



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

**GeSe BİLEŞİĞİNİN İKİ VE ÜÇ BOYUTLU KRİSTAL
YAPILARININ KARARLILIKLARININ AB INITIO YÖNTEMLE
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdullah KUTLUCA

DANIŞMAN

Prof. Dr. Engin DELİGÖZ

AKSARAY, 2022

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 202358408 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi **Abdullah KUTLUCA** tarafından hazırlanan “**GeSe BİLEŞİĞİNİN İKİ VE ÜÇ BOYUTLU KRİSTAL YAPILARININ KARARLILIKLARININ AB INITIO YÖNTEMLE İNCELENMESİ**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Nanoteknoloji Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Engin DELİGÖZ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.....

Üye: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.....

Üye: Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ

Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.....

Tez Savunma Tarihi: 16/12/2022

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Mehmet Ali HINIS

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Abdullah KUTLUCA



İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER	2
2.1 Kristal Özellikler	2
2.2 Elektronik Özellikler	3
2.3 Mekanik Özellikler	4
2.3.1 Hooke yasası	4
2.3.2 Elastik sabitler	4
2.3.3 Bulk modülü	6
2.3.4 Shear modülü	7
2.3.5 Young modülü	8
2.3.6 Poisson oranı	8
2.3.7 Debye sıcaklığı	9
2.3.8 Sertlik	10
2.3.9 B/G oranı	10
2.3.10 Termal iletkenlik	10
2.4 Termoelektrik Özellikler	11
2.4.1 Seebeck etkisi	12
2.4.2 Peltier etkisi	13
2.4.3 Thomson etkisi	13
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	14
3.1 Born-Openheimer Yaklaşımı	14
3.2 Schrödinger Denklemi	14
3.3 Hartree-Fock Metodu	15
3.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	16
3.5 Hohenberg-Kohn Teoremleri	16
3.6 Kohn-Sham Denklemleri	17
3.7 Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri	18
3.8 Grimme Yöntemi (Becke-Johnson Sönümlemesi)	19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	20
4.1 Hesaplamalarla İlgili Detaylar	20
4.2 Üç Boyutlu GeSe Kristalinin Yapısı	20
4.2.1 Literatür özeti	20
4.2.2 Yapısal özellikler	21
4.2.3 Elektronik özellikler	24
4.2.4 Mekanik özellikler	29
4.2.5 Titreşimsel özellikler	33
4.2.5.1 Fonon dağılımı ve fonon durum yoğunlukları	33
4.2.5.2 Termodinamik özellikler	37
4.2.6 Termoelektrik özellikler	38
4.2.6.1 Kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayısı	40
4.2.6.2 Kimyasal potansiyele karşı elektriksel iletkenlik	40
4.2.6.3 Kimyasal potansiyele karşı güç faktörü	45

4.2.6.4 Kimyasal potansiyele karşı termal iletkenlik	45
4.3 İki Boyutlu GeSe Kristalinin Yapısı	50
4.3.1 Literatür özeti.....	50
4.3.2 Yapısal özellikler	51
4.3.3 Elektronik özellikler	53
4.3.4 Mekanik özellikler	60
4.3.5 Titreşimsel özellikler	63
4.3.5.1 Fonon dağılımı ve fonon durum yoğunlukları	63
4.3.5.2 Termodinamik özellikler.....	69
4.3.6 Termoelektrik özellikler	70
4.3.6.1 Kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayısı	72
4.3.6.2 Kimyasal potansiyele karşı elektriksel iletkenlik	72
4.3.6.3 Kimyasal potansiyele karşı güç faktörü	77
4.3.6.4 Kimyasal potansiyele karşı termal iletkenlik	77
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	82
KAYNAKLAR	86
ÖZGEÇMİŞ.....	94

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GeSe BİLEŞİĞİNİN İKİ VE ÜÇ BOYUTLU KRİSTAL YAPILARININ KARARLILIKLARININ AB İNİTİO YÖNTEMLE İNCELENMESİ

Abdullah KUTLUCA

**Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanoteknoloji Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Engin DELİGÖZ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının iki ve üç boyutlu kristal yapılarının yapısal, elektronik, mekanik, termodinamik ve termoelektrik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan ab initio metoduyla incelendi. Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin hesabında genelleştirilmiş grandyent yaklaşımı ve Grimme methodu kullanıldı. GeSe bileşiğinin elektronik bant yapıları, elastik sabitleri, polikristal özellikleri hesaplandı ve yorumlandı. Ayrıca, fonon dağılımı ve fonon durum yoğunlukları, termodinamik ve termoelektrik özellikler detaylı incelendi. Hesaplanan örgü parametreleri kuramsal ve deneysel çalışmalar ile uyum içindedir. GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazları mekaniksel ve dinamik yönden kararlılık göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: GeSe, Mekaniksel özellikler, Elektronik özellikler, Termoelektrik özellikler, ab initio.

Aralık, 2022; 94 sayfa

M.Sc. THESIS

**INVESTIGATION OF THE STABILITY OF TWO AND THREE
DIMENSIONAL CRYSTAL STRUCTURES OF GeSe COMPOUND BY AB
INITIO METHOD**

Abdullah KUTLUCA

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanotechnology**

Supervisor: Prof. Dr. Engin DELİGÖZ

ABSTRACT

In this thesis, the structural, electronic, mechanical, thermodynamic, and thermoelectric properties of the two- and three-dimensional crystal structures of the α , β and γ phases of GeSe compound were investigated by the ab initio method based on the density functional theory. The generalized grandyén approach and the Grimme method were used to calculate the exchange correlation energy. Electronic band structures, elastic constants, polycrystalline properties of GeSe compound were calculated and interpreted. In addition, phonon dispersion and phonon density of states, thermodynamic and thermoelectric properties were studied in detail. The calculated lattice parameters are in agreement with the theoretical and experimental studies. The α , β and γ phases of the GeSe compound show mechanical and dynamic stability.

Keywords: GeSe, Mechanical properties, Electronic properties, Thermoelectric properties, ab initio.

December, 2022; 94 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1. Üç boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazlarının kristal yapısı	22
Şekil 4.2. Üç boyutlu α -GeSe fazının a) GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımında elektronik bant yapısı b) GGA-PBE yaklaşımında durum yoğunluğu c) DFT-D3(BJ) yaklaşımında durum yoğunluğu	26
Şekil 4.3. Üç boyutlu β -GeSe fazının a) GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımında elektronik bant yapısı b) GGA-PBE yaklaşımında durum yoğunluğu c) DFT-D3(BJ) yaklaşımında durum yoğunluğu	27
Şekil 4.4. Üç boyutlu γ -GeSe fazının a) GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımında elektronik bant yapısı b) GGA-PBE yaklaşımında durum yoğunluğu c) DFT-D3(BJ) yaklaşımında durum yoğunluğu	28
Şekil 4.5. Üç boyutlu α -GeSe fazının GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımında a) fonon dağılımı ve toplam durum yoğunluğu b) parçalı durum yoğunluğu	34
Şekil 4.6. Üç boyutlu β -GeSe fazının GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımında a) fonon dağılımı ve toplam durum yoğunluğu b) parçalı durum yoğunluğu	35
Şekil 4.7. Üç boyutlu γ -GeSe fazının GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımında a) fonon dağılımı ve toplam durum yoğunluğu b) parçalı durum yoğunluğu	36
Şekil 4.8. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesinin sıcaklık ile değişimi a) α -GeSe (GGA-PBE) b) α -GeSe (DFT-D3(BJ)) c) β -GeSe (GGA-PBE) d) β -GeSe (DFT-D3(BJ)) e) γ -GeSe (GGA-PBE) f) γ -GeSe (DFT-D3(BJ))	38
Şekil 4.9. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin bant enerji interpolasyonu a) α -GeSe (GGA-PBE) b) α -GeSe (DFT-D3(BJ)) c) β -GeSe (GGA-PBE) d) β -GeSe (DFT-D3(BJ)) e) γ -GeSe (GGA-PBE) f) γ -GeSe (DFT-D3(BJ))	39
Şekil 4.10. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının GGA-PBE yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayısının değişimi	41
Şekil 4.11. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının DFT-D3(BJ) yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayısının değişimi	42
Şekil 4.12. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının GGA-PBE yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı elektrik iletkenliğinin değişimi	43
Şekil 4.13. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının DFT-D3(BJ) yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı elektrik iletkenliğinin değişimi	44
Şekil 4.14. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının GGA-PBE yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı güç faktörünün değişimi	46
Şekil 4.15. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının DFT-D3(BJ) yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı güç faktörünün değişimi	47
Şekil 4.16. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının GGA-PBE yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı termal iletkenliğinin değişimi	48

Şekil 4.17. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının DFT-D3(BJ) yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı termal iletkenliğinin değişimi	49
Şekil 4.18. İki boyutlu ortorombik α -GeSe ve β -GeSe, hekzagonal β -GeSe ve γ -GeSe fazlarının kristal yapısı.....	51
Şekil 4.19. İki boyutlu α -GeSe fazının a) GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında elektronik bant yapısı b) GGA-PBE yaklaşımında durum yoğunluğu c) DFT-D3(BJ) yaklaşımında durum yoğunluğu	56
Şekil 4.20. İki boyutlu ortorombik β -GeSe fazının a) GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında elektronik bant yapısı b) GGA-PBE yaklaşımında durum yoğunluğu c) DFT-D3(BJ) yaklaşımında durum yoğunluğu	57
Şekil 4.21. İki boyutlu hekzagonal β -GeSe fazının a) GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında elektronik bant yapısı b) GGA-PBE yaklaşımında durum yoğunluğu c) DFT-D3(BJ) yaklaşımında durum yoğunluğu	58
Şekil 4.22. İki boyutlu γ -GeSe fazının a) GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında elektronik bant yapısı b) GGA-PBE yaklaşımında durum yoğunluğu c) DFT-D3(BJ) yaklaşımında durum yoğunluğu	59
Şekil 4.23. İki boyutlu α -GeSe fazının GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında a) fonon dağılımı ve toplam durum yoğunluğu (b) parçalı durum yoğunluğu	65
Şekil 4.24. İki boyutlu ortorombik β -GeSe fazının GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında a) fonon dağılımı ve toplam durum yoğunluğu (b) parçalı durum yoğunluğu	66
Şekil 4.25. İki boyutlu hekzagonal β -GeSe fazının GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında a) fonon dağılımı ve toplam durum yoğunluğu (b) parçalı durum yoğunluğu	67
Şekil 4.26. İki boyutlu γ -GeSe fazının GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında a) fonon dağılımı ve toplam durum yoğunluğu b) parçalı durum yoğunluğu	68
Şekil 4.27. İki boyutlu ortorombik GeSe bileşiğinin serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesinin sıcaklık ile değişimi a) α -GeSe (GGA-PBE) b) α -GeSe (DFT-D3(BJ)) c) β -GeSe (GGA-PBE) d) β -GeSe (DFT-D3(BJ))	69
Şekil 4.28. İki boyutlu hekzagonal GeSe bileşiğinin serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesinin sıcaklık ile değişimi a) β -GeSe (GGA-PBE) b) β -GeSe (DFT-D3(BJ)) c) γ -GeSe (GGA-PBE) d) γ -GeSe (DFT-D3(BJ))	70
Şekil 4.29. İki boyutlu GeSe bileşiğinin bant enerji interpolasyonu a) α -GeSe (GGA-PBE) b) α -GeSe (DFT-D3(BJ)) c) ortorombik β -GeSe (GGA-PBE) d) ortorombik β -GeSe (DFT-D3(BJ)) e) hekzagonal β -GeSe (GGA-PBE) f) hekzagonal β -GeSe (DFT-D3(BJ)) g) γ -GeSe (GGA-PBE) h) γ -GeSe (DFT-D3(BJ))	71
Şekil 4.30. İki boyutlu ortorombik α -GeSe ve β -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayısının değişimi	73
Şekil 4.31. İki boyutlu hekzagonal β -GeSe ve γ -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayısının değişimi	74
Şekil 4.32. İki boyutlu ortorombik α -GeSe ve β -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı elektrik iletkenliğinin değişimi	75
Şekil 4.33. İki boyutlu hekzagonal β -GeSe ve γ -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı elektrik iletkenliğinin değişimi	76

Şekil 4.34. İki boyutlu ortorombik α -GeSe ve β -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı güç faktörünün değişimi	78
Şekil 4.35. İki boyutlu hekzagonal β -GeSe ve γ -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı güç faktörünün değişimi	79
Şekil 4.36. İki boyutlu ortorombik α -GeSe ve β -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı termal iletkenliğinin değişimi.....	80
Şekil 4.37. İki boyutlu hekzagonal β -GeSe ve γ -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı termal iletkenliğinin değişimi	81



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Üç boyutta örgü türleri	2
Çizelge 2.2. İki boyutta örgü türleri	3
Çizelge 4.1. Üç boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için uzay grubu, Wcykoff konumu, atomik koordinatlar ve k-grid noktaları	22
Çizelge 4.2. Üç boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan örgü sabitleri (a, b ve c, Å), toplam enerji (E_0 , eV/f.u.), hacim (V_0 , Å ³ /f.u.), yoğunluk (ρ , g/cm ³) ve diğer çalışmalar	23
Çizelge 4.3. Üç boyutlu ortorombik $Pnma$ uzay grubu için yüksek simetri noktalarının koordinatları	24
Çizelge 4.4. Üç boyutlu hekzagonal $P6_3mc$ uzay grubu için yüksek simetri noktalarının koordinatları	24
Çizelge 4.5. Üç boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan enerji bant aralıkları E_g (eV), VBM (eV), CBM (eV) değerleri ve diğer çalışmalar	25
Çizelge 4.6. Üç boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitler (C_{ij} , GPa) ve diğer çalışmalar	29
Çizelge 4.7. Üç boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan bulk modülü (B, GPa), shear modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oranı (ν), B/G, G/B, sertlik (H_v , GPa), Debye sıcaklığı (Θ_D , K), boyuna ses hızı (ϑ_l , m/s), enine ses hızı (ϑ_t , m/s) ve ortalama ses hızı (ϑ_m , m/s)	32
Çizelge 4.8. Üç boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan minimum termal iletkenlik ($Wm^{-1}K^{-1}$) ve diğer çalışmalar	32
Çizelge 4.9. İki boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan örgü sabitleri (a, b, Å), bağlar arası uzunluk ($d_{1/Ge-Se}$, $d_{2/Se-Ge}$, Å), tabaka kalınlığı (h, Å) ve diğer çalışmalar	52
Çizelge 4.10. $P_{21}mn$ uzay grubu için yüksek simetri noktalarının koordinatları	53
Çizelge 4.11. P_3m1 uzay grubu için yüksek simetri noktalarının koordinatları	53
Çizelge 4.12. İki boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan bant karakterleri, yasak enerji aralığı (E_g , eV) ve diğer çalışmalar	55
Çizelge 4.13. İki boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , N/m), Young modülü (E, N/m), Poisson oranı (ν), düzlem içi sertlik (B, N/m), shear modülü (G, N/m) ve diğer çalışmalar	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

