmesi önemlidir.

Tüm pratik termoelektrik cihazlar, termal olarak paralel ve elektriksel olarak seri bağlanmış birçok termokupludan oluşmasına rağmen (bkz. Şekil 1.1), bir termokuplun davranışını dikkate almak yeterlidir. Belirli bir termoelektrik cihaz için verimlilik η şu denklemlerle verilir:

$$\eta = \frac{\Delta T \sqrt{1 + ZT} - 1}{T_H \sqrt{1 + ZT} + \frac{T_C}{T_H}} \quad (1.11)$$

Burada Carnot verimliliği, performans katsayısı cinsinden verilmiştir ve [16]:

$$T = \frac{T_H + T_C}{2}. \quad (1.12)$$



Şekil 1.3: Termoelektrik cihazın soğuk tarafı için farklı sıcaklık değerlerinde termoelektrik performans katsayısı (figure of merit) in bir fonksiyonu olarak bir cihazın verimliliği. Çizim çeşitli T_C sıcaklık değerleri için Denklem 1.11'i ifade eder.

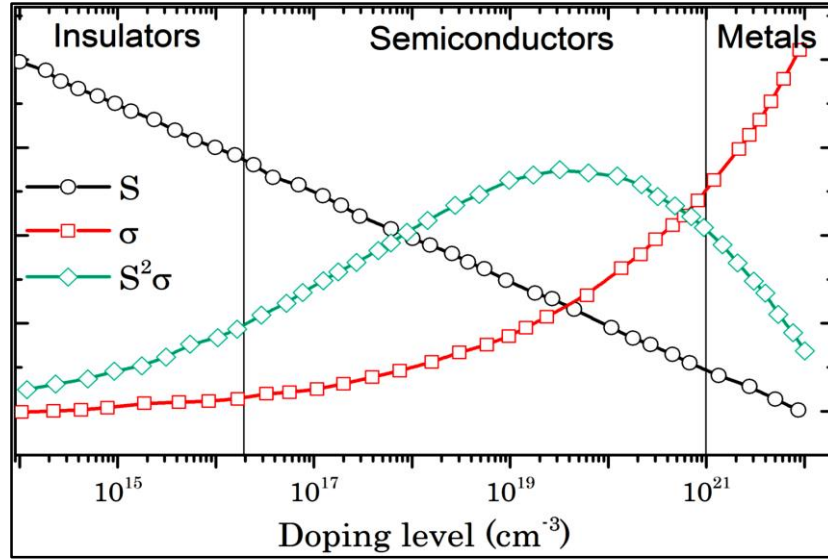
Şekil 1.3'te çeşitli T_C sıcaklıkları için verimlilik eğrileri sunulmuştur. Tüm eğrilerin sıfırda toplanmalarını, mutlak sıfırda yarıilerkenlerde serbest yük taşıyıcılarının olmamasıyla anlayabiliriz.

Termoelektrik verimliliği artırmak için, oluşturan malzemelerin termoelektrik performans katsayıları mümkün olduğunca büyük olmalıdır. Termodinamik olarak

performans katsayısının üst sınırı olmamasına rağmen, değerler henüz optimal olmaktan uzaktır [17]. ZT 'nin çok büyük değerleri için verimlilik

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_H} \quad (1.13)$$

halini alır; bu, *Carnot verimliliği* olarak da adlandırılan ideal bir termodinamik makinenin verimliliğidir. Modern enerji jeneratörleri veya geleneksel soğutucularla rekabet edebilmek için ZT değerlerinin 3 veya 4 kat kadar büyük olması gerektiği iddia edilmiştir.



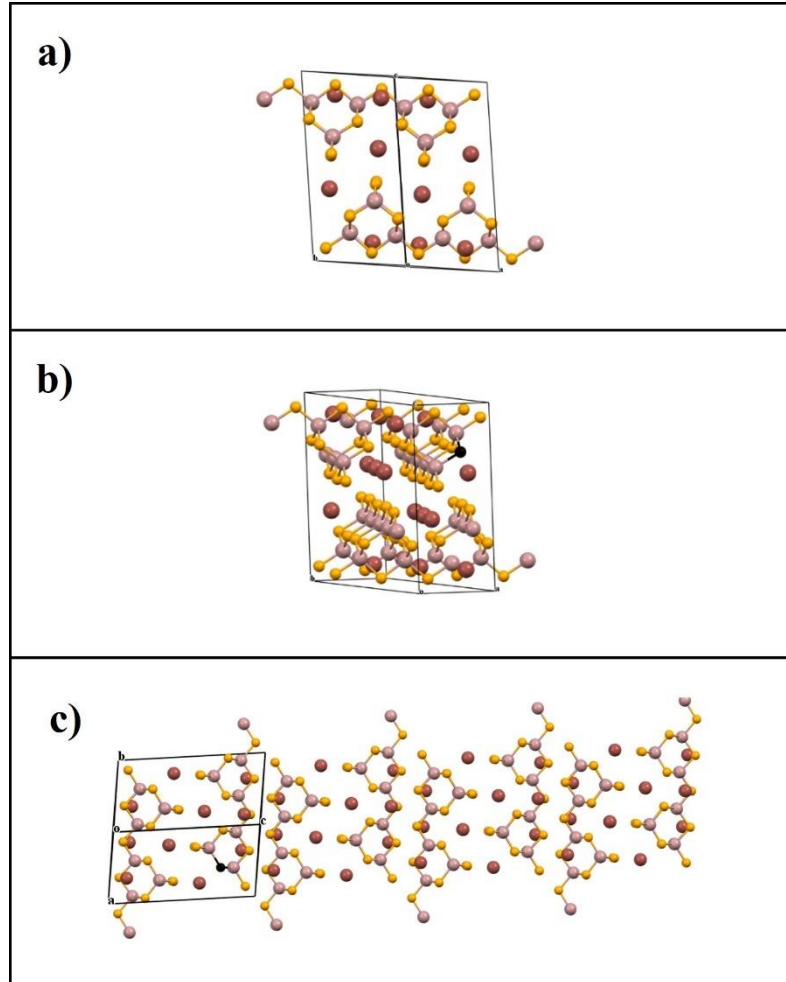
Şekil 1.4: Taşıyıcı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Seebeck katsayısı (S), elektriksel iletkenlik (σ) ve güç faktörünün ($S^2\sigma$) şematik gösterimi.

Daha önce de belirttiğimiz gibi, malzemelerin Seebeck katsayısı büyük olmalıdır. Böylece sıcaklıktaki en küçük gradyan voltajda büyük bir farka yol açacaktır. S 'nin görece küçük değerleri nedeniyle, Seebeck katsayısını $\mu V/K$ birimlerinde ifade etmek gelenek olmuştur. Joule ısıtması nedeniyle kayıpları azaltmak için elektrik iletkenliği de büyük olmalıdır. Elektrik direnci büyükse,

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (1.14)$$

malzemenin ısınması da büyük olacaktır. Aksine, sıcaklık gradyanını korumak ve ısı sızıntısını azaltmak için ısı iletkenliği küçük olmalıdır. Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik arasındaki sıkı ilişki, termoelektrik performansın karmaşık karakterini göstermektedir, bkz Şekil 1.4 [16].

İnorganik yarıiletkenler termoelektrik uygulamalarda termal iletkenliklerinin, diğer iki niceliği sabit tutarken veya artırırken düşürülebilmesinden dolayı avantajlıdır. Bu olay fononlar için termal engel (saçılma merkezi) yöntemi ile yük taşıyıcıları için katkılayarak ya da katı çözelti hazırlama yöntemi ile yapılabilir. Yarıiletkenlerin düşük termal iletkenliğe sahip olması, malzemelerin örgü kusurlarıyla geliştirilebilir olmasına, bundan



Şekil 1.5:(a) TlGaSe₂, (b) TlGaSe₂_111v, (c) TlGaSe₂_114v bileşiklerinin kristal dizilimi. Siyah daire, Se atomu boşluğunu temsil eder.

dolayı da termoelektrik uygulamalar için çalışılacak bir konu olmasına yol açar. Yapısal kusurlar, katıların kaçınılmaz bir özelliğidir. Örgü kusurları, katkılama, safsızlık kirliliği vb, yarıiletkenin hacminde her zaman olan statik kusurlara örneklerdir. Bu nedenle termoelektrik özellikleri geliştirmek için birçok değişik mekanizma vardır. Örneğin (i) kristallerin nano ölçeğe parçalanması (ii) örgü kusurlarının, boşlukların ve özellikle dislokasyonların olması; (iii) kristallerin yeniden yönlendirilmesi [8].

Üçlü talyum-galyum diselenit (TlGaSe_2), katmanlı bir yapıya sahip düşük boyutlu kalkojenür yarıiletken ailesine aittir ve benzersiz elektriksel, fotoelektrik ve optik özellikleri nedeniyle önemli bir araştırma konusudur [9]. Ayrıca, üçlü kalkojenitler de önemli termoelektrik özellikler göstermektedir [10]. Katmanlı yapılara sahip yarıiletkenler araştırma konusu olmuştur, çünkü çok çeşitli içsel kusurlar içerirler. TlGaSe_2 'deki atomların termal hareketinin kristalografik analizi, bu bileşikteki kusurların, bazı birim hücrelerde Se atomlarının yokluğundan kaynaklanan boşlukların varlığı ile ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. Elektronik yapıdaki kusurların görevlerini ve TlGaSe_2 bileşiğinin iki modelinin termoelektrik davranışını incelemek için TlGaSe_2 (I) (Şekil 1a), TlGaSe_2 111v (II) (Şekil 1b) ve TlGaSe_2 114v (III) (Şekil 1c), Se atomunun sırasıyla birim hücrede (1x1x1) düzgün örgüde bir boşluk içeren (1x1x4) oluşturuldu.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) (Wien2k code [11]) ve Boltzmann taşıma denklemi (BoltzTrap code [12]) kodu I-III'ün yarıklasik termoelektrik taşıma özelliklerini hesaplamak için kullanılmıştır (BoltzTrap code [12]).

2. HESAPLAMALI YÖNTEMİN TEMELLERİ

2.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Temelleri

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, çoklu cisim sisteminin Schrödinger denklemini çözmek için yöntemler sağlayan kuantum mekanik bir teoridir. 1964 yılında Hohenberg ve Kohn [18] tarafından harici bir dış potansiyel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ile etkileşime giren herhangi bir çoklu parçacık sistemine uygulanabilen iki teorem şeklinde formüle edilmiştir. Hohenberg ve Kohn teoremleri bunu belirtir:

- Bir etkileşimli parçacık sistemi için $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}^{\vec{}})$, $n_0(\mathbf{r})$ temel seviye durum yoğunluğundan (sabit değeri için hariç) bulunabilir.
- Evrensel bir enerji fonksiyonu $E[n]$, dış potansiyel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}^{\vec{}})$ ile tutarlı olan, etkileşen parçacıkların $n_0(\mathbf{r})$ temel seviye durum yoğunluğuna dayanarak tanımlanır.

Bu teoremler, çoklu cisim sistemine ait fonksiyonların nasıl oluşturulacağı konusunda herhangi bir prosedür sağlamaz. 1965 yılında, Kohn ve Sham [19] çoklu elektron sistemi taban durumu fonksiyonunu yaklaşık olarak belirlemek için bir yöntem sundu. Adı geçen bilim adamları, etkileşen sistemin temel durum yoğunluğunu, çoklu cisim sisteminin tüm etkileşimlerinin *değiş-tokuş korelasyon* enerjisine eklendiği kabulüyle, etkileşmeyen sisteminkine eşdeğer olduğunu varsayarak, çoklu parçacık sistemini bağımsız tek parçacıklar cinsinden ele almanın ve yoğunluğun korelasyon fonksiyonel enerjisi $E_{XC}[n]$ 'yi bulmanın bir yolunu önerdiler.

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonel enerjisi $E_{XC}[n]$ şu şekilde tanımlanır [20]:

$$E_{XC}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}([n], \vec{r}) d\vec{r} \quad (2.1)$$

Burada $\varepsilon_{xc}([n], \vec{r})$, değiş-tokuş korelasyonu enerji yoğunluğudur, yani, sadece n yoğunluğuna bağlı olan \vec{r} noktasındaki elektron başına enerjidir.

Değiş-tokuş korelasyonuna enerjisi fonksiyonelini bulmada kullanılan iki ana yaklaşım vardır.

2.1.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Kohn ve Sham katıyı homojen bir elektron gazı olarak gördüler. Bu isedeğiş-tokuş korelasyonunun sadece lokal olarak etkili olduğu ve dolayısıyla lokal olarak yaklaşılabileceği anlamına gelir. $E_{XC}[n]$ 'ye yaklaşım, yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA, local density approximation) olarak bilinir v şu integral ile tanımlanır [20]:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n) d^3\vec{r} \quad (2.2)$$

2.1.2. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımları (GGAs)

Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımları, genelleştirilmiş gradyan açılımının, yani yoğunluk $n(\vec{r})$ ve $|\nabla n(\vec{r})|$ gradyanının değiş-tokuş korelasyon enerjisi ifadesine dahil edildiği LDA üzerinde bir ilerleme sağlar. Böylece integralin genelleştirilmiş formu [20]:

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) d^3\vec{r} \quad (2.3)$$

olur.

2.2. WIEN2k Yazılımı için Elektronik Yapı Hesaplamaları

Tezdeki tüm teorik hesaplamalar, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) içinde Doğrusallığı Artırılmış Düzlem Dalgası (LAPW) yöntemine dayanan WIEN2k yazılım paketi [21] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. LAPW yöntemi, çoklu cisim sisteminin toplam enerjisi ve temel seviye durum yoğunluğu için Kohn-Sham denklemini çözmenin bir yolunu sağlar. LAPW, birim hücreyi atomları merkez alan örtüşmeyen küreler ve ara bölge olmak üzere ikiye bölgeye böler. WIEN2k, LDA ve GGA nin ikisini de kullanır.

$E_{xc}[n]$ değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelinin yaklaşımlarında GGA için, Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) yöntemi kullanılmıştır [22].

2.2.1 Doğrusallığı Artırılmış Düzlem Dalga Yöntemi (LAPW)

Yukarıda bahsedilen enerji bağıntısını bulmak için çeşitli düzeltmeler denendi. Ancak gerçekten ilk başarılı olan, Andersen tarafından geliştirilen doğrusallaştırma şemasıydı [23] ve bu şema, doğrusallığı artırılmış düzlem dalga yöntemine yol açtı. LAPW'de, atomik küre içindeki her radyal dalga fonksiyonunun enerji bağımlılığı, sabit bir doğrusallaştırma enerjisine karşılık gelen u çözümünün ve aynı enerjide hesaplanan \dot{u} enerji türevinin bir doğrusal kombinasyonu alınarak ifade edilir.