B	Bulk Modülü
B_R	Bulk Modülünün Reuss Alt Sınırı
B_V	Bulk Modülünün Voigt Üst Sınırı
B/G	Pugh Oranı
C_{ij}	İkinci Dereceden Elastik Sabitler
CBM	İletim Bandı Minumumu
DOS	Durum Yoğunluğu Eğrisi
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DFT-D3(BJ)	Grimme Yöntemi (Becke-Johnson Sönümlemesi)
E	Young Modülü
E₀	Toplam Enerji
E_g	Yasak Enerji Aralığı
E_f	Fermi Enerjisi
E_{xc}	Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi
G	Shear Modülü
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
GeSe	Germanyum Selenit
G_R	Shear Modülünün Reuss Alt Sınırı
G_V	Shear Modülünün Voigt Üst Sınırı
H	Hamiltonyen
H_v	Vicker Sertliği
LA	Boyuna Akustik Mod
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
PAW	İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof Yaklaşımı
PF	Güç Faktörü
TA	Enine Akustik Mod
vDW	Wan der Walls
V	Hacim
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
VBM	Değerlik Bandı Maksimumu
ZA	Düzlem Dışı Akustik Mod
ZT	Termoelektrik Değer Katsayısı
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
ε	Zorlanma Tensörü
k	Boltzman Sabiti
κ	Termal İletkenlik
S	Seebeck katsayısı
σ	Elektriksel iletkenlik
Θ_D	Debye Sıcaklığı
ν	Poisson Oranı
g_l	Boyuna Ses Hızı
g_t	Enine Ses Hızı
g_m	Ortalama Ses Hızı

1. GİRİŞ

Yarı iletkenler ilk olarak maddelerin elektriksel özellikleri ile ilgili çalışmalar sonucu 19. yüzyılda keşfedilmiştir. Katıhal fiziğinin gelişimi ve teknolojik gelişmeler ile günümüze kadar uzanan yarı iletkenler günlük hayatımızda birçok alanda kullanılmaktadır. Yüksek elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı [1] ve düşük termal iletkenliğe [2] sahip olan yarı iletken malzemeler benzersiz termoelektrik özellikler göstermektedir. Termoelektrik etki, malzemenin ısı enerjisi ile elektrik enerjisi arasındaki enerji dönüşüm etkisidir. Güçlü soğurma özelliğine sahip olmasının yanında atık ısıyı elektrik enerjisine dönüştürebilen ve sera gazı salınımını düşüren çevre dostu ve yenilenebilir enerji özellikleriyle tercih edilebilir sistemlerdir [3]. Aynı anda tüm bu özelliklere sahip malzemelerin sayısı oldukça azdır. Bu nedenle 2 boyutlu ya da 3 boyutlu termoelektrik malzemeler üzerine son zamanlarda birçok araştırma yapılmıştır.

Benzersiz bir kristal yapıya sahip Germanyum Selenit (GeSe) bileşiğinin iki boyutlu ve üç boyutlu polimorflar yapıları ilgi görmüş ve elektronik cihazlar için umut verici bir adaydır. Bu tez kapsamında, GeSe bileşiğinin 2 ve 3 boyutlu farklı kristal yapılarının kararlılıkları araştırıldı. Sonuçlar mevcut teorik ve deneysel verilerle karşılaştırıldı ve daha önce bilinmeyen özellikleri ortaya çıkarıldı. Bilimsel olarak deneysel ve kuramsal sonuçların uyum içinde olması beklenmektedir. Dolayısıyla mevcut çalışmalar ile hesaplanan yapısal parametrelerin uyumlu olması, hesaplanacak fiziksel özelliklerin güvenilirliğini artırmaktadır. Deneysel olarak ölçülmesi zahmetli olan fiziksel özelliklerin kuramsal inceleme sonucu oluşan verilerinin mühendislik alanlarda kullanılabilmesi önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, kuantum mekaniksel yöntemler içeren Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine (DFT) [4] dayalı VASP [5] ile GGA yaklaşımı [6] ve DFT-D3(BJ) [7] yaklaşımı altında GeSe bileşiğinin farklı uzay gruplarının taban durum özellikleri ayrıntılı olarak incelendi. Bu kapsamda bileşiğin yapısal, elektronik, mekanik, titreşimsel, termodinamik ve termoelektrik özellikleri araştırıldı. Her iki yaklaşım ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı.

2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

2.1 Kristal Özellikler

Katılar, atomların veya iyonların oluşturdukları düzene göre doğada amorf ya da kristal yapıda bulunur. Amorf katılarda atomlar belli bir düzen içinde bulunmazken kristal katılarda atomlar, iyonlar veya moleküllerin yapı içindeki konumları belirli bir düzen içinde tekrar eder. Birbirini tekrar ederek malzemeyi oluşturan en küçük parçacık grubuna kristalin birim hücresi denir.

Birim hücre, tüm kristalin simetrisini ve yapısını yansıtır. Birim hücrenin kenar uzunlukları ve aralarındaki açılar bize örgü parametrelerini başka bir ifadeyle örgü sabitini verir. Bravais örgüleri ise örgü noktalarının geometrik düzenini ve dolayısıyla kristalin öteleme simetrisini tanımlar [8]. İki boyutlu uzayda 5, üç boyutlu uzayda 14 örgü türü vardır [9]. Yarı kristal sistemler hariç, tüm kristal malzemeler bu örgü türlerinden biriyle uyumludur. Üç boyutlu uzayda parçacıkların tüm olası simetrik düzenlemeleri yedi kristal sistem içerisinde 230 farklı uzay grubu ile tanımlanır [10]. İki ve üç boyutta örgü türleri, örgü sayısı, birim hücre eksen ve açıları Çizelge 2.1 ve 2.2’ de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Üç boyutta örgü türleri.

Kristal Sistem	Örgü Sayısı	Uzay Grubu	Birim Hücre Eksen ve Açıları
Triklinik	1	1-2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 ; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	2	3-15	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 ; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4	16-74	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	75-142	$a_1 = a_3 \neq a_2 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	195-230	$a_1 = a_2 = a_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	143-167	$a_1 = a_2 = a_3 ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hekzagonal	1	168-194	$a_1 = a_2 \neq a_3 ; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 120^\circ$

Çizelge 2.2. İki boyutta örgü türleri.

Örgü Türü	Örgü Sayısı	Birim Hücre Eksen ve Açıları
Kare Örgü	1	$a_1 = a_2 ; \phi = 90^\circ$
Dikdörtgen Örgü	1	$a_1 \neq a_2 ; \phi = 90^\circ$
Merkezli Dikdörtgen Örgü	2	$a_1 \neq a_2 ; \phi = 90^\circ$
Altıgen Örgü	1	$a_1 = a_2 ; \phi = 120^\circ$

2.2 Elektronik Özellikler

Maddelerin elektriksel özellikleri maddelerin elektronik bant yapısı ile ilgilidir. Enerji bantlarının tamamen boş veya dolu olması, elektrik alan uygulandığında bant içinde boş alan olmadığından elektronların hareketini engeller. Atomların birbirine sıkıca bağlı olduğu ve yük taşımının olmadığı bu durum yalıtkanlarda gözlemlenir. Yalıtkanlarda değerlik ve iletim bandı arasında geniş bir enerji aralığı varken metal gibi iletkenlerde değerlik ve iletim bantları birbirleriyle iç içe geçmiştir. Yarı iletkenlerde ise değerlik ve iletim bandı arasında küçük bir enerji aralığı vardır. Normal şartlarda yalıtkan özellik gösteren yarı iletkenlerde değerlik elektronları belirli miktarda ısı altında, manyetik alan içinde veya gerilim uygulanması sonucu serbest hale geçer ve iletken özellik gösterir.

Maddenin elektriksel özelliklerini belirlemede Fermi seviyesi önemli bir parametredir. Elektronların toplam kimyasal potansiyeli olan Fermi seviyesi, düşük sıcaklıklarda elektron enerji seviyelerinin ne kadar dolu olduğunu gösterir. Yarı iletkenler ve yalıtkanlarda, Fermi seviyesi bant aralığı içinde kalır ve değerlik elektronları serbest hareket edemez. İletkenlerde değerlik elektronları serbest halde oldukları için elektriği iletebilirler. Yarı iletkenleri iletim bandındaki minimum enerji durumu ve değerlik bandındaki maksimum enerji durumuna göre doğrudan ve dolaylı bant aralığı olarak iki sınıfa ayırabiliriz. Elektronların ve deşiklerin kristal momentumu her iki bant için aynı ise doğrudan, farklı ise dolaylı bant aralığına sahiptir.

Bir kristal yapı içerisinde, dalga vektörleri sistem tarafından belirlenen dalga boyları ve yayılma yönleri olan durumları işgal edebilir. Dalga vektörlerinin işgal ettiği alan malzemenin elektriksel iletkenliği hakkında bilgi verir. Birinci Brillouin bölgesinde

seçilen dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadarının bulunduğu durum yoğunluğu eğrisi (DOS) ile gösterilir. Kuantum mekanik sistemine bağlı olarak, durumların yoğunluğu elektronlar veya fononlar için hesaplanabilir. Hesaplamaların sonucunda frekans farkının sabit olduğu noktalarda pikler oluşur. Oluşan bu pikler bize hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluğunu gösterir

2.3 Mekanik Özellikler

2.3.1 Hooke yasası

Mekanik özellikler cisimlerin kendilerine uygulanan tüm kuvvetlere karşı verdiği tepkilerin bütünüdür. Mekanik özellikler çeşitli deney ve gözlemlerle tespit edilebilir. Bir malzemenin mekanik davranışlarını incelerken birim alana uygulanan kuvvete “Zor”, bu kuvvet sonucu oluşan değişime de “Zorlanma” denir.

Hooke yasası, kuvvetler ve gerinimler yeterince küçük olduğu sürece elastik bir cismin yaşıadığı değişimin, kendisine uygulanan kuvvetle doğru orantılı olduğunu belirtir. Yani zor ile zorlanma arasındaki oran bize elastik modülü verir. Elastik bir deformasyon sonucu oluşan zorlanmayı

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edebiliriz. Burada σ sembolü zor, ε sembolü zorlanma, E ise elastik modülü temsil eder.

2.3.2 Elastik sabitler

Elastik hesabında, esnekliğin lineer olduğunu varsayarsak, zor tensörü (σ) ile zorlanma tensörü (ε) ilişkisini Hooke yasasına göre

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.2)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada C_{ijkl} elastik sabittir [11]. σ_{ij} ‘de ilk indis kuvvet yönünü, ikinci indis uygulandığı yüzeyi temsil eder.

Elastik sabit zor tensörünün 9 bileşeni ile zorlanma tensörünün 9 bileşeni arasındaki ilişkiyi kuran 81 elemanı olan dördüncü mertebeden bir tensördür. Zor ve zorlanma tensörleri birbirlerine simetrik olduğundan $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$ yazılabilir. Bu durumda elastik sabitlerin sayısı 36'ya düşer ve C_{ij} şeklinde yazılabilir. Enerji değişimleri ve zorlanmaya bağlı özellikler sonucu elastik sabitlerin sayısı 36'dan 21'e düşer [12,13] ve

$$\sigma_i = C_{ij} \epsilon_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Bir kristal için maksimum 21 elastik sabiti vardır.

$$C_{ij} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

Elastik sabitler genellikle 6x6'lık C_{ij} matrisiyle gösterilir. Sistemin simetrisine bağlı olarak, C_{ij} 'nin bağımsız eleman sayısı azalabilir. Örneğin; hekzagonal kristaller için beş ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$), ortorombik kristaller için ise dokuz ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$) farklı elastik sabiti vardır.

Bir kristalin mekaniksel kararlı olabilmesi için Born kararlılık kriterlerini [14] sağlaması gerekmektedir. Örneğin, ortorombik yapılar için;

$$(C_{11} + C_{12} - 2C_{12} > 0), (C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0), (C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0) \text{ ve} \\ (C_{11} + C_{22} + C_{33} + C_{12} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0) \quad (2.5)$$

şeklindedir [15]. Hekzagonal yapılar için;

$$C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0 \text{ ve } (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2 > 0 \quad (2.6)$$

şeklindedir [16]. Mekanik olarak kararlı kristallerin tek kristal elastik sabitlerini kullanarak polikristal elastik modüllerini hesaplayabiliriz.

2.3.3 Bulk modülü

Hidrostatik basınç altında sıkıştırılan bir katının hacminde oluşacak değişime karşı göstermiş olduğu dirence bulk modülü denir. Bulk modülü bir diğer ifadeyle hidrostatik basınç altında bir malzemede defarmasyon oluşturmak için gerekli olan enerji değeridir. Bir malzemenin bulk modülü,

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\beta} \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki P basınç, V hacim, $\partial P/\partial V$ basıncın hacime göre birinci türevidir. Sıkıştırılabilirlik ise β 'dir. Sıkıştırılabilirlik (β) bulk modülünün tersidir.

Mekanik olarak kararlı bileşiklerin bulk modülünü tek kristal elastik sabitlerinden hesaplamak için Voigt (B_V) ve Reuss (B_R) tarafından tanımlanan sınır değerleri kullanılır [17,18]. Voigt ve Reuss sınır değerleri, elastik modüllerin sırasıyla üst ve alt limitleridir.

Hekzagonal yapının Voigt ve Reuss sınır değerleri Eşitlik 2.8 ve 2.9'da verilmiştir.

$$B_V = \frac{2C_{11} + C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (2.8)$$

$$B_R = \frac{C_{11} + C_{12} \cdot C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (2.9)$$

Ortorombik yapının Voigt ve Reuss sınır değerleri Eşitlik 2.10-14'te verilmiştir.

$$B_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + C_{13} + C_{23}^2}{9} \quad (2.10)$$

$$a = C_{11}C_{22} + C_{33} - 2C_{23} + C_{22}C_{33} - 2C_{13} - 2C_{33}C_{12} \quad (2.11)$$

$$b = C_{12}2C_{23} - C_{12} + C_{13}2C_{12} - C_{13} + C_{23}2C_{13} - C_{23} \quad (2.12)$$

$$\Delta = C_{13}C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22} + C_{23}C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11} + C_{33}C_{11}C_{22} - C_{12}^2 \quad (2.13)$$

$$B_R = \frac{\Delta}{a + b} \quad (2.14)$$

Voigt ve Reuss sınır değerlerinin ortalaması alınarak polikristalin etkin shear ve bulk modülleri hesaplanmasına Hill yaklaşımı denir [19]. Hill yaklaşımına göre bulk modülü

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir.

2.3.4 Shear (Kesme) modülü

Shear (Kesme) modülü, makaslanma zorlanmasına ve tersinir deformasyonlara karşı gösterilen direncin ölçüsüdür. Shear modülü,

$$G = \frac{F/A}{\Delta_x/L} \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki F kuvvet, A kuvvetin etki ettiği alan, Δx enine yer değiştirme ve L alanın ilk uzunluğudur. Mekanik olarak kararlı bileşiklerin shear modülünü tek kristal elastik sabitlerinden hesaplamak için Voigt (G_V) ve Reuss (G_R) tarafından tanımlanan sınır değerleri kullanılır [17,18]. Hekzagonal yapının Voigt ve Reuss sınır değerleri Eşitlik 2.17 ve 2.18’de verilmiştir.

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30} \quad (2.17)$$

$$G_R = \frac{5[C_{11} + C_{12}C_{33} - 2C_{13}^2 C_{44}C_{66}]}{6B_VC_{44}C_{66} + 2C_{11} + C_{12}C_{33} - 2C_{13}^2 C_{44} + C_{66}} \quad (2.18)$$

Ortorombik yapının Voigt ve Reuss sınır değerleri Eşitlik 2.19 ve 2.23’te verilmiştir.

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3C_{44} + C_{55} + C_{66} - C_{12} + C_{13} + C_{23}}{15} \quad (2.19)$$

$$c = C_{11}C_{22} + C_{33} + C_{23} + C_{22}C_{33} + C_{13} + C_{33}C_{12} \quad (2.20)$$

$$d = C_{12}C_{23} + C_{12} - C_{13}C_{12} + C_{13} - C_{23}C_{13} + C_{23} \quad (2.21)$$

$$\Delta = C_{13}C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22} + C_{23}C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11} + C_{33}C_{11}C_{22} - C_{12}^2 \quad (2.22)$$

$$G_R = 15 \left\{ 4 \frac{c-d}{\Delta} + 3 \left[\frac{1}{C_{44}} + \frac{1}{C_{55}} + \frac{1}{C_{66}} \right] \right\}^{-1} \quad (2.23)$$

Hill yaklaşımına [19] göre shear modülü,

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (2.24)$$

şeklinde yazılır.

2.3.5 Young modülü

Young modülü, birim yüzeye etki eden kuvvet altında oluşan zor/zorlanma oranıdır ve

$$E = \frac{F/A_0}{\Delta l/l_0} \quad (2.25)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki F kuvvet, A_0 gerçek kesit alanı, Δl cisimin uzunluğunun değişim miktarı ve l_0 cisimin ilk uzunluğudur. Young modülü ne kadar küçükse malzeme o kadar elastik, ne kadar büyükse de bir o kadar rijit hale gelir. Young modülü, bulk modülü ve shear modülünden faydalanılarak,

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (2.26)$$

şeklinde ifade edilebilir.

2.3.6 Poisson oranı

Poisson oranı (ν), cisime uygulanan kuvvet ile aynı doğrultuda cisimde oluşan değişikliğe denir. Bir diğer ifadeyle tek yönlü bir zor altında bulunan malzemenin kesit çapında meydana gelen azalma olarak tanımlanır [20].

Poisson oranı, elastik sabitler sonucu hesaplanan bulk modülü ve shear modülünden faydalanılarak aşağıda ki gibi yazılabilir [21].

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (2.27)$$

Malzemeler genellikle -1 ile 0,5 arasında Poisson oranına sahiptir. Poisson oranı 0,5 değerine yaklaşırken, bulk modülü shear modülünden çok daha büyük hale gelir ve sıkıştırılması mümkün olmaz. Ayrıca Poisson oranı bir malzemenin bağ kuvvetleri hakkında diğer mekanik özelliklere göre çok daha fazla bilgi verir.

2.3.7 Debye sıcaklığı

Elastik sabitler, ısı kapasitesi ve erime sıcaklığı arasındaki ilişkiyi anlamamızda bize yardımcı olan Debye sıcaklığı, katı cisimlerin farklı sıcaklık bölgelerini belirlememizde kullanılır. Debye sıcaklığının üzerindeki fononlar küçük dalga boylarına sahipken, altındakiler ise büyük dalga boyuna sahiptir [22]. Bu durumda $T > \theta_D$ durumunda bütün modlar k_{BT} enerjisine sahipken, $T < \theta_D$ durumunda ise yüksek frekans modları donmuştur. Debye sıcaklığının elastik sabitlerden yararlanılarak hesaplanması için yaygın kullanılan eşitlik [23]

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{-1/3} \vartheta_m \quad (2.28)$$

şeklinde verilir. Burada h Planck sabiti, k Boltzman sabiti, N_A Avogadro sayısı, M moleküler ağırlık, ρ yoğunluk, n moleküldeki atom sayısı, ϑ_m ise ortalama ses hızıdır. Ortalama ses hızı

$$\vartheta_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{\vartheta_t^3} + \frac{1}{\vartheta_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (2.29)$$

eşitliği ile ifade edilir [24]. Burada ϑ_t enine, ϑ_l boyuna ses hızıdır. Enine ve boyuna ses hızları Eşitlik 2.30 ve 2.31’de verilen Navier denklemleriyle hesaplanır [24,25].

$$\vartheta_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.30)$$

$$\vartheta_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (2.31)$$

2.3.8 Sertlik

Teknolojik uygulamalarda kullanılan malzemelerin ne kadar dayanıklı olduğunu sertliğini ölçerek anlayabiliriz. Sertliği saptamak için çeşitli basit deneysel teknikler vardır. Deneysel teknikler çoğunlukla belirli kalıplarda ve açılarda olan elmas uçların malzeme üzerine kuvvet uygulamasıyla gerçekleşir.

Deneysel tekniklerin dışında kuramsal olarak da malzemenin sertliği hesaplanabilir. Tek kristal elastik sabitlerinden hesaplanan polikristal elastik modüllerinden malzemenin sertliğini tahmin edebiliriz. Pugh oranı ve shear modülüne bağlı olarak sertlik hesabı yapılabilir [26].

$$H = 2(k^2 G)^{0,585} - 3 \quad (2.32)$$

2.3.9 B/G oranı

Malzemelerde sertlik açısından B/G oranı önemli bir parametredir. Malzemenin Pugh kriterlerine göre bulk modülünün shear modülüne oranı 1,75'ten küçükse kırılğan, büyükse esnek malzeme olması beklenir [27].

2.3.10 Termal iletkenlik

Termal iletkenlik (k), maddenin molekülleri aracılığıyla kinetik enerjisini diğer bir maddeye aktarma kabiliyetidir. Metalik katılarda, ısı serbest elektronlar ve fononlar tarafından iletilir. Serbest elektronu bulunmayan yalıtkanlarda ısı sadece fononlar ile iletilir. Katılarda ısı iletimi Fourier yasası ile hesaplanır.

$$Q_x = -kA \frac{dT}{dx} \quad (2.33)$$

Burada Q_x x doğrultusundaki ısı transfer miktarını, A yüzey alanını, k termal iletkenlik katsayısını ve dT ise sıcaklık değişimini gösterir.

Malzemelerin iyi ısı iletkenliği göstermesi yüksek termal iletkenlik değerine bağlıdır. Düşük termal iletkenlik değeri, malzemenin düşük ısı iletkenliğini ya da yalıtkan özellikler taşıdığını gösterir.

Metallerdeki ısı iletkenlik genellikle serbest elektron hareketleriyle sağlanır. Isı enerjisinin etkisiyle hareketlenen elektronlar Fermi seviyesinin üstünde ve serbest halde bulunur böylelikle sıcak kısımdan soğuk kısma doğru termal enerji iletimini sağlarlar. Elektronların termal iletkenlikleri [28],

$$k_e = \frac{1}{3} C_e \vartheta_e l_e \quad (2.34)$$

şeklinde ifade edilir. Burada C_e birim hacimdeki ısı kapasitesi, ϑ_e ortalama hızı ve l_e ise ortalama serbest yolu gösterir. Minimum termal iletkenlik hesabı için genel olarak Clark, Cahill ve Long modelleri olmak üzere üç farklı teorik model kullanılır [29]. Clark modeli Eşitlik 2.35'te, Cahill Modeli Eşitlik 2.36'da ve Long modeli ise Eşitlik 2.37'de gösterilmiştir.

$$\lambda_{min} = 0.87 k_b [M/(m \cdot N_A)]^{-\frac{2}{3}} E^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{6}} \quad (2.35)$$

$$\lambda_{min} = \frac{k_b}{2.48} n^{\frac{2}{3}} (v_l + 2v_t) \quad (2.36)$$

$$\lambda_{min} = \left\{ \frac{1}{3} \left[2(2 + 2\sigma)^{\frac{3}{2}} + \left(1 - \frac{2\sigma^2}{1-\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}^{-\frac{1}{3}} k_B m^{\frac{2}{3}} \left(\frac{E}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.37)$$

2.4 Termoelektrik Özellikler

Termoelektrik özellikler, bir malzemeye uygulanan elektronik potansiyel ile sıcaklık farkı elde edebilmeyi ya da bu durumun tersi durumları konu alır. Termoelektrik malzemelerin performanslarına etkileyen birçok faktör vardır. Malzemenin boyutu, termal gücü, malzemeye uygulanan ısı ve malzemeye yapılan katkılar bu faktörlerden bazılarıdır. Termoelektrik malzemelerin değer katsayıları boyutsuz bir büyüklük olan ZT ile ifade edilir [30] ve

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{k} \quad (2.38)$$

şeklindedir. Burada σ elektriksel iletkenlik katsayısı (Ωm), S Seebeck katsayısı (V/K), T mutlak sıcaklık (K), k ise termal iletkenlik (W/mK) katsayısını gösterir.

İyi bir termoelektrik malzemede ZT değerinin yüksek olması beklenir. Bu yüzden elektriksel iletkenliğin ve Seebeck katsayısının yüksek, termal iletkenlik katsayısının ise düşük olması gerekir. Genellikle yüksek derecede katkılanmış yarı iletkenler iyi termoelektrik değer katsayılarına sahiptir.

Termoelektrik etki üç ayrı etkiyi kapsar. Bunlar Seebeck etkisi, Peltier etkisi ve Thomson etkisidir.

2.4.1 Seebeck etkisi

Birbirine bağlanmış iki farklı malzemenin arasındaki sıcaklık farkı ile oluşan elektriksel potansiyele ya da ısı enerjisinin elektrik akımına dönüşmesine termoelektrik etki veya Seebeck etkisi denir [31]. Malzemelerde termoelektrik etki elektrik üretiminde, maddelerin sıcaklığını değiştirmede ve sıcaklık ölçümlerinde kullanılabilir. Seebeck katsayısı malzemedeki sıcaklık gradyanı tarafından üretilen termoelektronik voltajın büyüklüğünü verir. Seebeck katsayısı, Boltzmann taşıma denklemi kullanılarak

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \frac{\partial}{\partial E} \ln \left[E^{\frac{1}{2}} \tau(E) \right]_{E=\mu} \quad (2.39)$$

şeklinde yazılabilir. Seebeck katsayısı pozitif veya negatif değerler alabilir. Seebeck katsayısı p-tipi malzemelerde pozitif, n-tipi malzemelerde ise negatif değerler alır. Sıcaklık farkı olduğu zaman birbirinden farklı iki malzeme arasında oluşan termoelektrik potansiyel

$$V = \int_{T_1}^{T_2} (S_B(T) - S_A(T)) dT \quad (2.40)$$

şeklindedir. Burada S_A ve S_B iki farklı malzemenin Seebeck katsayısıdır. T_1 ve T_2 ise malzemenin birleşme noktalarının sıcaklıklarıdır. Sıcaklık farkı olmadığında ise

$$V = (S_B - S_A)(T_2 - T_1) \quad (2.41)$$

şeklindedir.

2.4.2 Peltier etkisi

İki farklı metalin birleştirilmesiyle oluşturulmuş halkaya uygulanan elektrik potansiyeli ile metaller ısınır. Bu sıcaklık değişiminin ölçüsüne Peltier katsayısı denir [32]. Isı miktarı

$$Q_P = (\pi_A - \pi_B)I \quad (2.42)$$

şeklinde ifade edilir. Burada Q_P Watt cinsinden birim zamanda transfer edilen ısı miktarı, π_A ve π_B Volt cinsinden metaller için Peltier sabiti, I Amper cinsinden akım şiddetidir.

2.4.3 Thomson etkisi

Thomson etkisi, Seebeck etkisi ile Peltier etkisi arasındaki ilişkiyi açıklar. Seebeck ve Peltier etkisi arasındaki ilişkiyi [33]

$$\pi = S.T \quad (2.43)$$

şeklinde ifade edilir. Burada T mutlak sıcaklıktır. Ayrıca akım taşıyan bir iletkenin herhangi iki noktası arasında bir sıcaklık farkı varsa akım yönüne göre iletkende Joule ısısına ek olarak, Thomson ısısı Q_T açığa çıkmaktadır. Birim zamanda ortaya çıkan Thomson ısısı, akım şiddeti(I) ve sıcaklık farkı(ΔT) ile doğru orantılı olup,

$$Q_T = \tau. \Delta T. I \quad (2.44)$$

eşitliği ile tanımlanır.

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Yoğunluk fonksiyonel teorisi atomların, moleküllerin, yoğunlaştırılmış fazların özellikle çok cisimli sistemlerin temel durumlarını ve elektronik yapısını fonksiyonellerle tanımlayan hesaplamalı kuantum mekanik modelleme yöntemidir. Gelişen teknoloji ile birlikte katıhal fiziğinde ve malzeme biliminde çok önemli bir yere sahip olan yoğunluk fonksiyonel teorisini daha iyi anlamak için çeşitli yaklaşımlara ihtiyacımız vardır.

3.1 Born-Openheimer Yaklaşımı

Born-Openheimer yaklaşımında atom çekirdeğinin elektronlardan çok daha ağır olması, bir moleküldeki atom çekirdeği ve elektronların dalga fonksiyonlarının ayrı ayrı incelenmesine olanak sağlar [34]. Elektronla göre atom çekirdeğinin kütlesinin çok daha büyük olması sebebiyle sistemdeki çekirdeklerin koordinatlarını sabit, elektronların koordinatlarını dinamik varsayabiliriz.

3.2 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniğinin temel denklemlerinden birisi olan Schrödinger denkleminde sistemin durumu dalga fonksiyonu ile temsil edilir [35]. Katıhal fiziğinde ve kuantum kimyasında ilk olarak zamandan bağımsız, görelilik olmayan Schrödinger denklemini çözmek çok önemlidir. Schrödinger denklemi kuantum kimyasında atomaltı parçacıkların zaman evrimini tanımlar. Schrödinger denkleminin formu fiziksel durumuna bağlıdır. Denklemi uygulamak için, sistemi oluşturan parçacıkların kinetik ve potansiyel enerjileri dikkate alınarak sistem için Hamilton operatörü kullanılıp Schrödinger denklemine eklenir [36]. Elektron-çekirdek sistemlerinde zamandan bağımsız Schrödinger denklemi

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

şeklinindedir. Burada H, sistemin Hamiltonian operatörü olarak isimlendirilir. Hamilton operatörü bir dalga fonksiyonu Ψ üzerinde hareket ederken aynı dalga fonksiyonu Ψ ile sonuçların orantılı olması durumunda Ψ sabit bir durumdur. Orantı sabiti E, Ψ durumunun enerjisidir.