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} u_l^\alpha(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\vec{r}), \quad r < R_\alpha \quad (2.4)$$

$$\varphi(\vec{r}) = \Omega^{1/2} \sum_G C_G \exp(i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}), \quad r \in I \quad (2.5)$$

Burada B_{lm} , A_{lm} 'ye benzer enerji türevi için katsayılarıdır. Kürelerin içindeki baz fonksiyonları, radyal fonksiyonların doğrusal kombinasyonlarıdır. $u_l(r)Y_{lm}(r)$ ve enerji türevleri $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$ açılım fonksiyonlarıdır. u_l , aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.6)$$

ve enerji türevi, $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$ aşağıdaki denklemleri sağlar:

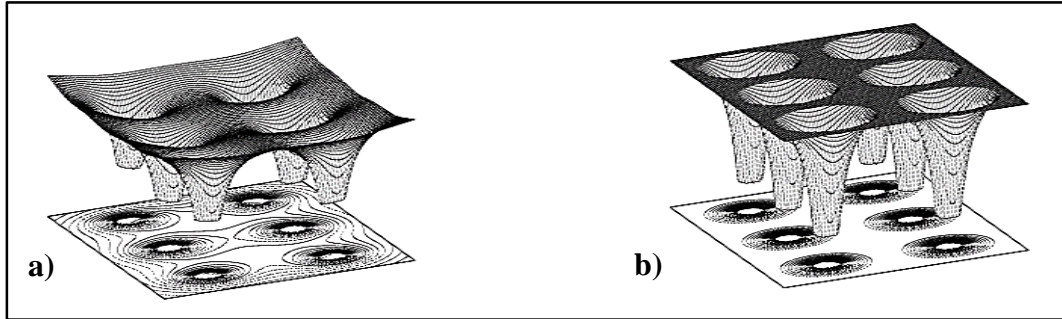
$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (2.7a)$$

Hücresel yöntemle enerji potansiyelinin üstesinden gelen bir potansiyel, her bir örgü noktasının etrafında r_0 yarıçapındaki bir küre içinde izole edilmiş bir iyonu temsil etmek üzere alınan ve başka bir yerde sabit olarak alınan Muffin-tin potansiyelidir

Muffin-tin potansiyeli şu şekilde tanımlanabilir: r_0 komsu bölgelerin yarı mesafesinden küçüktür.

$$U_{m-t}(\mathbf{r}) = \begin{cases} V|\mathbf{r} - \mathbf{R}|, & \text{when } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_0 \\ \text{constant}, & \text{when } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| \geq r_0 \end{cases} \quad (2.7b)$$

LAPW'ler, sabit tutulabilen doğrusallaştırma enerjisinin yakınındaki özenerjilerle özfonksiyonları doğru bir şekilde tanımlamak için yeterince esnek bir temel sağlar. Bu şema, APW'nin aksine tüm özenerjileri tek bir köşegenleştirme ile elde etmemizi sağlar. LAPW'ler, birim hücrenin ara bölgesinde, baz fonksiyonlarının ve türevlerinin sınırdaki sürekli olması şartı ile kürelerin içindeki radyal fonksiyonlarla eşleşen düzlem dalgalarıdır. Bu yöntemde hiçbir yaklaşım yapılmaz ve sonuç olarak böyle bir prosedür genellikle 'tam potansiyel LAPW' (FP-LAPW) olarak adlandırılır. Çok daha eski, kek kalıbı yaklaşımı (muffin-tin), Denklem 2.7'de sadece $l = 0$ ve $m = 0$ bileşenini almaya karşılık gelir. Böylece kürelerin içindeki küresel ortalama ve ara bölgedeki hacim ortalaması alınır.



Şekil 2.1: a) Gerçek kristal potansiyeli ve b) kek kalıbı (muffin tin) yaklaşımında kristal potansiyeli. Kek kalıbı adının nereden geldiği, b'de oluşan şekilden anlaşılmaktadır.

Atomik kürenin içinde $u_l(r)$ ve $\dot{u}_l(r)$ radyal fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonunun küresel harmonikler, $Y_{lm}(r)$, ile çarpımı, radyal Schrödinger denkleminin küre içindeki radyal bir ağ üzerinden sayısal integrasyonu ile elde edilir. LAPW'ler, küreler içinde APW'lerden daha fazla varyasyon serbestliğine sahiptir. Bu

esneklik, bir yerine iki radyal fonksiyonun varlığından kaynaklanmaktadır. Kürelerin içindeki küresel olmayan potansiyeller artık zorluk çekmeden hesaplanabilirler. Bununla birlikte, LAPW'lerin bu ek esnekliği için ödenmesi gereken bir bedel vardır: Baz fonksiyonlarının sürekli türevleri olmalı ve sonuç olarak belirli bir yakınsama seviyesine ulaşmak için daha fazla düzlem dalga katkısı gereklidir. Ayrıca $u_l(R)$, Denklem 2.8'deki asimptotik ifadenin paydasında görünür:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R)} \sum_G C_G J_l(|\vec{k} + \vec{g}|) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (2.8)$$

K-S denklemlerinin çözümü, doğrusal varyasyon yöntemine göre bu bileşik bazın serisine açılabilir;

$$\psi_k = \sum_n C_n \phi_{k_n} \quad (2.9)$$

ve C_n katsayıları Rayleigh-Ritz varyasyon prensibi ile belirlenir. Bu baz kümesinin yakınsaması, $R_{mt} \times K_{max}$ kesme parametresi ile kontrol edilir. Burada R_{mt} , birim hücredeki en küçük atomik küre yarıçapı ve K_{max} , Denklem 2.9'daki en büyük K vektörünün büyüklüğüdür

2.3. Wien2k Kodunun Yapısı

WIEN2k programı iki bölüme ayrılmıştır: 1) Başlatma ve 2) kendi kendine tutarlı hesaplama. Başlatma, kristal yapının kurulmasını ve simetri ile ilgili bilgilerin SGROUP ile kontrol edilmesini içerir ve SYMMETRY bir sonraki adımda, *lstart* kullanarak, atom yoğunlukları giriş dosyalarından oluşturulur. *Scf* döngüsü için başlangıç yük yoğunluğu, DSTART kullanılarak atom yoğunluğunun bir süperpozisyonu olarak üretilir. Kendi kendine tutarlı hesaplamada, ilk olarak, LAPW0 rutini, yük yoğunluğundan hesaplama potansiyelini üretir. Sonra, LAPW1 rutini, matrisi köşegenleştirerek değerlik bandı için özvektörleri ve özdeğerleri hesaplar. Genellikle bu adım, hesaplamada en çok zaman alan kısımdır. Bir sonraki adımda LAPW2 rutini özvektörlerden değerlik yoğunluğunu üretir.

LCORE küresel simetrik bir potansiyel için çekirdek durumlarını ve yoğunluğunu hesaplar ve son olarak karıştırıcı, bir sonraki döngü için girişi oluşturmak için giriş ve çıkış yoğunluğunu karıştırır ve yakınsama kriterlerini kontrol eder.

2.4. Boltzmann Transport Denklemi

Durağan durum için Boltzmann denklemi, tüm nicelikler sadece uzay koordinatlarının fonksiyonu olduğunda ($df/dt = 0$);

$$\vec{v} \cdot \nabla_r f + \frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \nabla_k f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \approx \frac{f - f_0}{\tau_{relax}} \quad (2.10)$$

halini alır. Parçacıklar uzayda

$$dr = \frac{dr(t)}{dt} dt = v(t)dt \quad (2.11)$$

hızlarına göre hareket edecektir. Parçacıklarınüzzerlerine etkiyen kuvvetin etkisi ile momentumları değişir:

$$dk = \frac{dk}{dt} dt = -\frac{eE(r)}{\hbar} dt \quad (2.12)$$

Özdeş fermiyon sistemi için, tek parçacıklı bir k durumundaki ortalama fermiyon sayısı, $E = \varepsilon_k$ için Fermi-Dirac dağılımı, ile verilir:

$$f_0(k, T(r), \mu(r)) = \frac{1}{e^{[\varepsilon_k - \mu(r)]/k_B T(r)} + 1} \quad (2.13)$$

Aşağıda türevleri alalım

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{1}{[e^{(E-\mu)/k_B T} + 1]^2} \frac{e^{(E-\mu)/k_B T}}{k_B T} \quad (2.14)$$

O halde,

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mu} = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = -\frac{(E - \mu)}{T} \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (2.16)$$

f, f_0 'dan sadece biraz saptığından, f , aşağıdaki ifadelerde f_0 ile değiştirilir.

$$\nabla_r f \cong \nabla_r f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\nabla_r \mu + \frac{E - \mu}{T} \nabla_r T \right) \quad (2.17)$$

$$\nabla_k f = \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} = \hbar \vec{v}(k) \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (2.18)$$

Dağılım fonksiyonu daha sonra şöyle yazılır

$$f(k) = f_0(k) - \vec{v}(k) \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau(k) \left[e\vec{\varepsilon} - \left(\nabla_r \mu + \frac{E - \mu}{T} \nabla_r T \right) \right] \quad (2.19)$$

Burada $\vec{\varepsilon} = \vec{E}/\hbar$ dir. ρ, q özelliğinin hacim yoğunluğu, yani birim hacim başına q miktarı olsun. Bu q miktarının akma şekli, $akı$ ile tanımlanır. Q akısı, j olarak ifade ettiğimiz bir vektör alanıdır. Akı yoğunluğu, birim alan ve birim zaman başına q miktarıdır. İlgili akışı tanımlayan bir hız alanı u varsa, yani bir x noktasındaki q miktarının tamamı $u(x)$ hızıyla hareket ediyorsa, o zaman akı tanım gereği yoğunluk çarpı hız alanına eşittir:

$$j = \rho u \quad (2.20)$$

İyi bilinen bir örnek olarak, elektrik yükünün akısı elektrik akımı yoğunluğudur. Enerji akı yoğunluğu

$$J_E = \frac{1}{V} \sum_k E(k) v(k) f(r, k, t) \quad (2.21)$$

ve parçacık akı yoğunluğu da

$$J_E = \frac{1}{V} \sum_k v(k) f(r, k, t) \quad (2.22)$$

şeklinde tanımlanır. İç enerji, termodinamiğin ilk prensibi ile ısı ile ilişkili olduğundan,

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (2.23)$$

bu nicelikler için akımları tanımlayabiliriz; böylece her biri bir korunum denklemini karşılar. Sıfır basınçta

$$dQ = dE - \mu dN \quad (2.24)$$

elde edilir. Benzer bir ilişki, ilgili akımlar için de geçerlidir

$$J_Q = J_E - J_N. \quad (2.25)$$

Bu nedenle, enerjiler kimyasal potansiyele göre ölçülürse, enerji akımı ısı akımı haline gelir:

$$J_Q = \frac{1}{V} \sum_k [E(k) - \mu] v(k) f(r, k, t) \quad (2.26)$$

Toplama işlemi integrale dönüştürülürse, elektrik alan altındaki bir elektrik akımının yoğunluğu ve sıcaklık gradyanı tarafından üretilen ısı akımı yoğunluğunda

$$J_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) f(k) dk \quad (2.27)$$

$$J_Q = \frac{2}{8\pi^3} \int v(k) [E - \mu] f(k) dk \quad (2.28)$$

olur. Bu formüllerde kullanılan dağılım fonksiyonu, yukarıda türetilen dağılım fonksiyonunun, f_0 teriminin ihmal edilmesi ile elde ettiğimiz f değeridir, Denklem 2.19. Açıkça yazacak olursak,

$$J_e = \frac{e^2}{4\pi^3} \left[\vec{\varepsilon} - \frac{1}{e} \nabla_r \mu \right] \int \vec{v}(k) \vec{v}(k) \tau(k) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\vec{k} - \frac{e}{4\pi^3} \nabla_r T \frac{1}{T} \int \vec{v}(k) \vec{v}(k) \tau(k) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) [E(k) - \mu] d\vec{k} \quad (2.29)$$

$$J_Q = \frac{e^2}{4\pi^3} \left[\vec{\varepsilon} - \frac{1}{e} \nabla_r \mu \right] \int \vec{v}(k) \vec{v}(k) \tau(k) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) [E(k) - \mu] d\vec{k} - \frac{1}{4\pi^3} \nabla_r T \frac{1}{T} \int \vec{v}(k) \vec{v}(k) \tau(k) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) [E(k) - \mu]^2 d\vec{k} \quad (2.30)$$

Aşağıdaki nicelikleri tanımlayalım:

$$\vec{\Phi} = \vec{\varepsilon} - \frac{1}{e} \nabla_r \mu \quad \text{Dalga fonksiyonu } \vec{\Phi} \quad (2.31)$$

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3} \int \vec{v}(k) \vec{v}(k) \tau(k) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) [E(k) - \mu]^n d\vec{k} \quad (2.32)$$

Daha sonra akım yoğunlukları K_n cinsinden ifade edilebilir:

$$J_e = e^2 K_0 \vec{\Phi} - \frac{e K_1}{T} \nabla_r T \quad (2.33)$$

$$J_Q = e K_1 \vec{\Phi} - \frac{K_2}{T} \nabla_r T \quad (2.34)$$

Sıcaklık gradyanı olmadığında, yani $\nabla_r T = 0$ iken elimizde:

$$J_e = e^2 K_0 \vec{\Phi} \quad (2.35)$$

ve böylece elektrik iletkenliği

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (2.36)$$

olur. Açık devre durumunda olan bir numune boyunca bir sıcaklık gradyanı olduğunda, o zaman net elektrik akımı yoktur ($J_e = 0$), böylece

$$\vec{\Phi} = \frac{K_1}{eK_0T} \nabla_r T \quad \text{Dalga fonksiyonu } \vec{\Phi} \quad (2.37)$$

ve bu alanın bir potansiyel alan olduğu varsayımı altında, $\vec{\Phi} = -\nabla_r v$, Seebeck katsayısı, voltaj gradyanı ile sıcaklık gradyanı arasındaki oran olarak tanımlanır:

$$S = \frac{K_1}{eK_0T} \quad (2.38)$$

$\vec{\Phi}$ terimini \vec{J}_Q denkleminde koyarsak,

$$K = \frac{1}{T} \left[K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right] \quad (2.39)$$

tanımı altında

$$J_Q = -K \nabla_r T \quad (2.40)$$

denklemini elde ederiz

Taşıma katsayıları, BOLTZTRAP programı [12] kullanılarak sabit saçılma süresi yaklaşımı içinde Boltzmann taşınım teorisi ile hesaplanabilir. BOLTZTRAP, yıldız fonksiyonlarını kullanarak simetriyi dikkate alarak bant enerjileri üzerinde bir Fourier açılımı yapar:

$$\tilde{\epsilon}_n(k) = \sum_{m=1}^M \frac{1}{n_r} \sum_{\alpha}^{n_r} \epsilon_m^n e^{i\alpha R_m k} \quad (2.41)$$

Burada $\tilde{\epsilon}_n(k)$ bant enerjileridir, n bant indisi; M , ϵ_m^n açılım katsayılarının sayısıdır. n_r kristalin nokta grubu simetri işlemlerinin (α) sayısıdır, R_m gerçek uzay örgü öteleme vektörüdür. Yıldız, ters uzayda birinci Brillouin bölgesinde seçilen bir noktayla, bu noktaya denk olan yani birbirilerinden ters örgü vektörünün katları kadar farkedenden ters örgü vektörlerinin kümesidir. Yıldız fonksiyonlarıysa, bir Bloch fonksiyonunun bu özel \vec{k} vektörlerinde tanımlandığı sınıftır. Fourier açılımının ardındaki fikir, bant enerjilerinden daha fazla yıldız fonksiyonu kullanmak ve $\tilde{\epsilon}_n(k)$ 'yi ϵ_m^n katsayılarını tanımlayan bant enerjilerine uydurmak, elektron hızı $v(k)$ ve gevşeme süresi $\tau(k)$ fonksiyonlarını içeren K_n integrallerini hesaplamak için lazım olan tüm taşınım katsayılarını bulmaktır. Hız $v(k)$, $\tilde{\epsilon}_n(k)$ 'yi bant enerjilerine uydurduktan sonra $\tilde{\epsilon}_n(k)$ 'nin k 'ye göre türevleri olarak tahmin edilir:

$$\frac{\partial \tilde{\epsilon}_n(k)}{\partial k} = \sum_{m=1}^M \frac{1}{n_r} \sum_{\alpha}^{n_r} \epsilon_m^n (i\alpha R_m) e^{i\alpha R_m k} \quad (2.42)$$