Eşitlik 3.1

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v_{e-n}(r_i) + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \Psi = E_\psi \quad (3.2)$$

şeklinde açılabilir. Burada N elektron sayısı, E elektronik enerjidir. İlk terim kinetik enerji, ikinci terim elektron–çekirdek potansiyel enerji, üçüncü terim ise elektron–elektron potansiyel enerji operatörleridir.

Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi, kararlı durumları tanımlayan denklemdir. Yalnızca Hamiltonyen zamana bağlı değildir. Ancak, bu durumların her birinde toplam dalga fonksiyonu yine zamana bağlı olacaktır.

3.3 Hartree-Fock Metodu

Hartree-Fock yöntemi tipik olarak, çok elektronlu bir atom veya molekül için zamandan bağımsız Schrödinger denklemini, Born-Oppenheimer yaklaşımında açıklandığı gibi çözmek için kullanılır. Yöntemin avantajlarından biri, çok elektronlu Schrödinger denklemini daha basit tek elektronlu denklemlere dönüştürmesidir.

Hartree-Fock metodunda elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten uzaklıklarına göre değiştiği varsayılır. Her bir enerji özfonksiyonunun tek bir Slater determinantı, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının antisimetrik bir ürünü tarafından tanımlanabileceği varsayılır [37]. Hartree-Fock denklemi

$$f\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ε_i Hartree-Fock öz değerleri, f operatörü ise Fock operatörüdür. Hartree-Fock dalga fonksiyonu ise Slater determinantı ile Eşitlik 3.4'te gösterildi.

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.4)$$

Eşitlik 3.4'te $\psi_i(r_j)$ tek elektron dalga fonksiyonudur. Her bir satır bir elektronun farklı orbitaller de bulunma olasılığını, sütunlar da bir orbital de farklı elektronların bulunma olasılığını gösterir. Dalga fonksiyonunun anti simetrikliğine karşılık determinant içerisinde satırların yer değiştirmesiyle determinantın işareti değişir. Determinant içerisinde iki tane aynı sütun varsa determinantın değeri sıfır olur. Bu durum Pauli dışlama ilkesine karşılık gelir.

Hartree-Fock metodunda elektron-elektron etkileşmelerinde korelasyon etkileri dikkate alınmaz. Bu neden ile elektronlar arasındaki potansiyel enerji gerçek enerjiden fazla çıkar. Bu duruma bağlı olarak da Hartree-Fock enerjisi, gerçek toplam enerjiye bir üst sınır oluşturmaktadır. Bir sistemin görelî olmayan tam enerjisi

$$E_c = \varepsilon_0 - E_0 \quad (3.5)$$

(ε_0) ile Hartree Fock metoduyla elde edilen enerjisi (E_0) arasındaki farka korelasyon enerjisi (E_c) denir.

3.4 Yoğunluk Fonksiyoneli Teoremi

Hartree-Fock metodunda bir sistemdeki dalga fonksiyonlarının yerini, özellikle katı cisimler için daha uygun olan yoğunluk fonksiyoneli teorisinde (DFT) elektron yoğunluk fonksiyonelleri almaktadır. Yani yoğunluk fonksiyoneli teorisi, Hartree-Fock metodunun aksine elektronların bireysel hareketleriyle ilgilenmez. Uzayın herhangi bir noktasındaki elektron yoğunluklarıyla ilgilenir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisiyle elektron yoğunluğu ile dış potansiyel arasında bir ilişki olduğunun teorisi Hohenberg ve Kohn tarafından 1964'de iki önemli teoremle ile atılmıştır [38].

3.5 Hohenberg–Kohn Teoremleri

Hohenberg-Kohn teoremleri, dış bir potansiyel etkisi altındaki dinamik elektronlardan oluşan sistemlerle ilgilidir. Temel durum elektronlarının sisteminin özelliklerinin tamamen sistemin elektron yoğunluğu tarafından belirlendiğini söyler. Hohenberg ve Kohn iki temel teori ortaya koymuştur [38].

Birincisinde; atom, molekül veya katı sistemlerde dış potansiyel ile elektronların yoğunluğu arasında birebir ilişki vardır. Yani bir sistemdeki operatörünün beklenen değeri elektron yoğunluğuna bağlı bir fonksiyoneldir.

İkincisinde; temel durum elektron yoğunluğunun, enerji fonksiyonelliğini en aza indirdiğini gösterdi. Yani Hamiltonyenin enerjisi mutlak minimuma, temel durumuna ulaşır. Belirli bir sistemdeki elektron yoğunluğu değiştirildiğinde ise yalnızca temel durumdan daha yüksek enerjili durumların oluşturulabileceği belirtilir. Sonuç olarak, sistemin enerjisi, elektron yoğunluğunun sistematik olarak değiştirilmesiyle yaklaşık olarak belirlenebilir [39].

3.6 Kohn – Sham Denklemleri

Kohn ve Sham denklemleri, etkileşime giren gerçek elektron sistemiyle aynı elektron yoğunluğunu üreten, etkileşime girmeyen hayali bir elektron sistemine dayanan Schrödinger denkleminin formülasyonudur. Denklemin çözüm dalga fonksiyonu, temel durumda yani en düşük enerjili formunda bir dizi orbitalden oluşturulan tek Slater determinantıdır. Toplam elektronik enerji

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int dr v_{dış}(r)\rho(r) + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.6)$$

şeklinde ifade edilir. Burada T_s sistemin kinetik enerjisidir. $v_{dış}$ etkileşen sisteme etki eden dış potansiyeldir. E_H Hartree enerjisi ya da Coulomb enerjisidir. E_{xc} ise değiş tokuş korelasyon enerjisidir. Başka bir ifadeyle

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int dr \varphi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_i(r) \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabilir. Kohn-Sham denklemleri, bir dizi orbitale göre toplam enerji ifadesinin, bu orbitaller üzerindeki kısıtlamalara tabi olarak değiştirilmesiyle bulunur. Kohn-Sham potansiyeli

$$v_{eff}(r) = v_{dış}(r) + e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.8)$$

şeklinde verilir. Eşitlik 3.8’de son terim

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.9)$$

değişim-korelasyon potansiyelidir. Bu terim, yoğunluk fonksiyonel teorisine Kohn-Sham yaklaşımındaki tek bilinmeyendir. Bu yüzden yoğunluk fonksiyoneli anlamak için değişim-korelasyon fonksiyonellerini kullanılır.

3.7 Değiş-Tokuş Korelasyon fonksiyonelleri

Kohn ve Sham'in yaklaşımı doğru olsa da şimdiye kadar değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin bilinmiyor olması bizi farklı yaklaşımlara yönlendirmektedir. En basit yaklaşımlardan biri olan Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) her noktada değişim ve korelasyon enerjisinin sadece o noktadaki yoğunluğa bağlı olduğunu varsayar. Genel olarak, değişim korelasyon enerjisi LDA yaklaşımında şu şekilde tanımlanır:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n)n(r)d^3r \quad (3.10)$$

LDA, yoğunluğun her yerde aynı olduğunu varsayar. Bu nedenle, LDA değişim enerjisini dikkate almayabilir ve korelasyon enerjisini fazla tahmin etme gibi kusurları vardır. Teorik açıdan oldukça basit bir yaklaşım olmasına rağmen, LDA yaklaşımı yine de iyi sonuçlar elde etmeyi mümkün kılmaktadır. Elektron yoğunluğu tekdüze değilse, LDA yaklaşımı homojen olmayan gerçek sistemleri iyi açıklayamaz. Çünkü elektronlar çekirdeğin elektrik alanının uzaysal varyasyonuna bağlıdır ve birbirlerini iterler. Dolayısıyla yoğunluğun uzaysal değişimini dikkate alan Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) ortaya çıkar.

GGA, değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini yoğunluğun ve gradyanının bir fonksiyonu olarak ifade eder [40]. Genel olarak, değiş-tokuş korelasyon enerjisi GGA yaklaşımında şu şekilde tanımlanır:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int d\mathbf{r} F_{XC}(p, s)p(\mathbf{r})e_x(p(\mathbf{r})) \quad (3.11)$$

Hesaplamalarda GGA kullanılarak birçok parametrede LDA'ya göre daha doğru sonuçlara ulaşılmıştır. Bağ uzunlukları ve temel durum enerjileri için çok iyi sonuçlar elde edilmiştir.

3.8 Grimme Yöntemi (Becke-Johnson Sönümlemesi)

Yarı yerel ve hibrit değişim korelasyon işlevleri, dalgalanan yük dağılımları arasındaki dinamik korelasyonlardan kaynaklanan Van der Waals (vdW) etkileşimlerini düzgün bir şekilde tanımlayamaz. Bu soruna geçici bir çözüm bulmanın ve vdW sistemleri

için daha güvenilir sonuçlar elde etmenin yaklaşık bir yolu, bir dağılım düzeltme terimi eklemektir [7, 41].

Dağılım düzeltme terimi

$$E_{DFT-D3} = E_{xc}^{SL/hybrid} + E_{disp} \quad (3.12)$$

şeklinde verilir. Eşitlik 3.12 Grimme ve arkadaşları [7] tarafından revize edilmiş ve

$$E_{disp}^{D3(BJ)} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} s_6 \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6 + [f(R_{AB}^0)]^6} + s_8 \frac{C_8^{AB}}{R_{AB}^8 + [f(R_{AB}^0)]^8} \quad (3.13)$$

eşitliği ile birlikte

$$f(R_{AB}^0) = a_1 R_{AB}^0 + a_2 \quad (3.14)$$

$$R_{AB}^0 = \sqrt{\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}} \quad (3.15)$$

şeklinde gösterilmiştir [7].

Grimme yöntemi Becke-Johnson sönümlemesinde, toplam enerjiye, potansiyele, atomlar arası kuvvetlere ve stres tensörüne bir dağılım düzeltmesi eklenir. Böylece örgü gevşemeleri, moleküler dinamikler ve titreşim analizi yapılabilir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Hesaplamalarla İlgili Detaylar

Bu tez çalışmasında, GeSe bileşiğinin iki ve üç boyutlu alfa(α), beta(β), gama(γ) fazlarının bazı fiziksel özellikleri ab initio yöntemler ile incelendi. Fiziksel özellikler içinde kristal yapı, bant yapısı, mekanik özellikler, termodinamik ve termoelektrik özelliklerinin hesaplamalarını yaparken Yoğunluk Fonksiyoneli teorisine (DFT) dayanan Genelleştirilmiş Gradyant yaklaşımı (GGA) temel alındı. Değişim korelasyon enerjisinde Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) parametrisasyonunu kullanıldı [40,42,43]. Wan der Walls (vdW) etkileşiminin etkisini doğru bir şekilde tanımlamak için Grimme methodu (DFT-D3(BJ)) kullanıldı [7,41]. İki boyutlu yapılar için 20-25 Å arası vakum yeterli görüldü. Elektron-iyon etkileşimlerinde PAW metodu kullanıldı [43,44]. Bu hesaplamaların tamamını içerisinde bulunduran VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) paket yazılımı kullanarak tüm hesaplamalar gerçekleştirildi [45-48]. Monkhorst-Pack metodu ile k-grid üretildi [49]. Kesilim enerji değerleri ise iki boyutlu yapılarda 520 eV, üç boyutlu yapılarda 450 eV olarak alındı. Elastik sabitler için zor-zorlanma metodu kullanıldı [50,51]. Titreşimsel özellikler için Phonopy yazılımı [52], termoelektrik özellikleri hesaplamak için BoltzTrap kodu kullanıldı [53]. Hesaplanan tüm özellikler var olan deneysel ve kuramsal çalışmalarla karşılaştırıldı.

4.2 Üç Boyutlu GeSe Kristalinin Yapısı

4.2.1 Literatür özeti

Benzersiz bir kristal yapıya sahip GeSe bileşiği ilgi görmüş ve farklı kimyasal fazlarda incelenmiştir [54-66]. Özellikle termoelektrik özellikleri incelendiğinde α -GeSe fazının, termoelektrik verimi ifade ettiğimiz ZT değeri deneysel olarak rekor kıran termoelektrik verime sahip SnSe kristalinden daha yüksek çıkmıştır [54,57]. Büyük Seebeck katsayıları, yüksek güç faktörleri ve düşük termal iletkenlikler α -GeSe kristalini yüksek verimli termoelektrik adaylardan biri yapmaktadır [57].

GeSe bileşiğinin α fazı yüksek basınçlarda dahi dinamik olarak kararlı yapısını sürdürmeye devam eder [55]. Farklı basınç altında GeSe'nin yapısal, elektronik,

elastik ve titreşimsel özelliklerinin varyasyonları elde edildiğinde *Pnma* fazından *Cmcm* fazına dönüşümün 34 GPa'da gerçekleştiği gözlemlenmiştir [56].

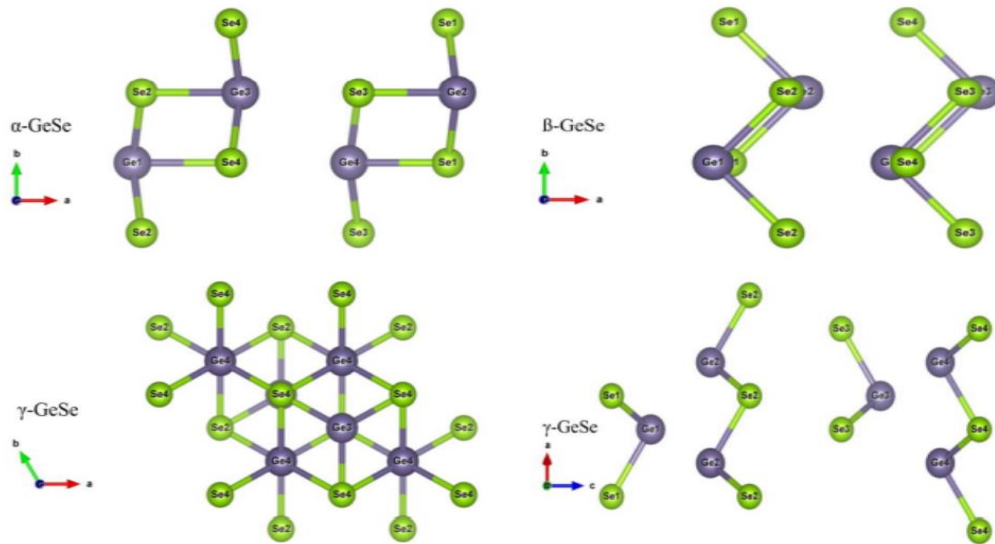
GeSe optoelektronik özellikleri nedeniyle elektronik uygulamalarda umut vericidir. Kolloidal nanoyapıya sahip GeSe kristali, çözelti ile işlenebilme yeteneklerinden dolayı güneş pillerinin üretim maliyetini önemli ölçüde azaltma potansiyeline sahiptir [60]. Tek tabakalı β -GeSe fazı dikkat çekici ışık absorpsiyonuna, ultra düşük elektron etkili kütleye, ultra yüksek etkin kütle oranı ve güçlü anizotropik taşıma özelliğine sahiptir. Bu nedenle elektrokatalizör olarak umut vaat eden adaylar arasındadır [63]. Ayrıca ferroelektrik özellikleri nedeniyle çoğunlukla ortorombik yapıda bulunan IV–VI grubu monokalkojenit ailesinden hekzagonal polimorf olan γ -GeSe sentezlenmiş ve elde edilen bulgular dikkat çekicidir [65,66].