Saçılma süresi bant yapısından hesaplanamaz. Dejenere katkılı yarıiletkenlerin ve metallerin çoğunda $\tau(k)$ genellikle kT ölçeğinde enerjinin zayıf bir fonksiyonudur ve yaklaşık olarak sabit alınabilir. Bu, sabit saçılma süresi yaklaşımı olarak adlandırılır (CSTA). CSTA içinde $\tau(k)$, termodüç ifadesinde tamamen ihmal edilir. Böylece S , ilk prensiplerden bant yapılarından doğrudan elde edilebilir. Daha sonra, elektrik iletkenliği ve Seebeck katsayısı şu şekilde verilir:

$$\frac{\sigma}{\tau} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int \vec{v}(k) \vec{v}(k) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\vec{k} \quad (2.43)$$

$$S = \frac{\int \vec{v}(k) \vec{v}(k) [E(k) - \mu] \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\vec{k}}{eT \int \vec{v}(k) \vec{v}(k) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\vec{k}} \quad (2.44)$$

Bu nedenle, malzemelerin termoelektrik özelliklerinin hesaplanması, Yoğunluk fonksiyonel teorisi ve Boltzmann taşınım denklemi ile hesaplanan bant yapıları kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi içindeki genelleştirilmiş gradyan yaklaşımını, (PBE-GGA) temel alan istikrarlı tam-potansiyel doğrusallaştırılmış artırılmış düzlem dalgası (FLAPW) yöntemi (WIEN2K kodu), TlGaSe₂, TlGaSe₂_111v, TlGaSe₂_114v elektronik yapısını hesaplamak için uygulanmıştır. Seebeck katsayıları, WIEN2K koduyla hesaplanan bantların analitik bir ifadesini elde etmek için iyi test edilmiş düzleştirilmiş Fourier interpolasyonuna bağlı olan BoltzTraP programı kullanılarak hesaplandı. Seebeck katsayısı ile elektriksel iletkenlik arasındaki ayrışmayı karakterize eden elektronik doyum fonksiyonu (EFF), incelenen bileşikler için TransM kodu ile hesaplanmıştır. Elektronik doyum fonksiyonu (EFF), yüksek performanslı termoelektrik malzemeleri bulma amacı ile ZT'nin elektronik yönünü belirlemeye çalışmak için önerilmiştir ve saçılma mekanizmalarındaki veya termal iletkenlikteki farklılıklardan bağımsızdır. Boşluk kusurlarının TlGaSe₂'nin termoelektrik davranışı üzerindeki rolünü incelemek için Yoğunluk fonksiyonel teorisi ve Boltzmann taşıma denklemleri uygulanmıştır,

3. HESAPLAMA ÇALIŞMALARI

3.1. TlGaSe₂'nin Yapısal ve Fiziksel Özellikleri

Bu bölümde, termoelektrik uygulamalar için geliştirilmiş iki boyutlu katmanlı yarıiletken TlGaSe₂ üçlü bileşiğin potansiyel performansının bir incelemesi sunulacaktır. TlGaSe₂, optoelektronik, termoelektrik, spintronik, elektronik dahil birçok uygulama için araştırılmış çeşitli fiziksel özelliklere sahip TlB^{III}C₂^{VI} (burada B= (In, Ga) ve C= (S, Se veya Te)) geçiş metali dikalkojenitleri ailesine aittir [23-26]. Hacim halinde, TlGaSe₂, oda sıcaklığında görünür spektral bölgede optik bant aralığına sahip p-tipi yarıiletkenidir. [27-31]. TlGaSe₂, katmanların [001] yönü boyunca van der Waals kuvvetleri aracılığıyla zayıf bir şekilde etkileştiği çoklu katmanlar şeklinde büyür. Katmanlar içinde ise, her atom, iyonik-kovalent kimyasal bağlarla komşu atomlarla güçlü bir şekilde bağlanır. Bu nedenle, büyütülen TlGaSe₂ külçeleri, katmanlar arasında çok zayıf bir bağ nedeniyle aşırı ince filmlere kolayca bölünebilir. Elde edilen ince film yüzeyleri son derece pürüzsüz ve aynamsı bir yüzey kalitesine sahiptir. Zayıf van der Waals bağlanması nedeniyle, mekanik olarak TlGaSe₂ ince plakalarından ayrılan yüzeyler neredeyse hiç sarkan bağ (dangling bond) içermez ve bu nedenle kimyasal adsorpsiyon göstermez. Ek olarak, TlGaSe₂ numuneleri, bu nedenle, yüzeyeyakın bölgelerde lokalize, düşük yoğunluklu elektronik durumlara sahip, iki boyutlu katmanlı kristal olarak kabul edilebilir. [25, 27, 29, 30].

TlGaSe₂'nin güçlü yapısal anizotropisi, katmanlaraparalel ve dik yönde elektronik taşınım özelliklerinin güçlü anizotropisi ile sonuçlanır. Oda sıcaklığında, tabakalara paralel yönde elektronik taşıma mekanizması, TlGaSe₂ yasak bant aralığındadoğal yapısal kusurlar tarafından oluşturulan lokalize durumların varlığı ile doğrudan ilişkilidir [29-41].

Katmanlara dik elektrik iletiminin, şu kaçınılmaz yapısal kusurlara karşı oldukça hassas olması beklenir: ardışık katmanların kayması nedeniyle oluşan düzlemsel kusurlar, nokta kusurları, yüklü safsızlıklar, derin seviye tuzakları, dislokasyonlar ve bunların yanı sıra katman istiflenme hatalarına bağlı diğer kristal kafes kusurları [42, 43]. Serbest taşıyıcıların değerlik bandından iletim bandına termal olarak aktive edildiği bantlar arası iletim, yalnızca yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

TlGaSe₂, normal koşullarda daimap-tipi yarıiletkenidir ve bu bileşikte belirgin bir n-tipi iletkenlik elde etmek için çok çaba sarf edilmiştir. Literatürde TlGaSe₂ kristali için p-tipi iletimden n-tipine katkılama teknikleri ile bir dönüşüm de görülmüştür, ancak eklenen safsızlıklar p-tipi iletimini değiştirmez [29, 44]. Büyük konsantrasyonlarda safsızlıkların eklenmesi bile iletim tipini p'den n'ye değiştiremez. TlGaSe₂ kristalindeki p-tipi iletimin kökeni henüz tam olarak anlaşılmamıştır, halen tartışmalıdır.

İçsel verici (donor) durumlarının veya alıcı (akseptör) seviyelerinin, TlGaSe₂'de kristal büyütme süreçleri sırasında ortam havasından kaynaklanan safsızlıklar olan oksijen, nitrojen, hidrojen veya karbon gibi çeşitli doğal kusurlar veya kontrolsüz safsızlık atomları ile Bridgman-Stockbarger tekniğiyle oluşturulabileceği açıktır [31].

Son zamanlarda, katkılanmamış TlGaSe₂'nin bant aralığında foto-indüklenmiş akım geçici spektroskopisi (PICTS) ile birkaç doğal derin seviye yakalama merkezi tespit edilmiştir [45-49]. Katkısız TlGaSe₂'deki bu içsel derin seviye merkezlerinin gerçek kökeni hala bilinmemektedir, ancak bu kusurların p-tipi iletkenlikten sorumlu baskın akseptör derin seviyeler olduğu iddia edilmiştir [45-49].

Ek olarak, katkısız TlGaSe₂, doğal derin alıcı seviyeleriyle, iletim bandı kenarına yakın lokalize sığ verici doğal kusur durumlarının yüksek oranda kompanse olduğu bir yarıiletken olarak ele alınabileceği gösterilmiştir [31]. Alıcı seviyelerinin vericiler tarafından dengelenmesi, TlGaSe₂'nin yarı yalıtkan taşınım performansının nedeni olabilir [31].

TlGaSe₂'nin düşük sıcaklık bölgesinde ferroelektrik yarıiletken olduğu iyi bilinmektedir [52, 53]. Ayrıca, yüksek oranda kompanse TlGaSe₂ yarıiletkeninde iyonize verici ve alıcı durumlarından gelen elektrik dipol momentlerinin de düşük sıcaklık bölgesinde ferroelektrik davranışın nedeni olabileceği malumdur [52, 54].

Grubumuzda yapılan son çalışmalarda [27, 29], TlGaSe₂ saf tek kristallerinin yüzeylerindeki selenyum inhomojenliği, bu dikalkojenitlerin olumlu özellikleri olarak tanımlanmıştır. TlGaSe₂'nin gerçek van der Waals yüzeylerinde hem selenyum kümelerinin, hem de çok düşük konsantrasyonda Se atomlarına sahip bölgelerin var olduğu, bunların büyük olasılıkla kristal büyütme esnasındaki termofiziksel süreçlerde selenyum elementlerinin zayıf çözünürlüğü nedeniyle ortaya çıktığı deneysel olarak gösterilmiştir. TlGaSe₂'daki az miktarda selenyumun kristal birim hücrelerinde rastgele

dağılmış, doğası gereği içsel olan Se-boşluk kusurlarının varlığı olarak kabul edilmesi beklenebilir [27, 29]. Bu kalkojen boşluk kusurları, TlGaSe₂'nin yük taşıma özelliklerini ciddi şekilde etkiler ve bu bileşiğin hiç de önemsiz olmayan iki elektronik özelliğinden sorumlu olabilir: dış kutuplama alanları altında selenyum boşluklarının elektromigrasyonu nedeniyle metal-TlGaSe₂ yarıiletken arayüz bariyerlerindeki Mott tipi yük dağılımları ve metal-TlGaSe₂ yarıiletken - metal cihazların bellek olarak uygulandığı alanlar [29, 30, 55, 56]. Bu yüzden, kristal sentezi veya büyütme sırasında oluşan bileşimsel inhomojenlikler nedeniyle TlGaSe₂ birim hücresinin çeşitli atomik bölgelerinde bir dizi selenyum boşluğu olmalıdır. Kalkojen boşluklarının, bu malzemenin normalde daima p-tipi iletim davranışından sorumlu olması mümkündür.

Bu bölümde, örgüboşluklarının, yani yaygın tek selenyum boşluğunun, TlGaSe₂ katmanlı yarıiletkeninin elektriksel taşıma özellikleri ve termoelektrik performansı üzerindeki etkilerini sistematik ve karşılaştırmalı olarak inceleyeceğiz. Seebeck katsayısını, termoelektrik güç faktörünü, elektronik uygunluk fonksiyonunu ve elektronik termal iletkenliği hesaplamak için TlGaSe₂'nin termal taşınımı hakkında yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) ve Boltzmann taşınım denkleminde dayanan ilk prensip hesaplamalarını kullanacağız.

Hesaplamamız, Se boşluğunun TlGaSe₂'ye gerçekçi konsantrasyonlarla eklenmesinin, malzemenin elektronik taşınımını ve örgütermal özelliklerini önemli ölçüde etkileyebileceğini ortaya koydu. Bulgularımız, TlGaSe₂ katmanlı yarıiletkenin oda sıcaklığı ve üzerinde termoelektrik cihaz uygulamaları için çok yönlü ve gelecek vaat eden bir malzeme olarak uygun olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, bu çalışmanın motivasyonu kusur mühendisliğine bir örnektir, zira TlGaSe₂ dikalkojenlerinin elektronik ve fonon taşıma özellikleri böylece modüle edebilir.

Yapısal olarak TlGaSe₂ katmanlı bileşik, merkezisimetrik monoklinik konfigürasyonda kristalleşir ve genellikle ortam koşulları altında C_{2h}^6 (C2/c) uzay grubuna sahiptir [37-60]. Birim hücre parametreleri şunlardır: $a=10.772(3)$ Å, $b=10.769(5)$ Å ve $c=15,63(5)$ Å ve $\beta=99.993^\circ$, burada β monoklinik açıdır [35-63]. TlGaSe₂'nin ideal birim hücresindeki atomik düzenleme Şekil1(a)'da gösterilmektedir. Monoklinik c-kristalografik yönü ile tabaka yüzeyi arasındaki açı β iken, birim hücrenin a- ve b-kristalografik eksenlerinin tabakaların düzleminde uzandığına dikkat edin.

TlGaSe₂ tabakasının birim hücresi, dört $[\text{Ga}^{3+}\text{Se}_4^{2-}]^-$ anyonik parçadan inşa edilen Ga₄Se₁₀ çok yüzlü (veya elmas benzeri dörtyüzlü kompleks)'tir. GaSe₄ dört yüzlüsü, paylaşılan selenyum iyonları ile köşeler aracılığıyla bağlanır. Yakın paketlenmiş ve özdeş Ga₄Se₁₀ kompleksleri, TlGaSe₂ tek kristal birim hücresinin (001) düzlemine paralel yaklaşık iki boyutlu a-b katmanını oluşturur (quasi two dimensional).

Ga₄Se₁₀ yapı bloklarının üst ve alt kenarları, Tl⁺ katyonları tarafından işgal edilen üç boyutlu üçgen prizmatik boşluklar oluşturan $[110]$ ve $[\bar{1}10]$ yönlerinde birleştirilir. Her Tl⁺ iyon bölgesi yalnızca komşu Se atomlarıyla çevrilidir. Her bir sonraki katman, bir öncekine göre 90°'lik bir açıyla döndürülür ve alternatif katmanlar, ters çevirme işlemi ile karşı karşıya gelir. Böylece, Tl⁺ iyonları, ilkel monoklinik hücrenin düzlem içi köşegenlerini temsil eden $[110]$ ve $[\bar{1}10]$ yönleri boyunca düz bir şekilde sıralanmıştır. [57-61]

İki boyutlu TlGaSe₂ tek tabakasının örgü simetrisi D_{2d} 'nin dörtyüzlü nokta grubuna karşılık gelirken, Ga₄Se₁₀ çokyüzlüsünün nokta simetri özellikleri kübik T_d olarak belirlenir [57,62, 64]. TlGaSe₂ tek kristalinin iki katmanlı monoklinik birim hücresi, Z=16 birim formülü TlGaSe₂ (veya 64 atom içeren) atom içerirken ilkel birim hücre Z=8 tane içerir.

GaSe₄ çerçevesinde, galyum atomu dört selenyum kalkojeni ile kovalent olarak bağlanır. Ortalama Ga-Se kovalent bağ uzunluğu ~ 2.40 Å'dir. Ga-Se bağ mesafesi değerlerindeki sapmalar, 1 Å veya daha azdır [57-64]. GaSe₄ dört yüzlüsünün, merkez konumundaki galyum atomunun yer değiştirmesinden dolayı bozulabileceği varsayılmaktadır [60, 61, 64]. Ortalama Tl-Se bağ mesafesi, talyum ve selenyum iyon yarıçaplarının toplamına karşılık gelir. TlGaSe₂ tek kristalindeki bitişik atomik katmanlar, zayıf çekici van der Waals kuvvetleriyle bağlanır. Katmanın düzlemi içindeki atomlar arasındaki kimyasal bağlanma mekanizması karışık bir iyonik-kovalent karaktere sahiptir. Selenyum boşluk kusurlarının, yani tek-selenyum boşluklarının, diselenyum boşluklarının ve hatta konum dışı kusurunun, $4\text{Tl}^+ - 4[\text{Ga}^{3+}\text{Se}_4^{2-}]^-$ atomik kompleksler oluşturan kimyasal orbitallerin içine yerleştirilebileceğine inanılmaktadır.