4.2.2 Yapısal özellikler

Üç boyutlu GeSe bileşiği üç farklı kristal yapıda incelenmiştir. Bunlardan iki tanesi ortorombik kristal sistemde (α -GeSe ve β -GeSe) olup uzay grubu *Pnma* (No: 62) şeklindedir. Diğeri ise hekzagonal kristal sistemde (γ -GeSe) olup uzay grubu *P6₃mc* (No:186) şeklindedir. Tüm fazlar için birim hücrede 4 Germanyum, 4 Selenyum atomu olmak üzere toplam 8 atom bulunmaktadır. İncelenen yapılarda kristal görünüşleri Şekil 4.1'de gösterildi. Hesaplamalarda göz önüne alınan üç fazın her biri, geometrik optimizasyona tabi tutuldu ve temel durum yapı parametreleri belirlendi. Wyckoff pozisyonları, atomik koordinatlar ve kullanılan k-grid noktaları Çizelge 4.1'de verildi. Sonuçların literatür değerleri ile uyumlu olduğu görüldü [55, 56, 59, 61, 62, 64].

Çizelge 4.1. Üç boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için uzay grubu, Weykoff konumu, atomik koordinatlar ve k-grid noktaları.

Yapı	Uzay Grubu / No	Atom	Wyckoff Konumu	Atomik Koordinatlar	k-grid	Kaynaklar
α	$Pnma / 62$	Ge	4c	0.125, $\frac{1}{4}$, 0.119	4x11x11	Bu çalışma
		Se	4c	0.852, $\frac{1}{4}$, 0.498		
		Ge	4c	0.127, $\frac{1}{4}$, 0.402		Teori [55]
		Se	4c	0.355, $\frac{1}{4}$, 0.517		
		Ge	4c	0.125, $\frac{1}{4}$, 0.120	5x15x15	Teori [56]
		Se	4c	0.853, $\frac{1}{4}$, 0.493		
		Ge	4c	0.121, $\frac{1}{4}$, 0.389		Deney [59]
		Se	4c	0.353, $\frac{1}{4}$, 0.502		
		Ge	4c	0.122, $\frac{1}{4}$, 0.110		Deney [61]
		Se	4c	0.854, $\frac{1}{4}$, 0.501		
		Ge	4c	0.121, $\frac{1}{4}$, 0.394		Deney [62]
		Se	4c	0.352, $\frac{1}{4}$, 0.503		
β	$Pnma / 62$	Ge	4c	0.121, $\frac{1}{4}$, 0.823	8x13x11	Bu çalışma
		Se	4c	0.168, $\frac{1}{4}$, 0.386		
		Ge	4c	0.119, $\frac{1}{4}$, 0.828		Deney [64]
		Se	4c	0.169, $\frac{1}{4}$, 0.388		
γ	$P6_3mc / 186$	Ge	2a	$\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, 0.185	19x19x4	Bu çalışma
		Se	2b	$\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, 0.100		



Şekil 4.1. Üç boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazlarının kristal yapısı.

Hesaplanan yapısal parametreler diğer çalışmalar ile beraber Çizelge 4.2’de verildi. Tüm fazlarda hesaplanan örgü parametreleri, DFT-D3(BJ) yönteminde deneysel verilere daha yakın çıkmıştır. Fazlar arasında toplam enerji, GGA-PBE yaklaşımında en düşük γ fazında görülürken, DFT-D3(BJ) yönteminde α fazında görüldü. GGA-PBE yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar diğer teorik çalışmalar ile uyum içindedir.

Çizelge 4.2. Üç boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan örgü sabitleri (a, b ve c, Å), toplam enerji (E_0 , eV/f.u.), hacim (V_0 , Å³/f.u.), yoğunluk (ρ , g/cm³) ve diğer çalışmalar.

Yapı	a	b	c	E_0	V_0	ρ	Yöntem	Kaynaklar
α	11,139	3,882	4,512	-8,467101	48,76	5,16	GGA-PBE	Bu çalışma
	10,951	3,877	4,426	-9,178855	46,98	5,35	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
	11,17	3,88	4,52				GGA-PBE	Teori [54]
	11,013	3,849	4,471				GGA-PBE	Teori [55]
	11,15	3,89	4,47				GGA-PBE	Teori [56]
	10,954	3,828	4,492				GGA-PBE	Teori [57]
	11,31	3,91	4,45				GGA-PBE	Teori [58]
	10,93	3,90	4,39				vdW-TS	Teori [58]
	10,825	3,833	4,388					Deney [59]
	10,78	3,81	4,37					Deney [60]
	10,830	3,833	4,390					Deney [61]
	10,79	3,82	4,38					Deney [62]
β	8,313	3,882	5,910	-8,450145	47,68	5,28	GGA-PBE	Bu çalışma
	8,172	3,868	5,900	-9,163542	46,62	5,39	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
	8,35	3,88	5,92				GGA-PBE	Teori [63]
	8,089	3,826	5,808		44,97	5,59		Deney [64]
γ	3,805		17,082	-8,527291	53,53	4,70	GGA-PBE	Bu çalışma
	3,763		15,226	-9,147311	46,67	5,39	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
	3,765		15,381				GGA-PBE	Teori [65]
	3,73		15,40			5,42		Deney [66]

4.2.3 Elektronik özellikler

α -GeSe ve β -GeSe fazları $Pnma$ uzay grubundayken, γ -GeSe fazı $P6_3mc$ uzay grubundadır. Bant yapısını hesaplarırken kullandığımız yüksek simetri noktalarının koordinatları ortorombik α -GeSe ve β -GeSe fazları için Çizelge 4.3'te, hekzagonal γ -GeSe fazı için Çizelge 4.4'te verildi.

Çizelge 4.3. Üç boyutlu ortorombik $Pnma$ uzay grubu için yüksek simetri noktalarının koordinatları.

Yüksek Simetri Noktası	x	y	z
Γ	0	0	0
X	1/2	0	0
S	1/2	1/2	0
Y	0	1/2	0
Γ	0	0	0
Z	0	0	1/2
U	1/2	0	1/2
R	1/2	1/2	1/2
T	0	1/2	1/2
Z	0	0	1/2

Çizelge 4.4. Üç boyutlu hekzagonal $P6_3mc$ uzay grubu için yüksek simetri noktalarının koordinatları.

Yüksek Simetri Noktası	x	y	z
K	1/3	1/3	0
Γ	0	0	0
M	1/2	0	0
K	1/3	1/4	0
Γ	0	0	0
A	0	0	1/2
L	1/2	0	1/2
H	1/3	1/3	1/2
A	0	0	1/2

Her faz için elektronik bant yapıları yüksek simetri noktaları boyunca hesaplandı ve Şekil 4.2-4.4'te gösterildi. Fermi enerji düzeyi sıfır ($E_F=0$) alındı. Hesaplanan yasak enerji aralıkları, VBM ve CBM değerleri Çizelge 4.5'te verildi. Bilindiği üzere GGA-PBE yaklaşımı yasak enerji aralığını deneysel verilerden daha düşük tahmin etmektedir [40].

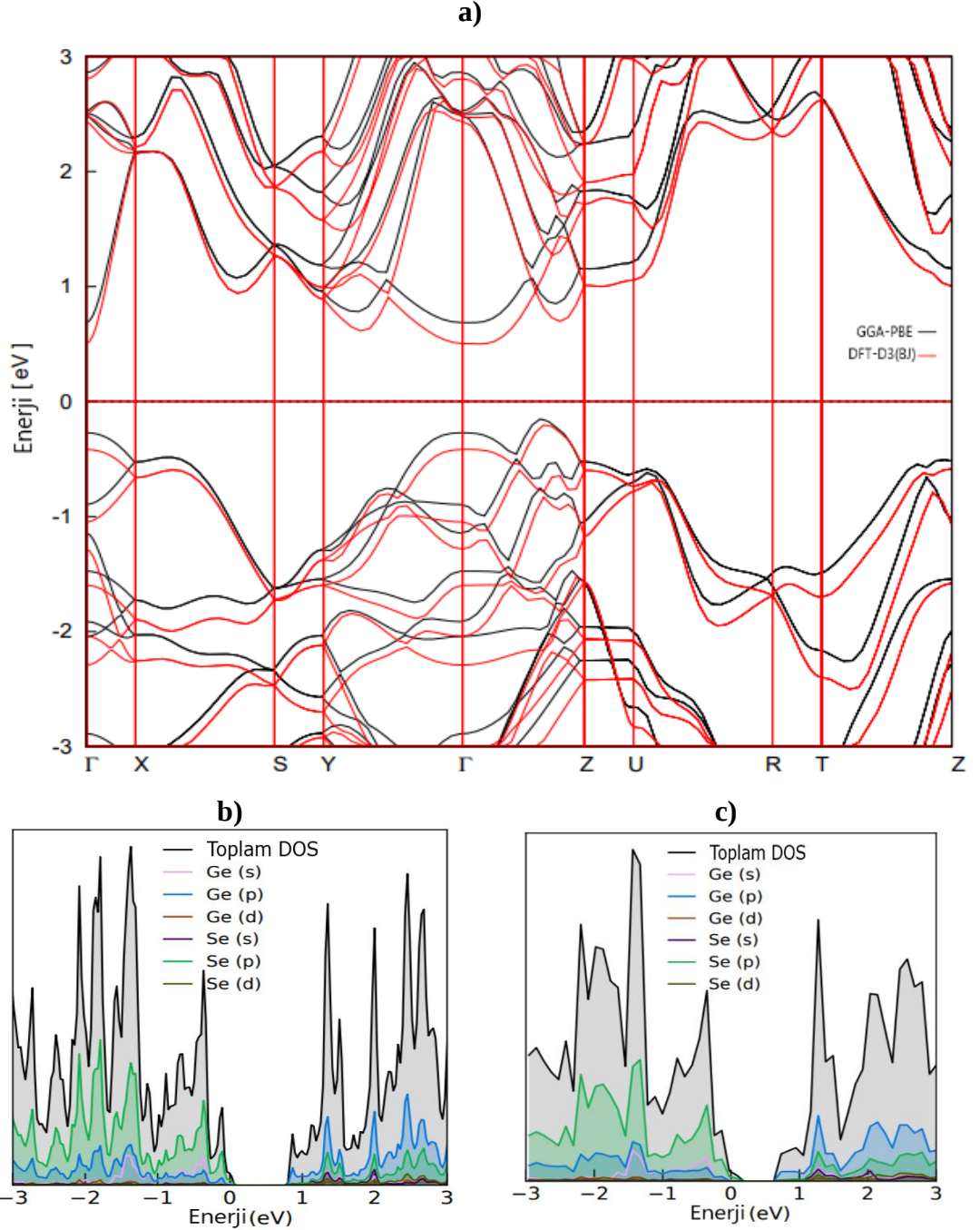
Hem GGA-PBE hem de DFT-D3(BJ) yöntemleriyle yaptığımız hesaplamalarda α -GeSe ve β -GeSe fazlarının dolaylı bant aralığında olduğu ve β -GeSe fazının yasak enerji aralığının α -GeSe fazına göre daha küçük olduğu görüldü. Bu sonuçlar kuramsal ve deneysel sonuçlarla uyumludur [54,56,57,60,64]. γ -GeSe fazında GGA-PBE yaklaşımı için malzemenin dolaylı bant aralığında olduğu görüldü. Wan der Walls etkileşimlerini hesaba kattığımız Grimme methodu (DFT-D3(BJ)) ile düzeltme yaptığımız da ise γ -GeSe fazının metalik özellik gösterdiği görüldü. DFT-D3(BJ) yaklaşımında elde edilen sonuç deneysel veriler [66] ile daha uyumludur.

Çizelge 4.5. Üç boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan enerji bant aralıkları E_g (eV), VBM (eV), CBM (eV) değerleri ve diğer çalışmalar.