Bu çalışmada, TlGaSe₂ birim hücresinin geometrik yapısındaki içsel tekselenyum boşluklu nokta kusurları (Şekil 1.1b) ve süperhücre (Şekil 1.1c) ilk kez ilk prensip hesaplamaları kullanılarak modellenmiştir. Bugüne kadar üçlü TlGaSe₂ yarıiletkenlerinde

bu tür boşluk kusur merkezlerinin doğrudan deneysel gözleminin bulunmadığına dikkatinizi çekeriz.

3.2. Hesaplanan Termoelektrik Nicelikler

Termoelektrik cihazlar ısıyı doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilir ve bunun tersi de geçerlidir [65-70]. Termoelektrik malzemelerin performansı ZT boyutsuz niceliğiyle ölçülür, aşağıdaki gibi tanımlanır [58-71]:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{k} = \frac{S^2 T}{\rho(k_h + k_e + k_{eh} + k_{ph})} \quad (3.1)$$

Burada σ elektriksel iletkenlik, ρ elektriksel özdirenç ($\rho = 1/\sigma$), S Seebeck katsayısı, T mutlak sıcaklık ve k toplam termal iletkenliktir. Genel olarak, p-tipi yarıiletken malzemeler için sırasıyla toplam ısı iletkenlik ifadesi, çoğunluk boşluklarından (k_h), azınlık elektronlarından (k_e), elektronların ve boşlukların bipolar difüzyonundan kaynaklanan termal taşımadan (k_{eh}), ayrıca termal iletkenliğin örgü (veya fonon) kısmından (k_{ph}) gelen dört tür katkının toplamıdır. Malzemelerin termoelektrik güç faktörünün $P = \sigma S^2$ olarak tanımlandığına dikkat edin [58-71]. Güç faktörü, malzemelerin termoelektrik enerji dönüşüm verimliliğini sağlar ve performans katsayısı elektriksel taşınım kısmı ile ilgilidir.

Hem elektron hem de boşluk tipi taşıyıcıların bipolar difüzyonundan kaynaklanan termal iletim gözlemleri, yarıiletken bileşiklerin enerji bant aralığı ile karşılaştırılabilir sıcaklıklarda mümkün olmaktadır. Oda sıcaklığında ~2.1 eV bant aralığı enerjisine sahip TlGaSe₂ tek kristali için, toplam termal iletkenliğe bir bipolar difüzyon bileşeninin katkısı ihmal edilmelidir. Ek olarak, TlGaSe₂ yarıiletkeninin toplam termal iletkenliğine (yükli taşıyıcıların katkılarını dikkate alan) elektronik termal katkı için k_{car} gösterimini kullanacağız. İçsel boşlukların/elektronların, çoğunluk/azınlık yük taşıyıcıları, TlGaSe₂ bileşiğinin Se atom boşlukları tarafından modifiye edilen yasak bant aralığındaki elektronik tuzaklama durumlarının yakalama ve bırakma süreçleri (trapping, detrapping) veya lokalize enerji seviyeleri yoluyla ortaya çıkabilir. Bu doğal kusur seviyelerinin bir

kümesinden delokalize edilen yüklü taşıyıcılar, oda sıcaklığındaki termal süreçlere dahil olabilir ve bu nedenle TlGaSe₂ numunesinin termoelektrik performansını dikkate değer şekilde etkiler. Bu iki konuyu, ilk prensip hesaplamalarını ve Boltzmann taşınım denklemlerini birleştiren teorik bir hesaplama kullanarak ele aldık.

Denklem 3.1'den de anlaşılacağı gibibirim sıcaklık gradyanı başına yüksek bir voltaj üretmek amacı için, yüksek bir elektriksel iletkenlik σ , büyük bir Seebeck katsayısı S ve düşük bir k ile ZT değerini artırmak gereklidir. Bununla birlikte, bu parametreler güçlü bir şekilde birbirine bağımlıdır; toplam termal iletkenliğin örgüsel bileşenigörecebağımsız bir parametredir, diğer özellikler ise birbiriyle orantılıdır. Ayrıca, örgü termal iletkenliği toplam termal iletkenliğinin ana bölümünü oluşturur [58, 72, 73]. Örgü termal iletkenliği, toplam ısı iletkenliğinden elektriksel bileşeni çıkararak tahmin edilebilir [72, 73].

TlGaSe₂ tek kristallerinin toplam termal iletkenliği, fononların, yüklü taşıyıcıların veya her ikisinin termal iletkenliklerini düşürerek azaltılabilir. Bununla birlikte, toplam termal iletkenliğin elektronik kısmının sıfırlanması, yarıiletkenlerin elektrik iletkenliğinde bile büyük bir azalmaya yol açabilir, çünkü bu parametreler genellikle Wiedemann - Franz yasasında birleştirilir [58].

$$\frac{k}{\sigma} = L \cdot T \quad (3.2)$$

Burada Lorentz oranı olarak bilinir ve yeterince yüksek sıcaklıklarda $L \rightarrow L_S = \pi k_B^2 / 3e^2 = 2,44 \times 10^{-8} W\Omega/K^2$ Sommerfeld katsayısına döner. Örgü anharmonikliğine sahip TlGaSe₂ katmanlı yarıiletkeni için, örgü termal iletkenliğinde değişimler, en iyi termoelektrik performansı elde etmek için en etkili stratejidir.

Günümüzde, fononların taşınmasını bloke etmek için çeşitli atomistik ölçek stratejileri büyük ilgi görmektedir, çünkü bunlar, ev sahibiörgüye gömülü misafir atomlar içermeleri nedeniyle ekstra bir fonon saçılma kanalını doğrudan tetikleyebilen teknikleri temsil etmektedir [69-73].

Fonon termal taşınımı için teorik araçlar, örgü kusuru mühendisliğine ve/veya atomlar arası anharmonik potansiyelin tasarımına dayanır. Isı akımlarının katı içerisinde

fononlardan saçılmasının, ki bu katılarda direncin sebebidir, neden kaynaklandığını nitel olarak Matthiessen formülüyle inceleyebiliriz [69]:

$$k_{ph} = \frac{1}{3} \int C_v(\omega) v(\omega) \Lambda(\omega) d\omega \quad (3.3)$$

Burada $C_v(\omega)$, birim hacim ve birim frekans başına özgül ısı; $v(\omega)$, ω frekansına sahip fonon için grup hızı ve $\Lambda(\omega)$ fononların ortalama serbest yoludur.

Genellikle dağılım eğrileri daha büyük eğimli olduğundan, akustik fonongrup hızlarının, optik modlara benzer örgü titreşim modlarınınkinden çok daha yüksek olduğu iyi bilinmektedir [69-73]. Denklem 3.3, akustik fonon frekans aralıklarında fonon saçılma mekanizmaları yoluyla akustik fonon durumlarının ortalama serbest yolunu azaltmanın, TlGaSe₂'nin toplam termal iletkenliğinin örgü bileşenini azaltmanın tek yolu olduğu sonucuna varmamıza yardımcı olur. Dikkatimizi, TlGaSe₂ kristal konağına gömülü, düzensiz olarak dağılmış kusurlu bölgeler aracılığıyla fonon taşınımını engelleyici kusur mühendisliği yaklaşımına odaklıyoruz. Bunlardan bazıları şöyle: 1) ağır metal atomları ile katkılamak; 2) konak TlGaSe₂ örgü yapısının çeşitli katyon ve/veya anyon konumlarındaki kurucu atomların, daha büyük etkin iyonik yarıçapa sahip başka izovalent atomlarla kısmi ikamesi; 3) TlGaSe₂ birim hücrelerindeki kalkojen atomlarının yerinde içsel, boşluk tipi nokta kusurlarının oluşumu. Konak atomların boşluk kusurları ile yer değiştirmesinden kaynaklanan lokalize yapısal yeniden düzenlemeler hem bireysel bağ uzunluğundaki hem de kusur iyonlarını çevreleyen değişikliklerden dolayı kuvvet sabitlerinde önemli bir azalmaya yol açabilir. Zayıf bağlanmış nokta kusurları, safsızlıklar ve ikame atomları, yerel ve uyumsuz bir şekilde titreşir ve böylece TlGaSe₂'de fonon camı benzeri davranışa neden olabilir. Bu nedenle, ısı taşıyan fononların saçılmasıyla TlGaSe₂'deki farklı selenyum atomlarının yerine boşluk tipi kusurların örgü termal taşınımını büyük ölçüde bastırmasını ve söz konusu malzemenin yük taşıma özelliklerini etkilememesini (veya minimum düzeyde etkilemesini) bekliyoruz. Ek olarak, bu kusurların varlığı, TlGaSe₂ yarıiletkeninin yasak bant aralığında, iletkenlik ve/veya değerlik bantlarına serbest taşıyıcı sağlayabilen, enerjik açıdan uygun doğal kusur durumlarının oranını artırabilir.

Genel olarak, elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısı değerleri gibi yarıiletken malzemelerin elektronik taşıma özellikleri, ilk prensip hesaplamaları kullanılarak yarıklasik Boltzmann teorisinden hesaplanabilir [69, 74,75]. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği standart ifadeden elde edilebilir [69, 74, 75]:

$$\begin{aligned}\sigma(T) &= e \int \mu(E)f(1-f)N(E)dE \\ &= e^2 \int \tau(E,T)v^2(E)N(E) \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE\end{aligned}\quad (3.4)$$

Burada e temel yük, $N(E)$ yüklü taşıyıcılar için durum yoğunluğu, $f = f(E)$ yarıiletkenlerdeki taşıyıcılar için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, $\mu(E)$ yük taşıyıcı hareketliliği, $\tau(E, T)$ verilen sıcaklıkta enerjiye bağlı gevşeme zamanı, $v(E)$, E ile $E + dE$ arasında enerjiye sahip taşıyıcıların, aynı zamanda Fermi hızı (v_F) olarak da bilinen akım akış yönündeki ortalama hızıdır.

Denklem 3.4'de yarıiletkenlerin elektriksel taşıma özelliklerinde baskın olan Fermi enerjisinin yakınında, E_F 'nin üstünde veya altında yer eden termal olarak etkinleştirilmiş içsel yük taşıyıcıları (elektron ve/veya boşluk) için yalnızca yerel enerji durumlarını ele alıyoruz.

Bu nedenle, yukarıdaki koşuldan $f(1-f) = -k_B T \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right)$ olduğunu varsayabiliriz. Genellikle $\left(\frac{\partial f}{\partial E} \right)$ Fermi penceresi olarak adlandırılır. Bu ifade, E enerjisi Fermi seviyesi E_F 'ye eşit olduğunda tepe noktasına ulaşan simetrik bir fonksiyondur.

Termoelektrik malzemeler üzerinde yapılan çeşitli elektronik taşınım deneylerine göre, saçılma süreçlerine dahil olan yük taşıyıcıları için gevşeme süresinin, sabit ve ortalama çarpışma süresine eşit olduğu varsayılabilir: $\tau(E, T) = \langle \tau \rangle$ [69]. Bu nedenle, $\sigma(T)$ 'nin sabit gevşeme süresi açısından sıcaklık bağımlılığı [69] aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{\sigma(T)}{\langle \tau \rangle} = e^2 \int v^2(E)N(E) \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE \approx e^2 \langle v^2 \rangle \langle n \rangle \quad (3.5)$$

Burada $\langle v^2 \rangle$ taşıyıcıların ortalama-kare hızı ve $\langle n \rangle$ hacim başına yüklü taşıyıcı sayısıdır.

Seebeck katsayısı Bloch-Boltzmann ifadesi kullanılarak hesaplanabilir [69, 74, 75];

$$S(T) = -\frac{k_B}{e} \frac{\int_0^\infty \sigma(E) \frac{(E-E_F)}{k_B T} \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE}{\int_0^\infty \sigma(E) \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE} \quad (3.6)$$

Burada k_B Boltzmann sabitidir ve Seebeck katsayısının pozitif işareti, boşlukların çoğunluk yük taşıyıcıları olduğunu gösterir.

Dejenere olmayan bir yarıiletken için Denklem 3.6 yaklaşık olarak

$$S(T) = -\frac{k_B}{e} \left[\ln \left(1.93 \frac{T^{3/2}}{ne} \right) - \alpha + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m^*}{m_0} \right) \right] \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabilir [54]. Burada n serbest taşıyıcı konsantrasyonu, m^* etkin kütle ve m_0 serbest elektron kütlesi, α taşıyıcı hareketliliğinin enerji bağımlılığını belirleyen saçılma parametresidir; $\mu(E) \sim E^\alpha$ belirli saçılma mekanizmalarına bağlıdır.

Farklı saçılma mekanizmaları için taşıyıcı gevşeme süresi aşağıdaki ifadeden belirlenebilir [55];

$$\tau(T, \zeta) = \tau_0 \frac{2}{3} \left(\alpha + \frac{3}{2} \right) \frac{F_{\alpha+1/2}(\zeta)}{F_{1/2}(\zeta)} \quad (3.8)$$

Burada τ_0 enerjiden bağımsız sabittir, $\zeta = \mu/k_B T$ indirgenmiş kimyasal potansiyel ve $F_x(\zeta) = \int_0^\infty \frac{E^x}{1+\exp(E-\zeta)} dE$ Fermi integralleridir [77, 78].

Yarıiletkenlerde taşıyıcıların (elektronlar ve boşlukların) saçılma mekanizmalarının birkaç önemli örneğini verelim [78]. Değerlik bandı ve/veya iletim bandı içindeki durumların belirli bir etkin yoğunluğu için, $N(E) \sim E^{3/2}$, $\alpha = 1.5$, eğer yük taşıyıcıları baskın olarak iyonize safsızlıktan saçılıyorsa, ideal örgüde akustik fononlar tarafından saçılma için $\alpha = -0.5$, polar optik fonon saçılması için ise $\alpha = +0.5$ olur [77, 78]. İçsel nötr kusurlardan taşıyıcı saçılması için taşıyıcı gevşeme süresinin, enerji ve sıcaklığa daha

zayıf bağılı olması ve $\tau = \tau_0$ gibi sabit bir değer olması beklenebilir. Bu nedenle, nötr kusurlardan saçılma mekanizması için $\alpha = 0$ 'dır. Akustik fonon saçılımının genellikle yarıiletken malzemelerde baskın taşıyıcı saçılım mekanizması olduğuna dikkat edilmelidir.

Bununla birlikte, bu çalışmada, TlGaSe₂'nin taşıma özelliklerinin açıklanması için, çeşitli taşıyıcı saçılma mekanizmaları için farklı sıcaklıklarda ve taşıyıcı konsantrasyonlarında τ hesaplanmıştır.