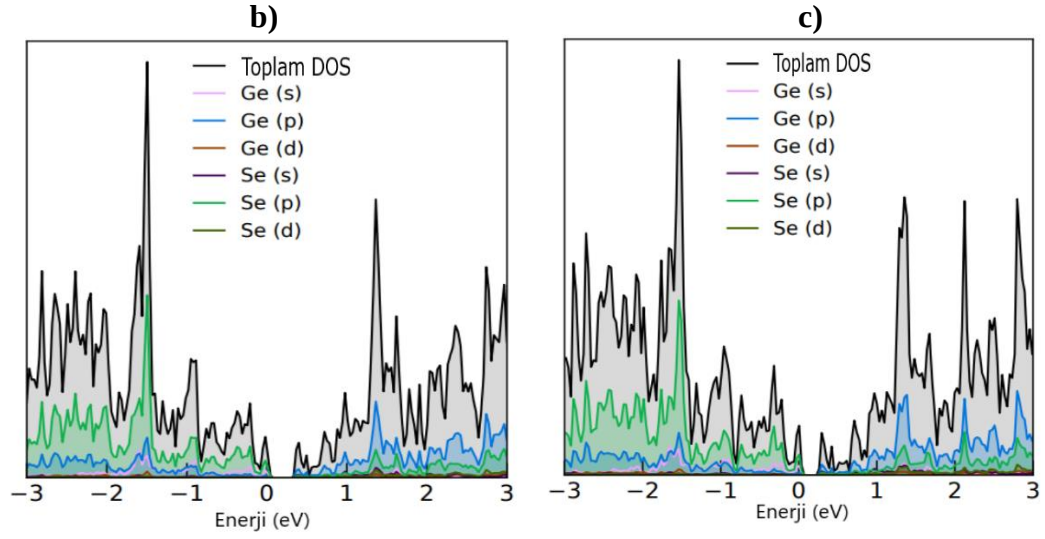
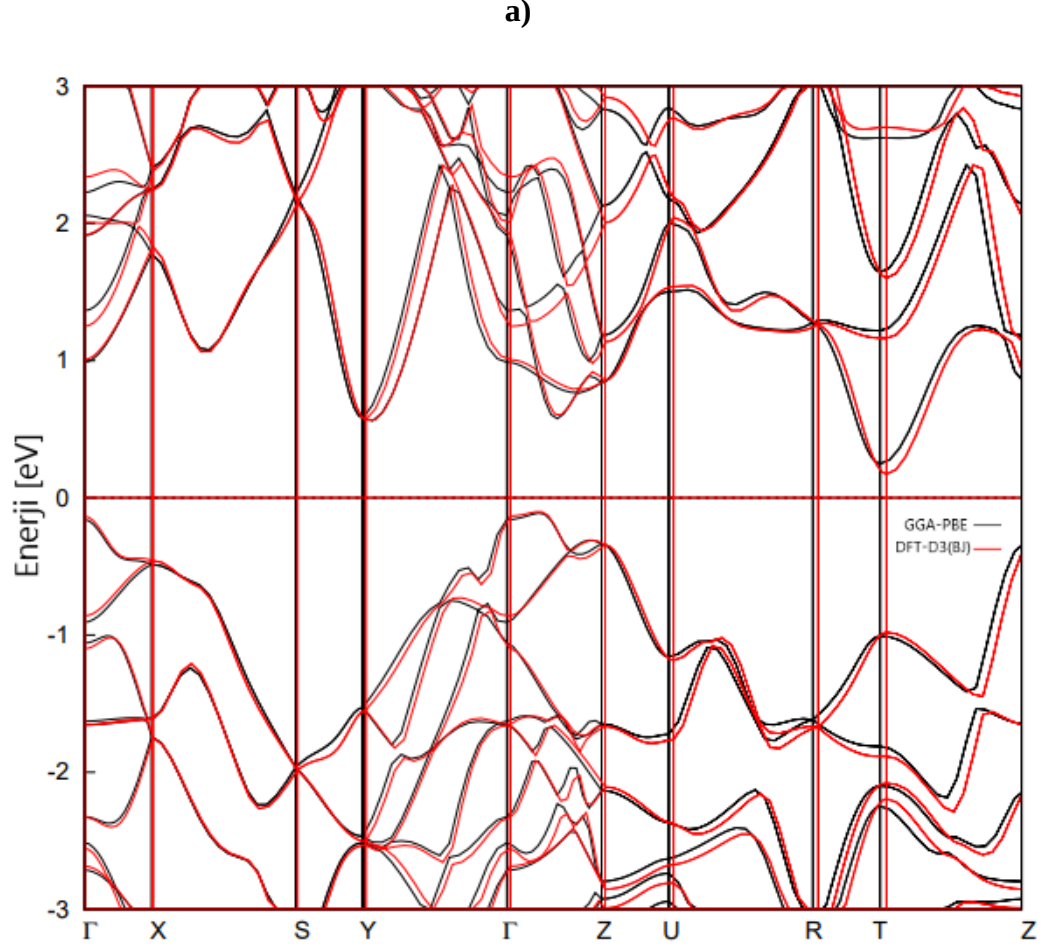
Yapı	Bant Karakteri	E_g	VBM	CBM	Yöntem	Kaynaklar
α	İndirek	0,85	3,74	4,59	GGA-PBE	Bu çalışma
	İndirek	0,82	4,14	4,96	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
	İndirek	0,85			GGA-PBE	Teori [54]
	İndirek	0,89			GGA-PBE	Teori [56]
	İndirek	0,87			GGA-PBE	Teori [57]
	İndirek	1,12				Deney [60]
	İndirek	0,80			GGA-PBE	Teori [64]
β	İndirek	0,49	4,17	4,66	GGA-PBE	Bu çalışma
	İndirek	0,43	4,40	4,84	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
	İndirek	0,50			GGA-PBE	Teori [64]
γ	İndirek	0,32	3,56	3,88	GGA-PBE	Bu çalışma
	Metalik	-0,124	5,21	5,09	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
	Direk	0,109			GGA-PBE	Teori [65]
	İndirek	0,404			GW	Teori [65]
	İndirek	0,33				Deney [66]
	Metalik	-0,135				Deney [66]

Şekil 4.2 ve 4.5 incelendiğinde GeSe kristalinin her üç fazında her iki yöntemle de yapılan hesaplamalar sonucunda iletim bandında Germanyum (Ge) atomlarının, değerlik bandında Selenyum (Se) atomlarının p orbitallerinin baskın olduğu görüldü. En keskin pikler α -GeSe ve β -GeSe fazlarında -1 eV ile -2 eV aralığında görüldü. γ -GeSe fazında GGA-PBE yaklaşımında -2 eV düzeyinde görülen en keskin pikler, DFT-D3(BJ) yaklaşımında ise 1 eV ile 2 eV ve -3 eV ile -2 eV arasında görüldü.

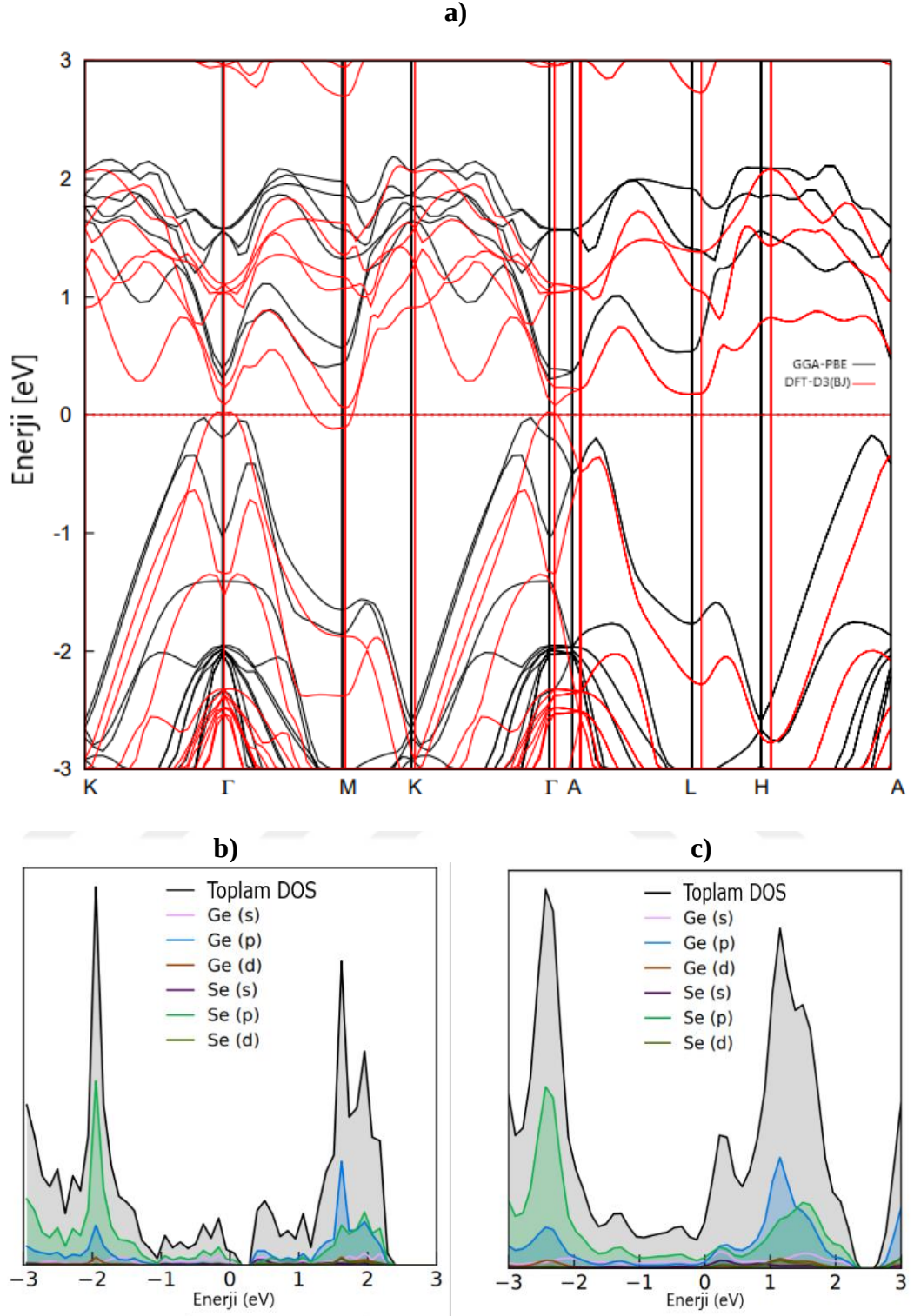
DFT-D3(BJ) yaklaşımında α fazı için değerlik ve iletim bantlarının aşağı doğru kaydığı görüldü. β fazında her iki yöntem için bantlar arasında çok fazla bir fark görülmedi. γ fazında ise DFT-D3(BJ) yaklaşımında değerlik ve iletim bantlarının aşağı doğru kaydığı ayrıca iletim bandının değerlik bandı bölgesine girdiği görüldü.



Şekil 4.2. Üç boyutlu α -GeSe fazının a) GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında elektronik bant yapısı b) GGA-PBE yaklaşımında durum yoğunluğu c) DFT-D3(BJ) yaklaşımında durum yoğunluğu.



Şekil 4.3. Üç boyutlu β -GeSe fazının a) GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında elektronik bant yapısı b) GGA-PBE yaklaşımında durum yoğunluğu c) DFT-D3(BJ) yaklaşımında durum yoğunluğu.



Şekil 4.4. Üç boyutlu γ -GeSe fazının a) GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında elektronik bant yapısı b) GGA-PBE yaklaşımında durum yoğunluğu c) DFT-D3(BJ) yaklaşımında durum yoğunluğu.

4.2.4 Mekanik özellikler

Tüm ilgilenilen yapılar için, VASP programına ile zor-zorlanma yöntemi [50,51] kullanılarak ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{ij}) hesaplandı. Elde edilen ikinci dereceden elastik sabitleri Çizelge 4.6’da listelendi. α fazı için sonuçlar diğer teorik çalışma [56] ile uyum içerisinde. β ve γ fazları için hesaplanan elastik sabitler literatürdeki ilk çalışmalardır.

Born kararlılık kriterlerini sağlayan bir kristalin, mekanik yönden kararlı olduğunu Bölüm 2.3.2’de belirtmiştik. GeSe kristalinin tüm fazları Bölüm 2.3.2’deki 2.5 ve 2.6 eşitliklerini sağladığı için mekanik yönden kararlıdır. DFT-D3(BJ) yönteminde yapılan hesaplamalar, GGA-PBE yöntemiyle bulunan sonuçlara göre daha yüksektir.

Çizelge 4.6. Üç boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitler (C_{ij} , GPa) ve diğer çalışmalar.

Yapı	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	Yöntem	Kaynaklar
α	31,87	3,80	8,28	79,48	30,97	28,38	10,09	32,06	13,96	GGA-PBE	Bu çalışma
	99,84	41,82	44,65	120,30	74,10	80,30	17,07	43,09	20,98	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
	37,57	6,32	11,52	79,18	30,55	26,45	9,74	32,58	13,70	GGA-PBE	Teori [56]
	12,14	1,98	2,05	10,47	6,45	8,59	2,42	6,52	2,43	GGA-PBE	Teori [58]
	12,53	1,73	2,22	10,02	5,64	8,63	2,44	5,67	2,92	vdW-TS	Teori [58]
β	27,72	23,52	3,68	66,95	17,44	79,93	24,59	25,01	15,50	GGA-PBE	Bu çalışma
	84,93	67,15	48,81	110,14	61,88	144,64	42,24	27,00	22,03	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
γ	91,08	25,42	3,02			4,76	32,82		1,44	GGA-PBE	Bu çalışma
	104,36	32,62	10,32			32,62	35,86		13,66	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma

İkinci dereceden elastik sabitlerden C_{11} x-, C_{22} y-, C_{33} ise z- eksenini boyunca sıkıştırmaya karşı direncini gösterir [21]. α -GeSe fazında sıkıştırmaya karşı en büyük direnç her iki hesaplama yönteminde de y- eksenini boyunca olduğu görüldü. α -GeSe fazı için sıkıştırılabilirlik büyüklükleri eksenlere göre $y > x > z$ şeklindedir. C_{44}

değerinin düşük olması malzemede kovalent bağın neredeyse olmadığını ve düşük bir sertlik değerine sahip olduğunu gösterir.

β -GeSe fazında sıkışmaya karşı direnç yine her iki hesaplama yönteminde de z- eksenı boyunca görüldü. Sıkıştırılabilirlik büyüklükleri eksenlere göre $z > y > x$ şeklindedir. C_{11} ve C_{33} arasındaki fark yüksek olması sebebiyle bu fazda yüksek anizotropi beklenir. Aynı durum γ -GeSe fazı için de geçerlidir. γ -GeSe fazında sıkışmaya karşı en büyük direnç x- eksenı boyunca olduğu görüldü.

Polikristal elastik modüller Bölüm 2.3.2-2.3.7'de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.7'de listelendi. Hesaplama yapılan tüm fazlar içinde en büyük bulk modülü β -GeSe fazında görüldü. γ -GeSe fazında bulk modülü, α -GeSe ve β -GeSe fazlarına göre çok daha küçüktür. Hidrostatik basınca karşı en yüksek direnç için bir sıralama yaparsak β -GeSe, α -GeSe ve γ -GeSe olacaktır.

Shear modülü ne kadar yüksekse atomlar arası bağ da o kadar güçlüdür [27]. Hesaplama sonuçlarında shear modülleri oldukça düşük çıkmıştır. Fazlar içerisinde en yüksek shear modülü β -GeSe fazında görülmesine rağmen tüm fazlarda birbirine yakın sonuçlar çıkmıştır.

Malzemenin sertliğini anlamamızda Young modülü önemli bir parametredir [19]. En yüksek değeri β -GeSe fazında almıştır. Gerilmeler sonucu defarmasyona direnci diğer fazlara göre daha yüksek olması beklenir. Fazlar içinde en rijit malzeme sırasıyla β -GeSe, α -GeSe ve γ -GeSe şeklinde olacaktır.

Malzemenin kimyasal bağlanma türü hakkında bilgiyi ise Poisson oranı verir [20,51]. Poisson oranı -1 ile 0,5 arasındadır. Poisson oranı 0,5 değerine yaklaştıkça malzemenin plastiklik özelliği artar [67]. Kovalent bağ yapısına sahip malzemelerde 0,1; iyonik bağın baskın olduğu malzemelerde ise 0,25; metalik bağın baskın olduğu malzemelerde ise yaklaşık 0,33 değerindedir [68]. GGA-PBE yönteminde tüm fazlarda iyonik bağın baskın olduğu görüldü. DFT-D3(BJ) yöntemin de ise α -GeSe ve β -GeSe fazlarında metalik bağın baskınlığı iki yöntem arasında ki farkı ortaya koymaktadır.

Mekanik özelliklerin önemli bir parametresi de bulk modülünün shear modülüne oranı yani Pugh oranıdır [27]. Pugh oranı 1,75'ten küçük değer alırsa malzeme kırılğan, yüksek değer alırsa esnek yapıda olacaktır. GGA-PBE yönteminde tüm fazlar kırılğan özellik göstermektedir. DFT-D3(BJ) yönteminde ise α -GeSe ve β -GeSe fazları esnek, γ -GeSe fazı ise kırılğan özellik göstermektedir.

Vicker sertlik ölçeğine göre sertlik 10 GPa' dan küçük ise malzemeler yumuşak malzeme sınıfına girer. Her iki yöntemde de tüm fazlarda malzemelerimizin yumuşak bir malzeme olduğu görüldü.

Debye sıcaklığının yüksek olması termal iletkenlikle doğru orantılıdır. Her iki hesaplama yönteminde de en yüksek Debye sıcaklığı β fazında görülürken en düşük Debye sıcaklığı γ -GeSe fazında görüldü. DFT-D3(BJ) yönteminde Debye sıcaklığı, GGA-PBE yöntemine göre daha yüksektir. Ortalama ses hızı verilerinde ise en yüksek ses hızı sırasıyla β -GeSe, α -GeSe, γ -GeSe şeklindedir. Debye sıcaklığı Çizelge 4.8'de listelenen minimum termal iletkenlik sonuçları ile uyumludur.

Minimum termal iletkenlik değerleri Clarke, Cahill ve Long modelleri ile hesaplandı ve Çizelge 4.8'de verildi. DFT-D3(BJ) yönteminde elde edilen verilerin GGA-PBE yönteminde elde edilen verilere göre daha yüksek çıktığı görüldü. Özellikle GGA-PBE yaklaşımında her üç modülle de hesaplanan γ -GeSe fazının minimum termal iletkenlik değerleri dikkat çekmiş ve oldukça düşük çıkmıştır. En yüksek minimum termal iletkenlik değeri β -GeSe fazındadır.

Clarke modeli termal iletkenliği olduğundan az tahmin edebilir [29]. Çizelge 4.8'de Clarke modelinden elde edilen değerler Cahill modelinden daha düşük çıkmıştır. Genel olarak, Cahill modeli atom numarası yoğunluğunu ve fonon spektrumunu dikkate alırken, Clarke modeli optik fononların katkılarını hesaba katmaz [69]. Long modelinden elde edilen değerler ise Cahill ve Clarke modellerinden elde edilen değerlere göre daha düşüktür.

Çizelge 4.7. Üç boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan bulk modülü (B, GPa), shear modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oranı (ν), B/G, G/B, sertlik (H_V , GPa), Debye sıcaklığı (Θ_D , K), boyuna ses hızı (ϑ_l , m/s), enine ses hızı (ϑ_t , m/s) ve ortalama ses hızı (ϑ_m , m/s).

Yapı	B	G	E	ν	B/G	G/B	H_V	Θ_D	ϑ_l	ϑ_t	ϑ_m	Yöntem
α	22,11	14,85	36,40	0,22	1,49	0,67	1,70	192,8	2849	1696	1877	GGA-PBE
	67,46	22,77	61,41	0,34	2,96	0,33	3,43	240,9	4272	2061	2317	DFT-D3(BJ)
β	25,64	19,47	46,62	0,19	1,32	0,75	2,52	219,3	3126	1920	2119	GGA-PBE
	75,34	26,99	72,34	0,34	2,79	0,35	4,01	261,6	4540	2235	2510	DFT-D3(BJ)
γ	16,23	10,17	25,24	0,24	1,60	0,62	1,16	162,4	2517	1470	1631	GGA-PBE
	32,54	22,32	54,52	0,22	1,46	0,68	2,58	234,6	3399	2034	2251	DFT-D3(BJ)

Çizelge 4.8. Üç boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan minimum termal iletkenlik ($Wm^{-1}K^{-1}$) ve diğer çalışmalar.

Yapı	KClarke	KCahill	KLong	Yöntem	Kaynaklar
α	0,378	0,413	0,304	GGA-PBE	Bu çalışma
	0,495	0,569	0,379	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
		0,39		GGA-PBE	Teori [57]
β	0,430	0,468	0,349	GGA-PBE	Bu çalışma
	0,538	0,614	0,413	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
γ	0,310	0,339	0,247	GGA-PBE	Bu çalışma
	0,467	0,509	0,376	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma

4.2.5 Titreşimsel özellikler

4.2.5.1 Fonon dağınımı ve fonon durum yoğunlukları

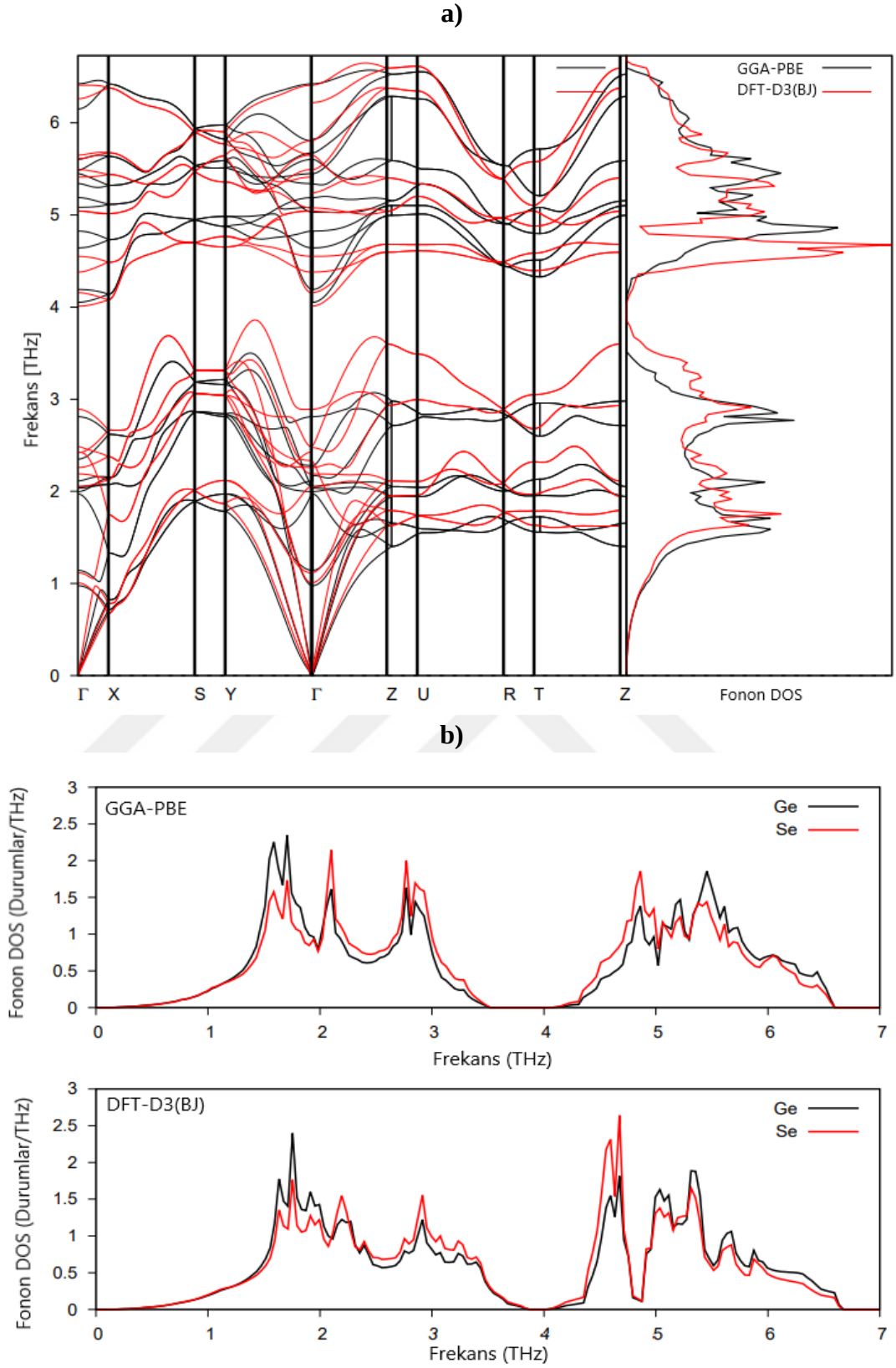
Üç boyutlu GeSe'nin tüm fazlarının fonon dağılımları ve fonon durum yoğunlukları Çizelge 4.3 ve 4.4'te verilen yüksek simetri noktaları boyunca hesaplandı ve Şekil 4.5-4.7'de gösterildi. α -GeSe ve β -GeSe fazlarında $2 \times 3 \times 3$ süper hücre, γ -GeSe fazı için $3 \times 3 \times 2$ süper hücre oluşturuldu ve hesaplamalar toplam 144 atom üzerinden gerçekleştirildi.

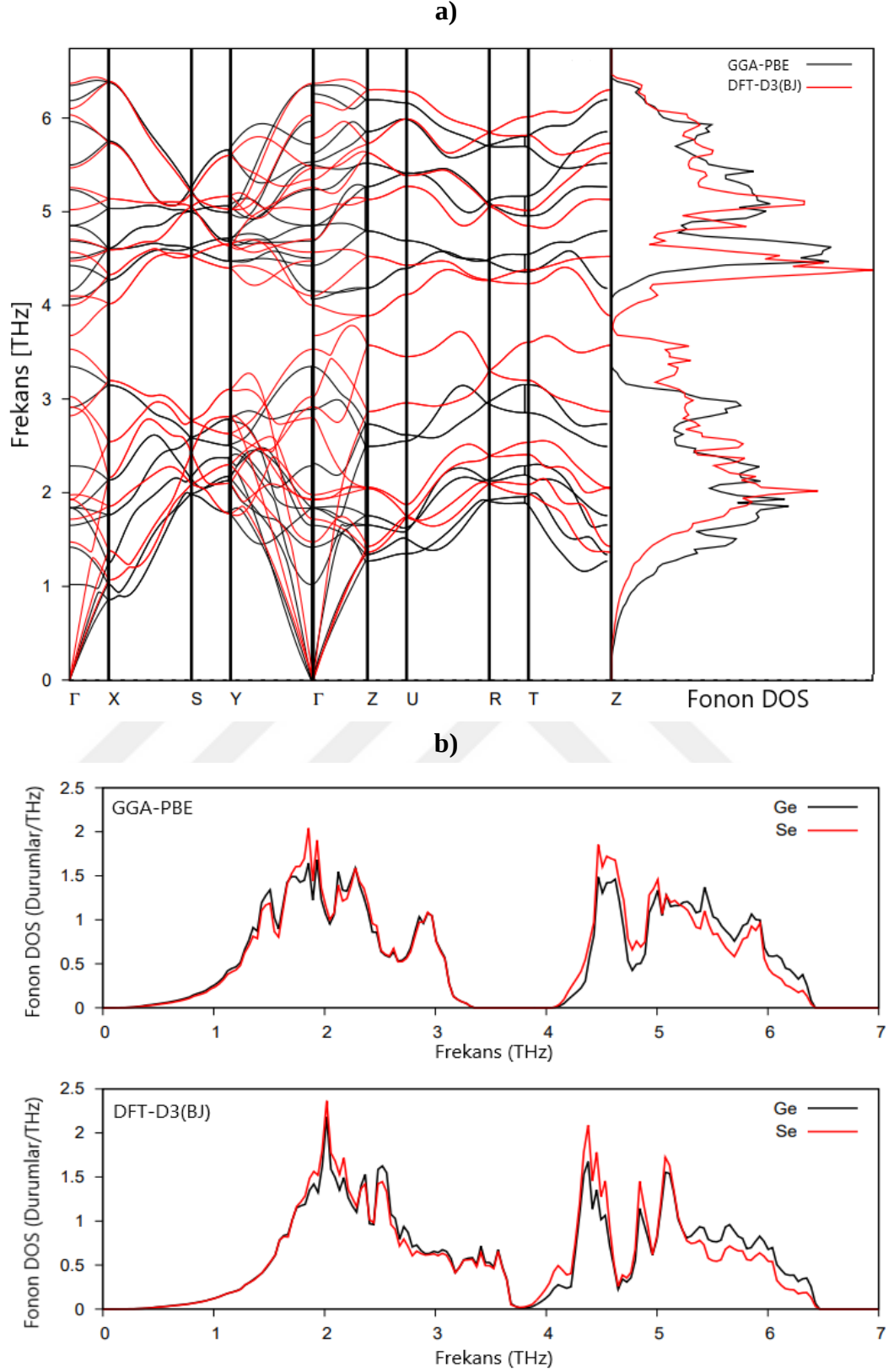
Ortorombik ve hekzagonal yapıda incelenen GeSe'in birim hücresinde 4 Germanyum, 4 Selenyum atomu olmak üzere toplam 8 atomu vardır. Şekil 4.5'de de görüldüğü gibi fonon dağınımında 3 akustik, 21 optik dal olmak üzere toplam 24 fonon dalı vardır. GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yöntemlerinin her ikisinde de negatif frekans bulunmamaktadır. Bu nedenle, her iki yöntem ile de tüm fazlar titreşimsel olarak kararlıdır. Sonuçlar teorik veriler [55-57, 65] ile uyumludur.

α -GeSe fazı için GGA-PBE yönteminde 3,5-4 THz civarında, DFT-D3(BJ) yönteminde 4 THz civarında yasak enerji aralığı görüldü. Bu aralıklar teknolojik çalışmalar için çok önemlidir. Fonon durum yoğunluklarında görüldüğü gibi düşük frekanslarda Ge ve Se atomlarının birbirine yakın modlarda olduğu görülürken, 4,5-5 THz civarında Se atomunun baskın olduğu görüldü.