Toplam termal iletkenliğine elektronik katkı ile şöyle ifade edilebilir [58, 69, 72, 73];

$$k_{car} = \frac{1}{3} C_v v_F = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3m^*} \langle n \rangle \langle \tau \rangle \quad (3.9)$$

Burada C_v yarıiletken malzemelerdeki iletim taşıyıcılarına özgü birim hacim başına ısı kapasitesi, v_F bu taşıyıcıların Fermi hızı olarak bilinir. $\langle n \rangle$ ortalama taşıyıcı konsantrasyonu, m^* elektronun/holün etkin kütlesi ve τ onların ortalama serbest saçılma zamanıdır.

Denklem 3.5 ve 3.9'dan, elektronik bileşenin toplam ısı iletkenliğe ve d.c. elektrik iletkenliğine oranı kolaylıkla şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{k_{car}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = L_S T \quad (3.10)$$

Burada L_S Sommerfeld değeridir. Yani Denklem 3.2'de verilen Wiedemann - Franz yasasına ulaşırız.

3.3.Hesaplama Yönteminin Ayrıntıları

Birim hücreye (1x1x1) ve süper hücre örgüsüne (1x1x4) dahil edilen tek - selenyum boşluk kusurlu TlGaSe₂ katmanlı kristalin modelleri bu makale boyunca sırasıyla TlGaSe₂111v ve TlGaSe₂114v, olarak etiketlenecektir.

İlk olarak, yoğunluk fonksiyonel teorisi içindeki, tutarlı tam potansiyel doğrusallaştırılmış ve artırılmış düzlem dalgası (FP - LAPW) şemasını kullanarak saf $TlGaSe_2$ 'nin yanısıra $TlGaSe_2_{111v}$ ve $TlGaSe_2_{114v}$ yarıiletkenlerinin elektronik özellikleri için ilk prensip hesaplamalarını yaptık [69-81]. Hesaplamalarımız için, numunelerin elektronik bant yapısında selenyum boşluklarının neden olduğu değişiklikleri yüksek doğrulukla analiz etmeye için WIEN2k paket kodunda [60] uygulanan Perdew-Burke-Ernzerhof parametrelili genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (PBE-GGA) kullanıldı.

Dalga fonksiyonları, kesişmeyen küreler içinde küresel harmoniklerin serisine açılırken, dış kısımda düzlem dalgalar kullanılır. Hem çekirdek hem de değerlik durumları, spin-yörünge çiftlenmesiyle beraber merkezi alan yaklaşımında tamamen göreceli olarak ele alındı. Birim hücrede kullanılan kek kalıbı (muffin-tin) atomik küre yarıçapları Ga ve Tl atomları için 2.4 Å ve Se için 2.38 Å'dır. Düzlem dalgaların sayısı $RK_{max}7$ 'ye çıkarılmış ve yük yoğunluğu, potansiyel ve dalga fonksiyonlarının açılımındaki kalıba kürelerinde örgü harmoniklerinin l açılmalı momentumu 10'a kadar alınmıştır. Gmax yük yoğunluğu için Fourier açılımı 12 alınmıştır. Yakınsama için enerji kriteri ~5-10 Ry arasında seçilmiştir ve Brillouin bölgesi integrasyonunda yakınsamayı sağlamak için ilk Brillouin bölgesinin indirgenemez köşesinde 200 binden fazla nokta kullanılmıştır. İdeal $TlGaSe_2$ ve Se içsel boşluklarla modellenen $TlGaSe_2_{111v}$ ve $TlGaSe_2_{114v}$ yapılarının elektronik yapısını ve bant boşluğunu araştırmak ve DFT tabanlı yöntemlerin bant aralığı tahminini geliştirmek için Modifiye Becke-Johnson değiş-tokuş potansiyeli (mBJ) kullanılmıştır.

mBJ'de bant aralıkları, oldukça pahalı GW hesaplamaları kadar doğrulukla hesaplanır; atomik "kesin değiş-tokuş" potansiyeline ve bir perdeleme (screening) terimine yarı yerel bir yaklaşımdır. Çalışılan bileşiklerin sabit hücre geometrisi optimizasyonu Quantum Espresso paketinin PWscf kodu kullanılarak yapılmıştır [61]. Optimizasyon hesaplamaları için 30 Ry'lik kinetik enerji kesintisi kullanılmış ve kuvvet yakınsama eşiği 0,05 eV/Å olarak ayarlanmıştır.

Seebeck katsayılarını bulunurken, WIEN2K koduyla hesaplanan bant yapılarının analitik bir ifadesini elde etmek için iyi test edilmiş düzleştirilmiş Fourier

interpolasyonuna dayanan BoltzTraP programı içindeki yarı klasik Boltzmann kinetik taşınım teorisi kullanılmıştır.

Taşınım katsayıları BoltzTraP yaklaşımı çerçevesinde Fermi seviyesi civarında görece yüksek değerler alırlar, ki bu elektron gevşeme süresinin sabit olmasına yol açar. Elektron saçılma süresi Seebeck katsayısı ifadesinin dışında kaldığından, bu katsayı mutlak bir rakam olarak hesaplanabilir ve dolayısıyla ölçülen değerlerle karşılaştırma için daha iyi bir imkân sağlar. Ayrıca, gevşeme süresini hariç tutmak için, performans katsayısı değeri Denklem 3.1'den tahmin edilmiştir, ki bu değer ideal TlGaSe_2 ile TlGaSe_2 111v ve TlGaSe_2 114v'nin de termoelektrik performansını karakterize edebilir. Seebeck katsayısı ile elektriksel iletkenlik arasındaki ayrışmayı karakterize eden elektronik uygunluk fonksiyonu (EFF), TransM kodu [84-86] kullanılarak bahis konusu bileşikler için hesaplanmıştır.

4. HESAPLAMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Şekil 4.1, saf TlGaSe₂ ile tek-selenyum boşluğu modülasyonlu TlGaSe₂111v ve TlGaSe₂114v için, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanan toplam elektronik termal iletkenliğin (elektronlardan ve hollerden gelen kısmi termal iletkenliklerin toplamı) ortalama saçılma süresine bölümünü göstermektedir. ~800 K üzerindeki sıcaklıklarda TlGaSe₂ kristal yapısının bozulabileceğini düşünerek, çalışma sıcaklığını ~200 K – ~800 K arasında seçtik. Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, saf TlGaSe₂'nin bipolar termal iletkenlik değeri, özellikle yüksek sıcaklık bölgesinde, TlGaSe₂111v ve TlGaSe₂114v örneklerinininkinden önemli ölçüde büyüktür.

Denklem 3.9'a göre, yarı iletkenlerin elektronik termal iletkenliği, sıcaklıkla doğrusal olarak artmalıdır. Ancak, Şekil 4.1'da sunulan hesaplama sonuçları, ideal TlGaSe₂ ve TlGaSe₂111v örneklerinde $k_{car}(T)$ için çok farklı sıcaklık davranışı sergiler.

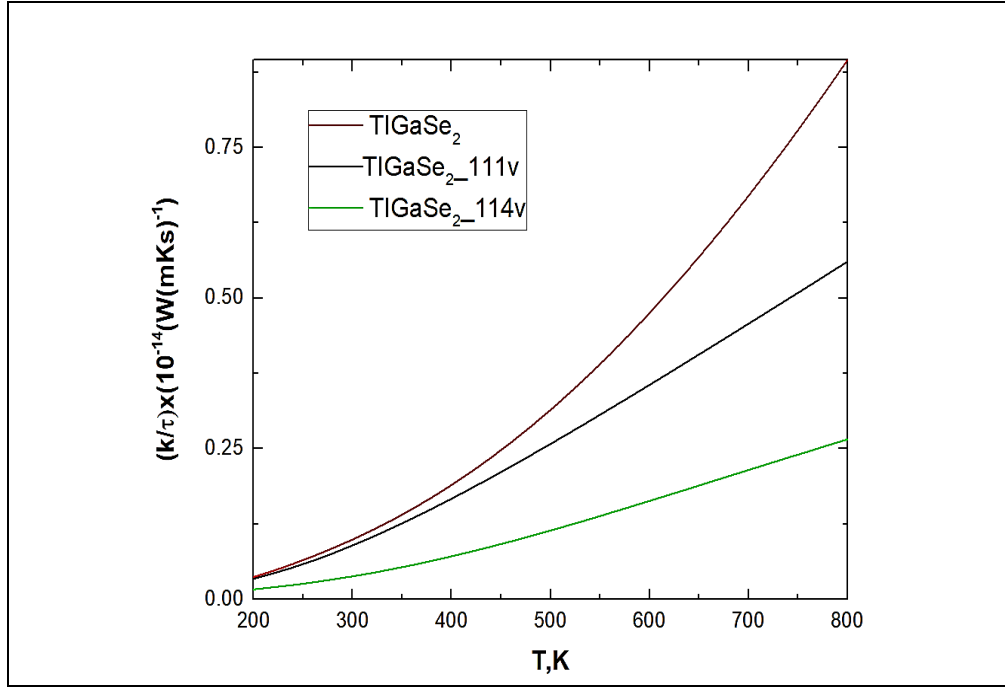
(1x1x4) süperörgüde içsel selenyum boşluk kusuru olan TlGaSe₂114v örneğinin k_{car} eğrisi, Denklem 3.9'dan beklendiği gibi sıcaklıkla daha ılımlı, neredeyse doğrusal olarak artar. $T > 300 K$ 'de $k_{car}(T)$ 'nin doğrusal davranıştan sapma, muhtemelen TlGaSe₂ ve TlGaSe₂111v numunelerinde termal uyarılmalar tarafından üretilen ekstra taşıyıcılardan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.1'de sunulan verilerin karşılaştırılmasından, TlGaSe₂ örgüsündeki doğal tek Se boşluk merkezlerinin konumunun, k_{car} 'ın sıcaklık bağımlılığı üzerinde dramatik bir etkiye sahip olduğu açıkça görülebilir. Hesaplamalarımız, TlGaSe₂ birim örgüsündeki tek selenyum boşluğunun, termal iletkenlikte bir azalmaya, yani ~800 K'de saf olandan %30'luk bir azalmaya yol açtığını göstermektedir. Bu nedenle, (1x1x4) süperhücre içindeki içsel Se boşluk kusuru, $k_{car}(T)$ 'nin azalmasında en etkilidir. TlGaSe₂111v ve TlGaSe₂114v kusur mühendisliği örnekleri için k_{car} 'ın düşük değeri, özellikle $T > 400 - 500 K$ sıcaklığının üzerinde, saf TlGaSe₂'ye kıyasla daha fazla sayıda çoğunluk taşıyıcı saçılma merkezinin bir sonucudur.

Örgü ısı iletkenliği (k_{ph}),

$$k_{ph} \approx \frac{\langle M \rangle \langle v \rangle^3}{T \gamma^2 \langle V \rangle^{2/3}} \left(\frac{1}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.1)$$

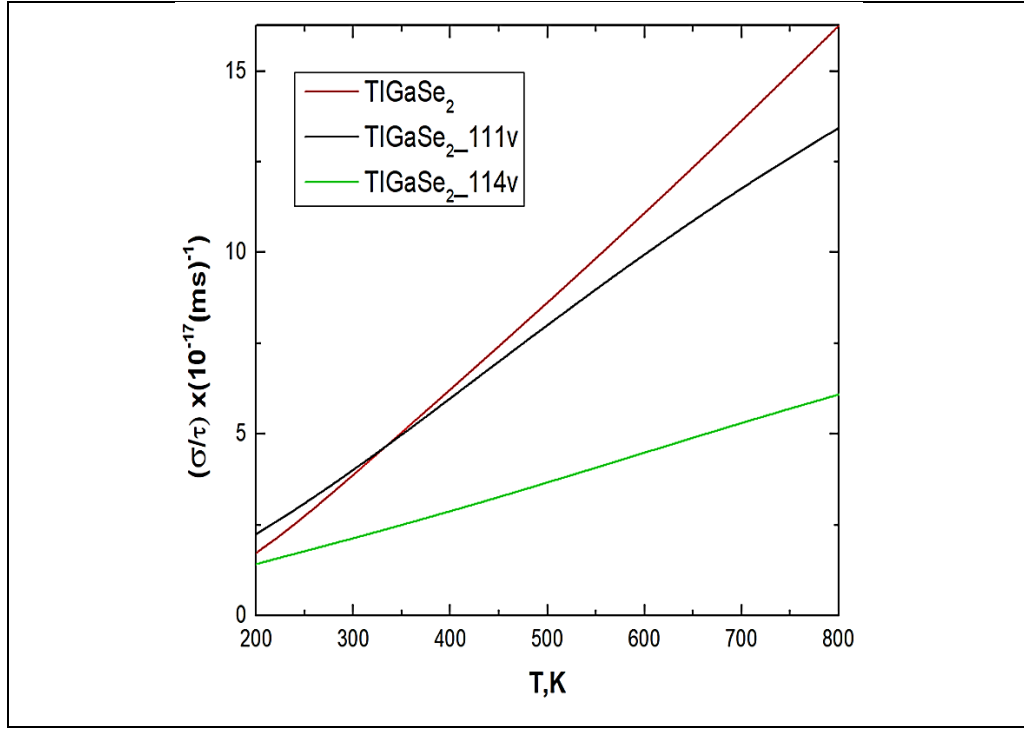
bağıntısı yardımıyla nicel olarak tahmin edilebilir [72-77]. Burada $\langle M \rangle$ ve $\langle V \rangle$, sırasıyla kristal ilkel hücrede atom başına ortalama kütle ve hacimdir; $\langle v \rangle$, sesin ortalama hızı; γ , Grüneisen parametresi veya anharmonikliğin ölçüsü; N , ilkel birim hücrenin atom sayısıdır. Denklem 4.1'e göre k_{ph} , sıcaklığın artmasıyla neredeyse tamamen ters orantılı azalır. Tahminlerimiz, özellikle $\sim 300-400 K$ 'in üzerindeki yüksek sıcaklık aralığında örgü ısı iletkenliğinin toplam ısı iletkenliğe katkısının ancak yüzde birkaç olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, ilk prensip hesaplamalarımızda, incelenen numunelerin termoelektrik parametrelerine k_{ph} katkılarını dikkate almıyoruz.



Şekil 4.1: Toplam ısı iletkenlik bölü ortalama saçılma süresinin hesaplanmış sıcaklık bağımlılıkları.

Selenyum boşluğu kusurlarının TlGaSe₂ katmanlı kristalin malzeme taşıyım parametreleri üzerindeki etkisini daha da netleştirmek için, ideal TlGaSe₂'nin yanı sıra

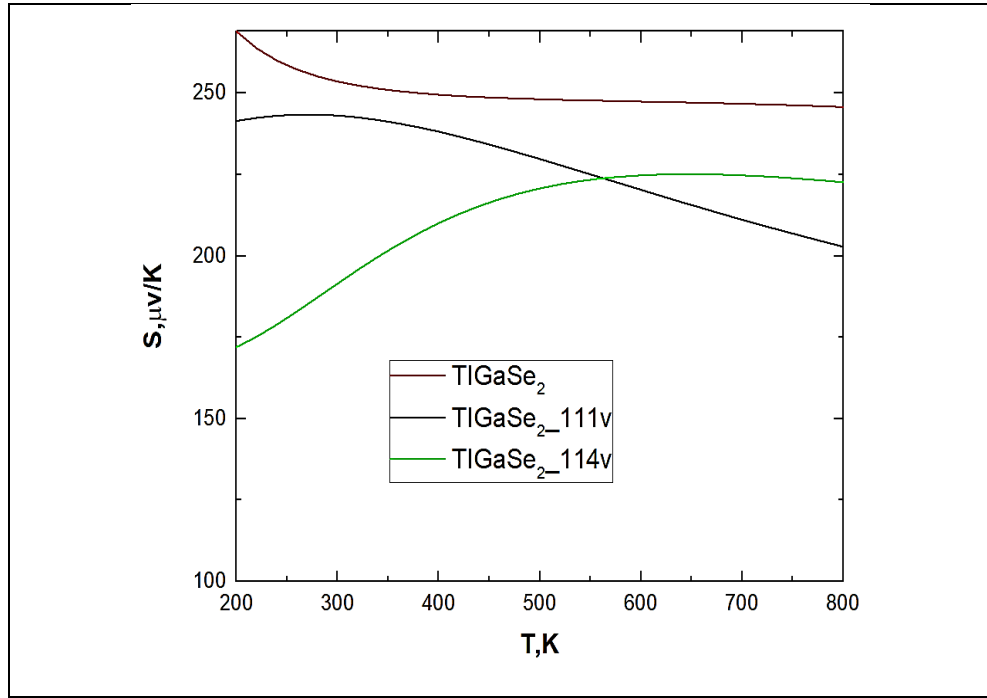
TlGaSe₂1114v ve TlGaSe₂114v örneklerinin elektrik iletkenliklerinin sıcaklık değişiminin ab-initio hesaplamaları yapıldı. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, elektriksel iletkenliğin sıcaklık bağımlılığı, özellikle yüksek sıcaklıklarda, TlGaSe₂ katmanlı yarıiletken içindeki selenyum boşluk pozisyon bölgelerine bağlı olarak önemli ölçüde durdurur. Yük taşıyıcıları tarafından normalize edilen TlGaSe₂, TlGaSe₂_111v ve TlGaSe₂_114v elektrik iletkenliğinin hesaplanan sıcaklık bağımlılığı ortalama saçılma süresi Şekil 2 (b)’de özetlenmiştir.



Şekil 4.2: Elektriksel iletkenlik bölü elektronik saçılma süresinin (τ) hesaplanmış sıcaklık bağımlılıkları.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, elektriksel iletkenliğin sıcaklık bağımlılığı, özellikle yüksek sıcaklıklarda, TlGaSe₂ katmanlı yarıiletkeni içindeki selenyum boşluk konumlarına bağlı olarak önemli ölçüde azalır. 200 K civarındaki düşük sıcaklıklarda, TlGaSe₂_111v ve TlGaSe₂_114v için $\sigma/\langle\tau\rangle$ ’nin mutlak değeri, ideal TlGaSe₂’ninkinden belirgin bir sapma göstermez ve birbirleriyle iyi uyum sağlar. Elektriksel iletkenlik eğrileri ($\sigma/\langle\tau\rangle$), daha yüksek sıcaklık bölgelerinde akustik fonon popülasyonu nedeniyle saçılmanın baskınlığını gösteren farklı eğimlerle, sıcaklıkla doğrusal olarak artar.

TlGaSe₂_114v süperhücrelerinde tekli selenyum boşluğu şeklindeki iç kusur durumları, $\sigma/\langle\tau\rangle$ üzerinde en çarpıcı etkiye sahiptir. İdeal TlGaSe₂ ile karşılaştırıldığında ~800 K’de TlGaSe₂_114v için elektriksel iletkenlik değerinde yaklaşık %65 azalma gözlenir. Bu nedenle, Wiedemann-Franz yasasının, ideal ve kalkojen noktalarında boşluk olan TlGaSe₂ numunelerinde çoğunluk yük taşıyıcılarının ısı taşıma özelliklerini yeterince tanımlamadığını söyleyebiliriz. TlGaSe₂ katmanlı kristal sistemler için Seebeck katsayılarının hem hatasız hem de kusur mühendisliği yoluyla Se boşlukları tarafından birleştirilmiş sıcaklık bağımlılığı Şekil 4.3’te gösterilmektedir. Şekil 4.1’de sunulan Seebeck eğrileri, tüm örneklerin p-tipi yarıiletken olduğunu gösteren pozitif işarete sahiptir.



Şekil4.3: Termo gücün hesaplanmış sıcaklık bağımlılığı.

Bu, termoelektrik taşınımın, TlGaSe₂ birim/süperhücre hacminde bir selenyum atomu yerine boşluk tipi kusurların konmasından sonra bile hol yük taşıyıcıları tarafından baskın olduğu anlamına gelir. Analizimiz, incelenen sıcaklık aralığında ideal TlGaSe₂ için Seebeck katsayısının mutlak değerinin, kusur mühendisliği teknikleriyle değiştirilmiş TlGaSe₂ numunelerinden çok daha büyük olduğunu göstermiştir. 200 K civarında kusursuz TlGaSe₂ kristali için Seebeck katsayısının maksimum değeri ~ 270 µV/K

civarındadır. Şekil 4.3'te sunulan verilerden, TlGaSe_2 'nin termogüç katsayısının ~ 200 K'den itibaren artan sıcaklıkla hafifçe azaldığını göstermektedir. İdeal TlGaSe_2 için ~ 800 K civarında teorik olarak hesaplanan $S(T)$ değeri, ~ 200 K'deki değerden $\sim \%15$ daha düşüktür. TlGaSe_2_{111v} ve TlGaSe_2_{114v} kalkojenitlerin termoelektrik gücünün hesaplanan sıcaklık değişimi, Şekil 4.3'te görülebileceği gibi, TlGaSe_2 için bildirilenden belirgin olarak farklıdır, ki bu fark, içsel selenyum boşluk tipi kusurların varlığına atfedilebilir. TlGaSe_2_{111v} 'nin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Seebeck katsayısı, ~ 200 K $\lesssim T \lesssim 300$ K sıcaklık aralığında sıcaklıktan neredeyse bağımsızdır ve sıcaklık ~ 300 K'nin üzerinden ~ 800 K'e yükseldikçe Seebeck katsayısı da kademeli olarak azalır. Örneğin, teorik analize göre, TlGaSe_2_{111v} için Seebeck katsayısının değeri ~ 800 K'de kabaca ~ 200 $\mu\text{V}/\text{K}$ 'e ulaşır. Bu değer, ideal TlGaSe_2 bileşiğinin değerlerinden yaklaşık $\sim \%20$ daha küçüktür. Yukarıdakilerin aksine, TlGaSe_2_{114v} örneği için Seebeck katsayısının hesaplanan değeri anormal bir sıcaklık davranışı sergiler. Şaşırtıcı bir şekilde, termogüç karakteristiği, ~ 200 K ila ~ 600 K'in biraz üzerindeki sıcaklık aralığında artan sıcaklıkla monoton olarak artar; ~ 600 K'in üzerindeki yüksek sıcaklık rejiminde $S(T)$ 'nin değeri neredeyse sabit hale gelir. $S(T)$ 'deki bu eğilim, TlGaSe_2_{114v} örneğinin teorik olarak hesaplanan elektriksel iletkenliğinin Şekil 4.1-4.4'te çizilen sıcaklık bağımlılığı ile tezat oluşturuyor. Bu arada, yarıiletkenler için teorinin öngörüsüne göre [77, 78], aynı sıcaklık aralığında malzemelerin elektriksel iletkenliği artarsa (ve tersi) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Seebeck katsayısı düşmelidir. TlGaSe_2 kristalindeki dahili Se boşluğu kusurlarının bu bileşiğin termogüç tepkisini nasıl etkileyebileceği senaryosunu tartışmadan önce, teorik olarak hesaplanan termoelektrik taşıma özelliklerinden sorumlu holler için ilgili taşıyıcıların saçılma mekanizmalarının kökenini 200 K ila 800 K arasında değişen sıcaklıklarda ideal TlGaSe_2 katmanlı yarıiletkenin yapısını iyice anlamak önemlidir. Şekil 4.2 ve 4.3'ü karşılaştırarak, TlGaSe_2 'nin elektrik iletkenliği ve Seebeck katsayısının yarıiletkenler için tipik davranışı gösterdiğine dikkat çekiyoruz. Elektriksel iletkenlik sıcaklık arttıkça monoton bir şekilde artar. Buna uygun olarak, Seebeck katsayısı ~ 200 K'de ~ 270 $\mu\text{V}/\text{K}$ 'den ~ 800 K'de ~ 245 $\mu\text{V}/\text{K}$ 'e düşer. İyonize safsızlık (yükü kusurlar) saçılmasının, hem elektriksel iletkenlik hem de TlGaSe_2 Seebeck katsayısının daha büyük değerlerine yol açabilecek daha yüksek taşıyıcı hareketliliği sağlayan saçılma mekanizmasının baskın türü olduğunu

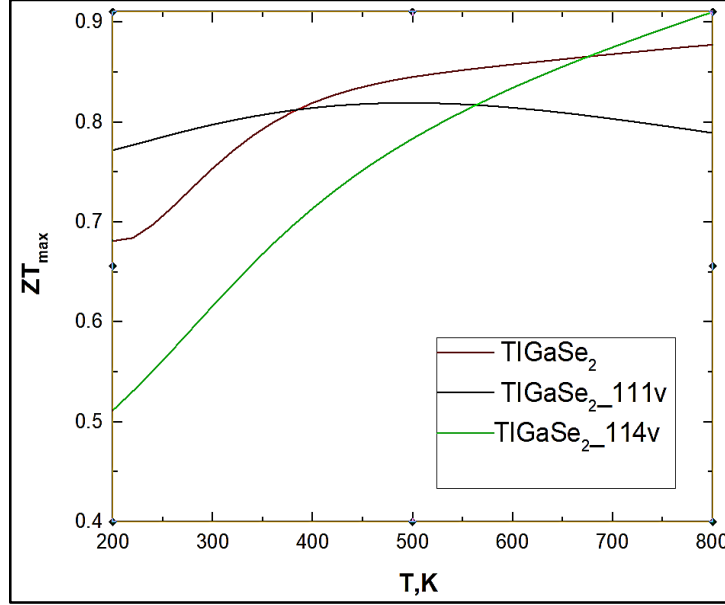
vurguluyoruz [79-87]. Sıcaklık, TlGaSe₂ için genellikle oda sıcaklığının altında olan Debye sıcaklığının üzerine çıktıkça, Seebeck katsayısının hafifçe azalması, akustik fonon dallarından saçılan taşıyıcıya atfedilmelidir [27].

TlGaSe₂_111v için hem Seebeck katsayısının hem de elektriksel iletkenliğin ideal kristale kıyasla azalması, esas olarak, TlGaSe₂ birim hücresinden tek bir Se atomunun çıkarılmasıyla yerel bağlanma orbitallerinin kırılması nedeniyle elektronik durum yoğunluğunun bozulmasıyla açıklanmaktadır. DOS'taki bozulmalar nedeniyle serbest yüklü taşıyıcıların konsantrasyonundaki (n) ve/veya etkin kütlelerinde (m^*) değişikliklerin yanı sıra hareketlilikteki azalma, incelenen sıcaklık aralığında TlGaSe₂_111v'nin hesaplanan termoelektrik taşıma karakteristiklerini önemli ölçüde düşürebilir. TlGaSe₂ birim hücresindeki atomlar arasındaki kimyasal bağın yok edilmesi, hol taşıyıcılar için tuzak merkezlerinin yoğunluğunun artması nedeniyle hol konsantrasyonunu ve hareketliliğini bozar. Bu tuzaklanmış yük taşıyıcılarının nispeten uzun ömürlü olmaları ve TlGaSe₂'de deneysel olarak tespit edilen [79-87] yerleşik elektrostatik alanı indükleyebilmeleri muhtemeldir. Bu nedenle, teorik sonuçlarımız göz önüne alındığında, TlGaSe₂ birim hücre hacmindeki bir selenyum atomu yerine boşluk tipi nokta kusurunun eklenmesinin, TlGaSe₂'nin termoelektrik taşıma özelliklerini iyileştirmede başarılı olmadığı sonucuna varılabilir.

TlGaSe₂ süper hücre atomik yapısına Se tek boşluk kusurunun eklenmesiyle modifiye edilen TlGaSe₂_114v örneğinin termal taşıma özelliklerinin daha eksiksiz anlaşılması için, dahili boşluk durumları ve fonon saçılımında bir azalmaya neden olan fonon popülasyonları arasındaki etkileşim dikkate alınmalıdır. TlGaSe₂_114v örneğinin kristal örgüsündeki, Se bölgelerinde boşluk tipi kusurun varlığı nedeniyle atomik periyodiklikteki bozulmanın, Debye sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda taşıyıcı hareketliliğinde önemli bir rol oynayan kısa menzilli deformasyon saçılma potansiyelini etkili bir şekilde azaltabileceğini iddia ediyoruz. Muhtemelen, ideal TlGaSe₂ bileşiğinin düşük frekanslı akustik fonon dalları, kısmen Se atom durumlarının kristalin örgü titreşim modlarına katkısıyla oluşturulmuştur.

TlGaSe₂_114v'nin hem Seebeck katsayısının hem de elektriksel iletkenliğinin, ~200 K'den ~600 K'nin biraz üstündeki sıcaklıklara kadar artması, akustik fononlar

tarafından saçılan serbest taşıyıcıların kısa menzilli deformasyon potansiyeli saçılma mekanizması yoluyla azalmasına bağlanabilir.



Şekil 4.4: Performans katsayısının ($ZT_{max}(T)$) hesaplanmış sıcaklık bağımlılıkları.

Hesaplanan Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve taşıyıcı termal iletkenlik temel alınarak, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak performan katsayısının maksimum değeri $ZT_{max}(T)$ teorik olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.4, tüm numuneler için $ZT_{max}(T)$ değerini özetler. $\sim 200 K$ 'de ideal TlGaSe₂ için $ZT_{max}(T)$ yaklaşık 0.68'dir. $\sim 800 K$ 'de ~ 0.86 değerine yükselir. Artış sadece $\sim \%30$ civarındadır. Yukarıdaki $ZT_{max}(T)$ artışı, esas olarak taşıyıcı termal iletkenliği ile $\sigma(T)$ 'nin artışıdaki orantısızlıktan (Wiedemann-Franz yasasından sapma) kaynaklıdır. TlGaSe₂_111v'nin teorik olarak hesaplanan $ZT_{max}(T)$ 'si Şekil 4.4'te gösterilmektedir. $\sim 200 K$ 'de TlGaSe₂_111v için $ZT_{max}(T)$ yaklaşık ~ 0.77 'dir. $ZT_{max}(T)$, $\sim 450 K$ 'de ~ 0.81 maksimum değerine kadar sıcaklıkla artar ve daha sonra $\sim 800 K$ sıcaklıkta ~ 0.79 değerine hafifçe düşer. Bulgularımız, TlGaSe₂_111v birim hücresindeki içsel selenyum boşluk tipi kusurların, daha büyük m^* 'ye sahip ağır hol taşıyıcıları (ve/veya azınlık taşıyıcılar tarafından) tarafından taşınan bir ısı akımını güçlü bir şekilde etkilediğini ve zayıf bir termal iletkenlik elde etmek için serbest yük taşıyıcılarını yakalamak üzere özel bir yarı saydam filtre görevi gördüğünü göstermektedir.

Boşluk katkılı TlGaSe₂_114v kristali için hesaplanan termoelektrik performans katsayısı bağımlılıkları ile diğer iki örnek arasındaki en büyük farklar Şekil 4.4 ten açıkça görülebilir. TlGaSe₂_114v'nin ZT_{max} 'ının, ideal TlGaSe₂ ve TlGaSe₂_111v'ninkine kıyasla daha düşük olduğu sonucu çıkar. Bu şekilde sunulan veriler, sıcaklık artışıyla ZT_{max} 'ın önemli ölçüde arttığını ve $\sim 800 K$ 'de ~ 0.91 'lik en büyük değere ulaştığını göstermektedir. Bu değer, daha önce bildirilen p-tipi katmanlı kalkojenitler için en iyi sonuçla karşılaştırılabilir [68]. TlGaSe₂_114v'nin ZT_{max} 'ı, ~ 200 ila $\sim 800 K$ arasındaki geniş bir sıcaklık aralığında $\sim\% 80$ 'e kadar artar ve $\sim 800 K$ 'de ideal bileşiğin değerinin $\sim\% 6$ 'sından fazlasına ulaşmaz.

Denklem 3.1'den görülebileceği gibi, TlGaSe₂_114v'nin termoelektrik değerini $\sim 600 K$ 'nin üzerinde artırmanın olası yolu, serbest taşıyıcıların konsantrasyonu ve hareketliliğindeki azalma ile bağlantılı olan k_{car} 'daki bir azalmadır. Teorik hesaplamamıza göre, TlGaSe₂_114v kusurlu numunesi için ZT_{max} değerindeki artış, Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te sunulan taşıyıcı ısı iletkenliğinin, elektriksel iletkenliğin ve Seebeck katsayısının sıcaklığa bağımlılığı ile kanıtlandığı gibi, serbest taşıyıcı konsantrasyonunun ve ayrıca taşıyıcı saçılma mekanizmasının değişmesine bağlanabilir.

Genel olarak, katmanlı kalkojenitlerdeki kalkojen boşlukları, malzemelerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişikliklere neden olabilir [83-91]. Malzemelerin kristal yapısında bu tür boşlukların mevcudiyeti, numunedeki makroskopik bir mekanik zorlanma ile ilişkili olabilen bir dizi boş alan yakınında lokalize olan bir yük dağılımından dolayı atomik ağda kimyasal bağ gerilimlerinin oluşumunu destekleyebilir. Bu türler, elektronik bant aralığını önemli ölçüde azaltabildikleri ve saf bileşiğe kıyasla malzemelerde (Fermi enerjisinin iletken/değerlik bandının kenarına hareket etmesi nedeniyle) ekstra çoğunluk taşıyıcıları üretebildikleri için mutlaka dikkate alınmalıdır. Öte yandan, bileşiklerdeki kalkojen boşlukları, azınlık/çoğunluk taşıyıcıları için tuzak merkezleri olarak hareket edecek derin seviyeli enerji seviyeleri oluşturabilir. Belirli bir konsantrasyon derecesindeki kalkojen boşluklarının, malzeme iletkenlik polaritesinde kristal fazda p-tipi davranıştan amorf fazda n-tipine veya tam tersi bir geçişe yol açabileceği önerilebilir. Bu çalışmada, genellikle p tipi iletkenlik polaritesinde karşılaşılan ideal TlGaSe₂ katmanlı yarıiletkenin, selenyum boşluklarının eklenmesiyle kademeli olarak n tipi davranışa dönüştürülebileceğini varsayıyoruz. İlk prensip hesaplamalarını

kullanarak, TlGaSe_2 'nin aşırı yüksek termoelektrik performansından sorumlu olabilecek faktörleri dikkatlice incelemiş bulunmaktayız.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Boltzmann taşınım denklemi beraber kullanılarak, boşlukların TlGaSe₂ katmanlı yarıiletkenin termoelektrik davranışı üzerindeki rolü ilk defa başarıyla incelenmiştir. İdeal olandan başka, araştırma konusu bileşiğin iki farklı modeli oluşturulmuştur: TlGaSe₂_111v ve TlGaSe₂_114v, sırasıyla birim hücrede (1x1x1) ve süperörgüde (1x1x4) bir Se atomu boşluğu içeren malzemeler. Bu iki sistemde de boşluklar, buldukları hücrelerin eşdeğer notalarında yer almaktadır, yani rastgele yerleşmemişlerdir.

Yaptığımız hesaplamalar neticesinde selenyum boşluklarının, TlGaSe₂ bileşiğinin elektriksel ve termal taşınım özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği gösterilmiştir. TlGaSe₂'deki boşlukların varlığı, ~200 – 800 K sıcaklık aralığında her iki sistemde de elektronik saçılma süresi τ ile bölünen hem termal elektronik hem de elektrik iletkenliklerinin azalmasını açmıştır. Azalma miktarı genel itibariyle (1x1x1) sisteminde, (1x1x4) sistemindekinden daha azdır. Bu sonuçlar, TlGaSe₂ kristalindeki selenyum boşlukları vasıtasıyla, onun elektrik ve ısı iletimi katsayılarının uygun şekilde ayarlanabileceğini göstermiştir.

Sonuçlarımız ayrıca TlGaSe₂ kristalinde özellikle bu katmanlı kristalin süperörgü hacminde ortaya çıkan doğal Se kalkojen boşlukları:

- TlGaSe₂_114v hacminde ekstra holler üretebilir;
- Verici seviyeleri oluşturup, boş noktaların yakınında lokalize hareketsiz elektronlar oluşturabilir;
- Kısa menzilli deformasyon potansiyeli yoluyla çoğunluk taşıyıcıları için akustik fonon saçılımını bastırabilir;
- Taşıyıcıların yakalanmasından sorumlu olan lokalize derin seviye tuzak durumlarını oluşturulabilir;
- İyonize ve/veya nötr kusurların konsantrasyonunun artması nedeniyle boşluk konsantrasyonunu ve hareketliliği azaltabilir.

Isıl iletkenlik her üç sistem için de sıcaklıkla monoton artmaktadır. İdeal TlGaSe₂, (1x1x1) ve (1x1x4) sistemleri için ısı iletkenlik sırasıyla büyükten küçüğe değerler almaktadır. Oda sıcaklığında ideal TlGaSe₂ ve (1x1x1) sistemleri yaklaşık eşit ısı iletkenlik değerine sahip olduğu görülür. 800 K civarındaysa ısı iletkenlik değerleri birbirlerinden belirgin şekilde ayrılmaktadır. Örneğin bu ayrılma (1x1x1) için ideal kristalin 2/3'ü kadar, (1x1x4) içinse yaklaşık 1/4'ü kadardır.

Elektriksel iletkenliğin genel davranışı her üç sistem için lineerdir. Yapılan hesaplara göre (1x1x4) sistemi tüm sıcaklıklar için en düşük değere sahipken, ideal TlGaSe₂ ve (1x1x1) sistemlerinin sıralaması ~350 K civarında değişmiştir. Oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda ısı iletkenlikteki sıralama burada da görülmektedir.

Termogüç eğrileri, elektriksel ve ısı iletkenlik eğrilerinden farklı karaktere sahiptir. İdeal kristalde termogüç $T < 300$ K bölgesinde azalırken oda sıcaklığı üzerinde neredeyse sabit kalmakta ve diğer sistemlerden daima yüksek değerler almaktadır. (1x1x1) sisteminde 270 K civarında termogüçte geniş bir maksimumun varlığı dikkat çekmektedir. Bu maksimum yakalandıktan sonra termogüç ideal kristalin aksine 1/5 kadar azalmıştır. Benzer davranış (1x1x4) sisteminde de görülmüştür. 600 K civarında geniş bir maksimum yer almaktadır. Yalnız bu sistemde, yüksek sıcaklıklardaki hafif hareket hariç, bir azalma görülmemiştir, termogüç sıcaklıkla artmaktadır.

Bu çalışmada karşılaşılan en karmaşık grafikler ZT performans katsayısı eğrileridir. Sıralama farklı sıcaklık bölgelerinde farklılaşmakta, her sistem hem en büyük hem de en küçük değerleri alabilmektedir. Örneğin oda sıcaklığının altında ideal TlGaSe₂ en büyük, (1x1x1) sistemi ara, (1x1x4) ise en küçük değere sahiptir. Dikkat çeken bir nokta da ideal kristalin performans katsayısı 450 K civarında geniş bir maksimuma sahipken diğer iki sistemde monoton artan bir karakterin gözlenmesidir. Aslına bakılırsa boşluk içeren sistemlere nazaran ideal kristalin ZT katsayısı çok az değişmektedir. Boşluklu kristallerse dramatik şekilde değişmektedir. Yarıiletkenlerin daha yaygın kullanıldıkları oda sıcaklığı civarına odaklanacak olursak, ideal kristallerin sıcaklık-elektrik dönüşümünde en verimli yapı olduğu görülür. Diğer taraftan, TlGaSe₂ kristalindeki boşlukların onun enerji dönüşümü verimini ayarlamaya yardımcı olduğu açıkça gösterilmiştir.

Yapılan çalışmada TlGaSe₂ kristalinde selenyum boşlukları hem 1x1x1 hem de 1x1x4 sisteminde kusurlar rastgele değil, literatürde modülasyon adı verilen şekilde

hazırlanmıştır. Buysa kusurların gerçek kristallerdeki rastgele dağılımlarından uzak bir temsille çalıştığımız anlamına gelir. Dolayısıyla ileriki aşamalarda bu çalışmaya, daha gerçekçi olması açısından, farklı metotlar ve teknikler yardımıyla rastgeleliğin dahil edilmesi gerekir.

Bir diğer problem de şudur: ortalama açısından bakılacak olursak (1x1x1) sistemindeki boşluk yoğunluğu (1x1x4)'e göre daha yüksektir. Dolayısıyla boşluk yoğunluna göre sıralama yapılacak olursa sırayla ideal TlGaSe₂, (1x1x4), (1x1x1) sistemleri gelir. Fakat özellikle ilk üç grafikte (ısı, elektriksel iletkenlik ve termogüç) sıralamaların sağduyuya ters şekilde olduğu görülür. Fiziksel sağduyu, (1x1x4) sisteminin parametrelerinin, (1x1x1) inkinden yüksek değerlere sahip olması gerektiğini telkin eder. Bu problemin nedeni, eğer varsa teknik veya modele bağlı kökeni bulunmalı ve hesaplamalar gerekirse tekrarlanmalıdır. Yapılan hesaplarda kusurların rastgele dağılımına özellikle dikkat edilmesi önerilir.

Kısaca toparlamak gerekirse, eldeki çalışmada selenyum boşluk kusurlarının TlGaSe₂ kristalinin ısı iletkenlik, elektriksel iletkenlik, termogüç ve performans katsayısı üzerindeki etkisi DFT ve Boltzmann denklemi birlikte kullanılarak incelenmiş ve kusurların bariz bir etkisi gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Ren Z., Lan Y, Zhang Q, (2018), “Advanced Thermoelectrics Materials, Contacts, Devices and Systems”, 1st Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [2] Nandhakumar I., White N. M., Beeby S., (2017), “Thermoelectric Materials and Devices”, 1st Edition, The Royal Society of Chemistry.
- [3] Rowe D. M., (2012), “Materials, Preparation and Characterization in Thermoelectrics”, 1st Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [4] Goldsmid H. J., (1965), “The Thermal Properties of Solids”, 1st Edition, Dover Publications.
- [5] Goldsmid H. J., (1964), “Thermoelectric Refrigeration”, 1st Edition, Springer Science & Business Media.
- [6] Nolas G. S., Sharp J., Goldsmid H. J., (2001), “Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Developments”, 1st Edition, Springer-Verlag.
- [7] Goldsmid H. J., Drabble J. R., (1964), “Thermal Conduction in Semiconductors”, 1st Edition, Pergamon Press.
- [8] Han C., Sun Q., Li Z., Dou S. X., (2016), “Thermoelectric enhancement of different kinds of metal chalcogenides”, *Advanced Energy Materials*, 6 (15), 1-36.
- [9] Cengiz A, Chumakov Y. M., Erdem M., Şale Y., Mikailzade F. A., Seyidov M. Yu., (2018), “Origin of the Optical Absorption of TlGaSe₂ Layered Semiconductor in the Visible Range”, *Semiconductor Science and Technology*, 33, 075019.
- [10] Chumakov Y. M., Mintas M. F., Amiraslanov I. R., Volz S., Mammadov S. N., Mamedov N. T., Mammadov T. G., Ishikawa M., Wakita K., Seyidov M. Yu., (2019), “Synthesis, Powder X-Ray Diffraction, and Ab Initio Study of TlInSe₂: Analysis of Its Thermoelectric Properties”, *Physica Status Solidi A*, 1800835, 216 (15), 1800835.
- [11] Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H., Kvasnicka D., Luitz J., (2001), “WIEN2k: An Augmented Plane Wave/Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”. Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria.
- [12] Madsen G. K., Singh D. J., (2006), “BoltzTraP. A Code for Calculating Band-Structure Dependent Quantities” *Computational Physics Communications*, 175, 67.
- [13] BP Company, (2014), “BP Statical Review of World Energy”.
- [14] Goldsmid H. J., (2010), “Introduction to Thermoelectricity”, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [15] Emin D., (2006), “Effects of Charge Carriers' Interactions on Seebeck Coefficients. Thermoelectrics-Handbook Macro to Nano”, 5-1.

- [16] Jeffrey G., Toberer S., Toberer E. S., (2008), “Complex thermoelectric materials”, *Nature Materials*, 7, 105-114.
- [17] DiSalvo F. J., (1999), “Thermoelectric cooling and power generation”, *Science*, 285 (5428), 703-706.
- [18] Hohenberg P., Kohn W., (1964), “Inhomogeneous electron gas” *Physical review*, 136 (3B), B864.
- [19] Kohn W., Sham L. J., (1965), “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Physical Review*, 140 (4A), A1133.
- [20] Martin R. M., (2004), “Electronic Structure, basic theory and practical methods”, Cambridge University Press.
- [21] Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K., Kvasnicka D., Luitz J., (2001), “wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties”, 60.
- [22] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., (1996), “Generalized gradient approximation made simple”, *Physical Review Letters*, 77 (18), 3865.
- [23] Gao T., Zhang Q., Li L., Zhou X., Li L., Li H., Zhai T., (2018), “2D ternary chalcogenides”, *Advanced Optical Materials*, 6 (14), 1800058.
- [24] Yang S., Wu M., Wang H., Cai H., Huang L., Jiang C., Tongay S., (2017), “Ultrathin ternary semiconductor TlGaSe₂ phototransistors with broad-spectral response”, *2D Materials*, 4 (3), 035021.
- [25] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Balaban E., Şale Y., (2014), “Enhancing the photoresponse of a TlGaSe₂ semiconductor for ultraviolet detection applications”, *Physica Scripta*, 90 (1), 015805.
- [26] Ashraf I. M., Shkir M., AlFaify S., Abdel-Wahab F., Ali A. M., Sebak M. A., Sanaa M. F., (2020), “Development and characterization of TlGaSe₂ thin film-based photodetector for visible-light photodetector applications”, *Optical Materials*, 103, 109834.
- [27] Cengiz A., Chumakov Y. M., Erdem M., Şale Y., Mikailzade F. A., Seyidov M. Y., (2018), “Origin of the optical absorption of TlGaSe₂ layered semiconductor in the visible range”, *Semiconductor Science and Technology*, 33 (7), 075019.
- [28] Kharkhalis L. Y., Glukhov K. E., Babuka T. Y., Liakh M. V., (2019), “Band structures and optical properties related to substitutional impurities in TlGaSe₂ layered crystals: first-principles study”, *Phase Transitions*, 92 (5), 451-460.
- [29] Kandemir B. B., Gören S., Erdem M., Cengiz A., Şale Y., Fedotov A. K., Seyidov M. Y., (2020), “Mott barrier behavior of metal–TlGaSe₂ layered semiconductor junction”, *Semiconductor Science and Technology*, 35 (12), 125010.
- [30] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Şale Y., Kandemir B. B., (2018), “Diode Polarization and Resistive Switching in Metal/TlGaSe₂ Semiconductor/Metal Devices”, *Semiconductors*, 52 (16), 2007-2016.

- [31] Seyidov M. Y., Sahin Y., Aslan M. H., Suleymanov R. A., (2006), "Mechanisms of current flow in p-TlGaSe₂ single crystals", *Semiconductor Science and Technology*, 21 (12), 1633.
- [32] Shaban H. T., (2010), "Characterization of TlGaSe₂ single crystals", *Physica B: Condensed Matter*, 405 (8), 1951-1954.
- [33] Nagat A. T., AlGarni S. E., Bahabri F. S., Attia G., AlHarbi S. R., AlGhamdi A. A., (2009), "Electrical and Thermal Transport Properties of TlGaSe₂ Single Crystals", *Science*, 21 (1).
- [34] Shaban H. T., (2010), "Measurements of transport properties of TlGaSe₂ crystals", *Materials Chemistry and Physics*, 119 (1-2), 131-134.
- [35] Kalomiros J. A., Kalkan N., Haniyas M., Anagnostopoulos A. N., Kambas K., (1995), "Optical and photoelectric properties of TlGaSe₂ layered crystals", *Solid State Communications*, 96 (8), 601-607.
- [36] Ozdemir S., Bucurgat M., (2014), "Photoelectrical properties of TlGaSe₂ single crystals" *Solid State Sciences*, 33, 25-31.
- [37] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Balaban E., Şale Y., (2014), "Preillumination–Induced change of electronic transport properties of TlGaSe₂ semiconductor", *Solid State Sciences*, 33, 49-52.
- [38] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Şahin Y., (2008), "Electric field instabilities in TlGaSe₂ crystals", *Solid State Sciences*, 10 (11), 1666-1670.
- [39] Seyidov M., Suleymanov R. A., Balaban E., Şale Y., (2014), "Switching phenomenon in TlGaSe₂ layered semiconductor", *Solid-State Electronics*, 94, 39-43.
- [40] Qasrawi A. F., Gasanly N. M., (2004), "Electrical conductivity and Hall mobility in p-type TlGaSe₂ crystals", *Materials Research Bulletin*, 39 (9), 1351-1357.
- [41] Fedotov A. K., Tarasik M. I., Mammadov T. G., Svito I. A., Zhukowski P., Koltunowicz T. N., Seyidov M, Suleymanov R. A., Grivickas V., Bicbaev V., (2012), "Przegląd Elektrotechniczny (Electrical Review)", R88 N 7a, 301.
- [42] Seyidov M. Y., Mikailzade F. A., Uzun T., Odrinsky A. P., Yakar E., Aliyeva V. B., Mammadov T. G., (2016), "Identification of intrinsic deep level defects responsible for electret behavior in TlGaSe₂ layered semiconductor", *Physica B: Condensed Matter*, 483, 82-89.
- [43] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Yakar E., Açikgöz M., (2012), "Phase transition sensitive to interlayer defects in layered semiconductor TlGaSe₂", *Solid State Sciences*, 14 (3), 311-316.
- [44] Guseinov G. D., Aliyev V. A., Bagirzade E. F., (1985), "Defects in TlGaSe₂", *Materials Chemistry and Physics*, 13 (6), 541-550.

- [45] Okumuş E., Öztürk S. T., Chumakov Y. M., Nadjafov A. I., Mamedov N. T., Mammadov T. G., Seyidov M. Y., (2019), "Identification of Mn dopant in the structure of TlInS₂ layered semiconductor", *Materials Research Express*, 6 (5), 056110.
- [46] Yuksek N. S., Kavas H., Gasanly N. M., Ozkan H., (2004), "Trapping center parameters of TlGaSe₂ layered crystals", *Physica B: Condensed Matter*, 344 (1-4), 249-254.
- [47] Ozdemir S., Altındal Ş., (2013), "Trapping levels in TlGaSe₂ single crystals", *Journal of alloys and compounds*, 566, 108-111.
- [48] Isik M., Bulur E. N. V. E. R., Gasanly N. M., (2013), "TL and TSC studies on TlGaSe₂ layered single crystals", *Journal of Luminescence*, 144, 163-168.
- [49] Seyidov M. Y., Coskun E., Sahin Y., Khamoev R., Suleymanov R. A., (2006), "The effect of thermal annealing on impurity states in ferroelectric-semiconductor TlGaSe₂ within the incommensurate phase", *Semiconductor Science and Technology*, 21 (2), 171.
- [50] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Şale Y., (2016), "Defects forming the optical absorption edge in TlGaSe₂ layered crystal", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 96, 17-21.
- [51] Grivickas V., Odrinski A., Bikbajevs V., Gulbinas K., (2013), "Carrier trapping and recombination in TlGaSe₂ layered crystals", *Physica Status Solidi (b)*, 250 (1), 160-168.
- [52] Guseinov G. D., Aliev V. A., Bagirzade E. F., (1986), "Recombination levels in non-stoichiometric TlGaSe₂", *Physica Status Solidi (a)*, 94 (2), 653-657.
- [53] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Yakar E., Şahin Y., Açıkgöz M., (2011), "Memory effect and new polarized state in the incommensurate phase of TlGaSe₂ ferroelectric-semiconductor", *Journal of Applied Physics*, 110 (1), 013529.
- [54] Gulbinas K., Grivickas V., Gavryushin V., (2014), "Anisotropy of band gap absorption in TlGaSe₂ semiconductor by ferroelectric phase transformation", *Applied Physics Letters*, 105 (24), 242107.
- [55] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Bakis Y., Salehli F., (2010), "Charge disproportionation in TlGaSe₂ crystals detected by dielectric spectroscopy", *Journal of Applied Physics*, 108 (7), 074114.
- [56] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Balaban E., Şale Y., (2014), "Field induced rectification and memristive behavior of TlGaSe₂ layered semiconductor", *Applied Physics Letters*, 105 (15), 152106.
- [57] Seyidov M. Y., Sahin Y., Erbahar D., Suleymanov R. A., (2006), "Electret states and current oscillations in the ferroelectric semiconductor TlGaSe₂", *Physica Status Solidi (a)*, 203 (15), 3781-3787.
- [58] Isaacs T. J., Feichtner J. D., (1975), "Growth and optical properties of TlGaSe₂ and β-TlInS₂", *Journal of Solid-State Chemistry*, 14 (3), 260-263.

- [59] Isaacs T. J., (1973), "Crystal data for thallium gallium diselenide, TlGaSe_2 ", *Journal of Applied Crystallography*, 6 (5), 413-414.
- [60] Müller D., (1973), "G. Eulenberger und H. Hahn Über ternäre Thalliumchalkogenide mit thalliums-selennid-struktur", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 398 (2), 207-220.
- [61] Müller D., Hahn H., (1978), "Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. XXIV. Zur Struktur des TlGaSe_2 ", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 438 (1), 258-272.
- [62] Henkel W., Hochheimer H. D., Carlone C., Werner A., Ves S., Schnering H. V., (1982), "High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides TlGaS_2 , TlGaSe_2 , TlInS_2 , and TlInSe_2 ", *Physical Review B*, 26 (6), 3211.
- [63] Hochheimer H. D., Gmelin E., Bauhofer W., von Schnering-Schwarz C., von Schnering H. G., Ihringer J., Appel W., (1988), "Study of the ferroelectric phase transition of TlGaSe_2 by dielectric, calorimetric, infrared and X-ray diffraction measurements", *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 73 (2), 257-263.
- [64] Delgado G. E., Mora A. J., Perez F. V., Gonzalez J., (2007), "Growth and crystal structure of the layered compound TlGaSe_2 ", *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 42 (7), 663-666.
- [65] Yee K. A., Albright T. A., (1991), "Bonding and structure of gallium thallium selenide (GaTlSe_2)", *Journal of the American Chemical Society*, 113 (17), 6474-6478.
- [66] Goldsmid H. J., (2016), "Introduction to Thermoelectricity", Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [67] Goldsmid H. J., (1965), "The Thermal Properties of Solids", Dover Publications Inc., New York.
- [68] Nolas G. S., Sharp J., Thermoelectrics H. G., (2001), "Basic principles and new materials developments in thermoelectrics", Springer Berlin.
- [69] Drabble J. R., Goldsmid H. J., (1961), "Thermal conduction in semiconductors", Vol. 4, Pergamon.
- [70] Zlatić V., Monnier R., (2014), "Modern theory of thermoelectricity", OUP Oxford.
- [71] Ren Z., Lan Y., Zhang Q., (2017), "Advanced thermoelectrics: materials, contacts, devices, and systems", CRC Press.
- [72] Goldsmid H., (2013), "Thermoelectric refrigeration", Springer.
- [73] Volz S., (2007), "Microscale and Nanoscale Heat Transfer", Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [74] Volz S., (2009), "Thermal nanosystems and nanomaterials", Vol. 118, Springer Science & Business Media.

- [75] Mahan G. D., (2011), “Condensed Matter in a Nutshell”, Princeton University Press.
- [76] Mahan G. D., (2000), “Many-Particle Physics”, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. Mahan G. D., (2013), “Many-particle physics” Springer Science & Business Media.
- [77] Homm G., Klar P. J., Teubert J., Heimbrod W., (2008), “Seebeck coefficients of n-type (Ga, In) (N, As), (B, Ga, In) As, and GaAs”, Applied Physics Letters, 93 (4), 042107.
- [78] Askerov B. M., Figarova S., (2009), “Thermodynamics, Gibbs method and statistical physics of electron gases (Vol. 57)”, Springer Science & Business Media.
- [79] Peter Y. U., Cardona M., (2010), “Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties” Springer Science & Business Media.
- [80] Hohenberg P., Kohn W., (1964), “Inhomogeneous electron gas”, Physical Review, 136 (3B), B864.
- [81] Kohn W., Sham L. J., (1965), “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, Physical Review, 140 (4A), A1133.
- [82] Martin R. M., (2020), “Electronic structure: basic theory and practical methods”, Cambridge University Press.
- [83] Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K., Kvasnicka D., Luitz J., (2001), “An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties”, wien2k., 60.
- [84] Giannozzi P., Baseggio O., Bonfà P., Brunato D., Car R., Carnimeo, I., Baroni S., (2020), “Quantum ESPRESSO toward the exascale”, The Journal of Chemical Physics, 152 (15), 154105.
- [85] Xing G., Sun J., Li Y., Fan X., Zheng W., Singh D. J., (2018), “Thermoelectric properties of p-type cubic and rhombohedral GeTe”, Journal of Applied Physics, 123 (19), 195105.
- [86] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., (1996), “Generalized gradient approximation made simple”, Physical Review Letters, 77 (18), 3865.
- [87] Andersen O. K., (1975), “Linear methods in band theory”, Physical Review B, 12 (8), 3060.
- [88] Odrinskii A. P., Seyidov M. H. Y., Mammadov T. G., Alieva V. B., (2017), “Parametric resonance and photogalvanic currents in layered TlGaSe₂ crystals”, Physics of the Solid State, 59 (3), 457-462.
- [89] Odrinskii A. P., (2014), “Photo-induced current transient spectroscopy of the ferroelectric-semiconductor TlGaSe₂”, Physics of the Solid State, 56 (2), 335-340.

- [90] Odrinskii A. P., (2020), “Effect of Modification of the Contribution of the Thermal Emission of Localized Charges to the Relaxation of the Photoresponse of a TlGaSe₂ Single Crystal”, *Physics of the Solid State*, 62 (4), 682-688.
- [91] Aswathy V. S., Sankar C. R., Varma M. R., Assoud A., Bieringer M., Kleinke H., (2017), “Thermoelectric properties and thermal stability of layered chalcogenides, TlScQ₂, Q= Se, Te”, *Dalton Transactions*, 46 (48), 17053-17060.
- [92] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Yakar E., Abdullayev N. A., Mammadov T. G., (2008), “Effect of illumination on negative linear expansion of TlGaSe₂ layered crystals”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (10), 2544-2547.
- [93] Mammadov T. G., Abdullayev N. A., Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Yakar E., (2011), “The Role of Electronic Subsystem in the Negative Thermal Expansion of Ferroelectric–Semiconductor TlGaSe₂”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50 (5S2), 05FD06.
- [94] Seyidov M. Y., Coskun E., Sahin Y., Khamoev R., Suleymanov R. A., (2006), “The effect of thermal annealing on impurity states in ferroelectric-semiconductor TlGaSe₂ within the incommensurate phase”, *Semiconductor Science and Technology*, 21 (2), 171.
- [95] Xing G., Sun J., Li Y., Fan X., Zheng W., Singh D. J., (2017), “Electronic fitness function for screening semiconductors as thermoelectric materials”, *Physical Review Materials*, 1 (6), 065405.
- [96] Recatala-Gomez J., Suwardi A., Nandhakumar I., Abutaha A., Hippalgaonkar K., (2020), “Toward accelerated thermoelectric materials and process discovery”, *ACS Applied Energy Materials*, 3 (3), 2240-2257.
- [97] Chumakov Y. M., Mintaş M. F., Amiraslanov I. R., Volz S., Mammadov S. N., Mamedov N. T., Seyidov M. Y., (2019), “Synthesis, Powder X-Ray Diffraction, and Ab Initio Study of TlInSe₂: Analysis of Its Thermoelectric Properties”, *Physica Status Solidi (a)*, 216 (15), 1800835.
- [98] Lee K. H., Kim S. I., Kim H. S., Kim S. W., (2020), “Band convergence in thermoelectric materials: theoretical background and consideration on Bi–Sb–Te alloys”, *ACS Applied Energy Materials*, 3 (3), 2214-2223.
- [99] Yang G., Yang J., Yan Y., Wang Y. (2014), “The relationship between the electronic structure and thermoelectric properties of Zintl compounds M₂Zn₅As₄ (M=K, Rb)”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (12), 5661-5666.
- [100] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Sun X., Zhang Z., Cronin S. B., Koga T., (1999), “Low-dimensional thermoelectric materials”, *Physics of the Solid State*, 41 (5), 679-682.
- [101] Chen X., Parker D., Singh D. J., (2013), “Importance of non-parabolic band effects in the thermoelectric properties of semiconductors”, *Scientific reports*, 3 (1), 1-6.
- [102] Mahan G. D., (1998), “Solid State Physics”, Academic Press, New York, 51 (81), 11.

[103] Mahan G. D., (2016)., “Introduction to thermoelectrics”, APL Materials, 4 (10), 104806.

ÖZGEÇMİŞ

Murat aydaşı Lisans öğrenimini Hacettepe Üniversitesi Fizik Muhendisliği bölümünde 2011 yılında tamamlamıştır. Makine tekniker, fizik öğretmenliği, iş güvenliği uzmanı olarak çeşitli alanlarda çalışmıştır. 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Yüksek Lisans Programına başlamıştır.