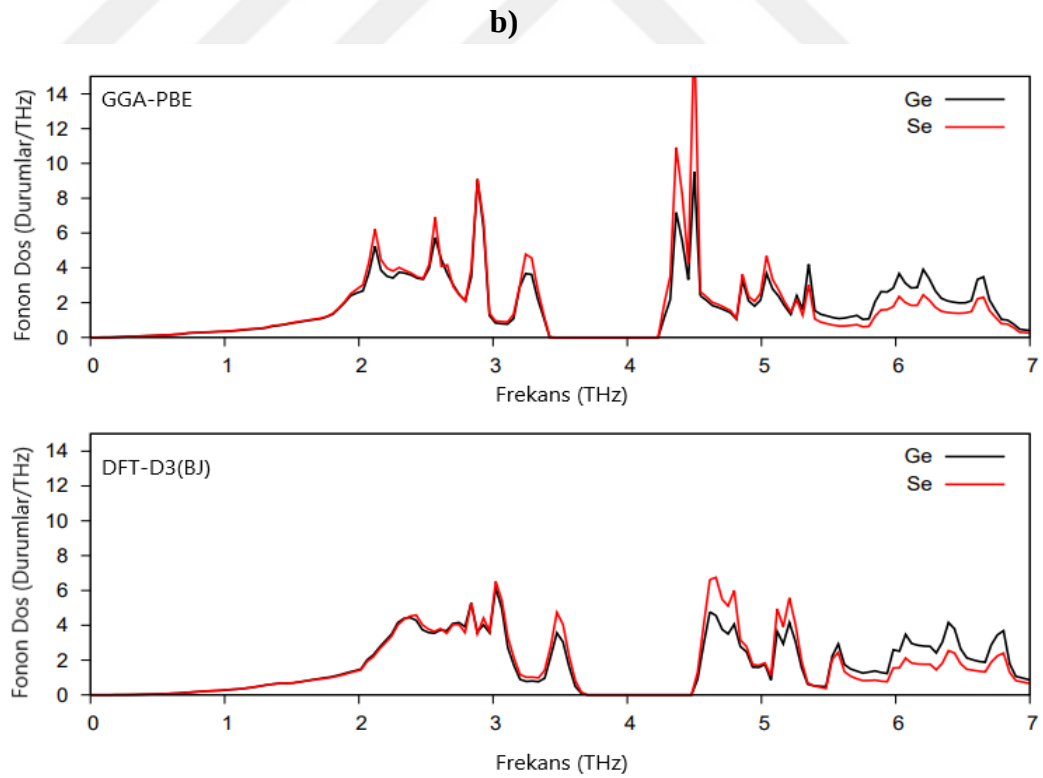
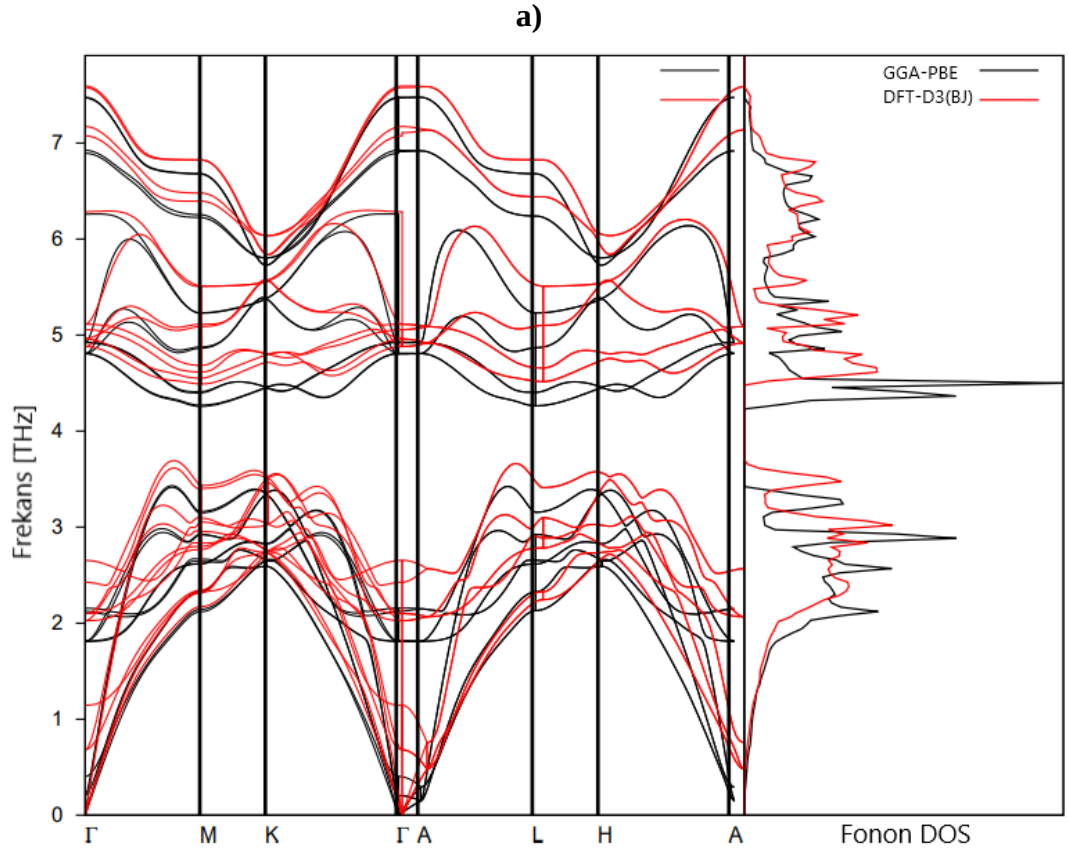
β -GeSe fazında GGA-PBE yönteminde 3-4 THz civarında yasak enerji aralığı görülürken, DFT-D3(BJ) yönteminde bu bölgede çok daha küçük aralık görüldü. Fonon durum yoğunluklarında hem düşük frekanslarda hemde yüksek frekanslarda Ge ve Se atomlarından gelen katkılar birbirine yakındır. Her iki yaklaşımda da en keskin piklerin 4,5 THz civarında olduğu görüldü.

γ -GeSe fazında her iki yaklaşımda da özellikle 4 THz civarında diğer fazlara göre daha fazla yasak enerji aralığı vardır. Her iki yaklaşımda da düşük frekanslarda Se atomunun Ge atomuna göre daha baskın olduğu görüldü. DFT-D3(BJ) yaklaşımında optik modlar arasındaki boş bölgenin yukarı yöne kaydığı gözlemlendi.





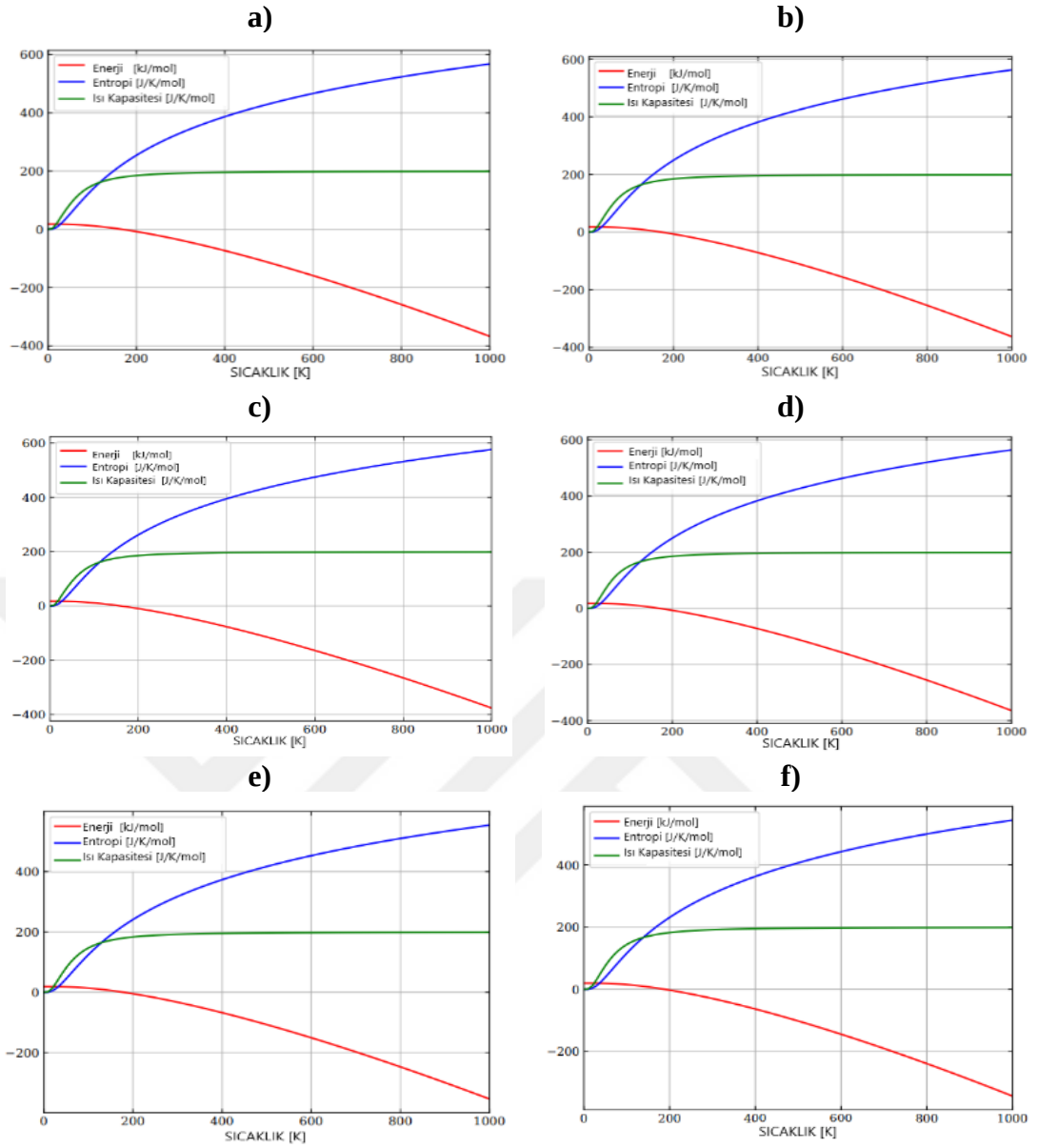
Şekil 4.6. Üç boyutlu β -GeSe fazının GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında a) fonon dağılımı ve toplam durum yoğunluğu b) parçalı durum yoğunluğu.



Şekil 4.7. Üç boyutlu γ -GeSe fazının GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında a) fonon dağılımı ve toplam durum yoğunluğu b) parçalı durum yoğunluğu.

4.2.5.2 Termodinamik özellikler

Malzemelerin serbest enerji, entropi ve ısı kapasite değerleri bilim ve mühendislik uygulamaları için oldukça önemlidir. GeSe kristalinin üç boyutta incelenen tüm fazlarında serbest enerji, entropi ve ısı kapasite eğrilerinin sıcaklıkla değişimi 0-1000 K aralığında GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yöntemleriyle incelendi. Sonuçlar Şekil 4.8’de verildi. Tüm fazların serbest enerji, entropi ve ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi birbirlerine yakın değerdedir. Tüm fazların iç enerjileri hemen hemen doğrusal olarak azalmaktadır. Entropi sıcaklık değişim eğrilerinde ise entropinin yaklaşık 200 K altında hızla arttığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıklara çıktıkça entropi değişim hızı düşmeye başlamıştır. Bütün fazlarda ısı kapasitesi düşük sıcaklıklarda T^3 davranışı göstermekte ve hızla artmaktadır. Isı kapasitesinde yüksek sıcaklıklarda hemen hemen sabit bir değere yakınsamaktadır. Bu sabit değer Dulong-Petit limitidir. Her iki yaklaşım ile elde edilen termodinamik değişken benzer sonuçlar göstermiştir.



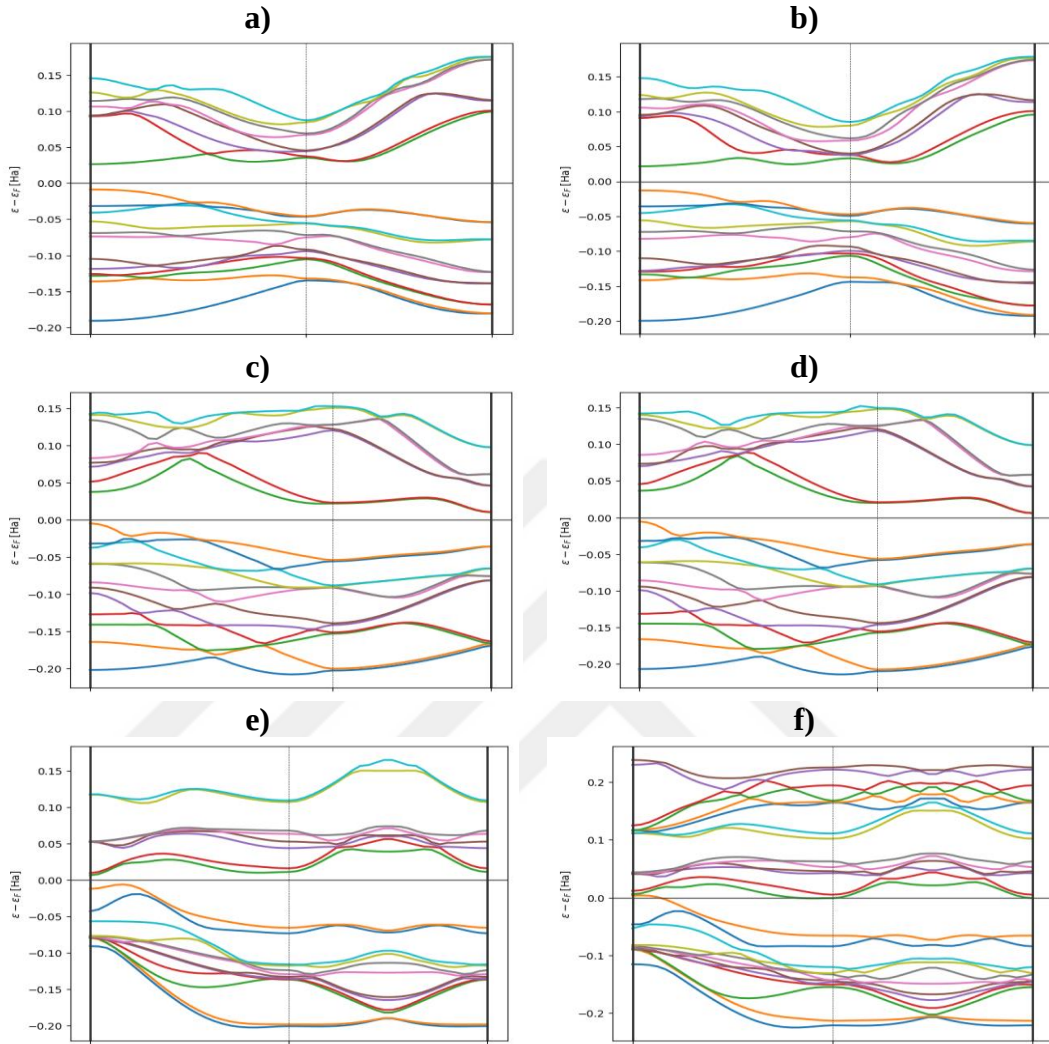
Şekil 4.8. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesinin sıcaklık ile değişimi a) α -GeSe (GGA-PBE) b) α -GeSe (DFT-D3(BJ)) c) β -GeSe (GGA-PBE) d) β -GeSe (DFT-D3(BJ)) e) γ -GeSe (GGA-PBE) f) γ -GeSe (DFT-D3(BJ)).

4.2.6 Termoelektrik özellikler

Üç boyutlu GeSe kristalinin kimyasal potansiyele karşı termoelektrik özelliklerinin değişimi tüm fazlarda GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yöntemleriyle incelendi. Hesaplama Boltzman taşıma teorisi [53] altında Boltztrap kodu [53] kullanıldı.

Boltzman taşıma teorisinde her elektronik bandı bir trigonometrik polinom olarak temsil edilir. Yeniden yapılandırılmış bantlar karşılıklı uzayda belirli bir yol boyunca

çizerek interpolasyonun sonuçları Şekil 4.9’da gösterildi. Sonuçlar Şekil 4.2-4.4’te gösterilen elektronik bant yapısı ile uyumlu olduğu görüldü.



Şekil 4.9. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin bant enerji interpolasyonu a) α -GeSe (GGA-PBE) b) α -GeSe (DFT-D3(BJ)) c) β -GeSe (GGA-PBE) d) β -GeSe (DFT-D3(BJ)) e) γ -GeSe (GGA-PBE) f) γ -GeSe (DFT-D3(BJ)).

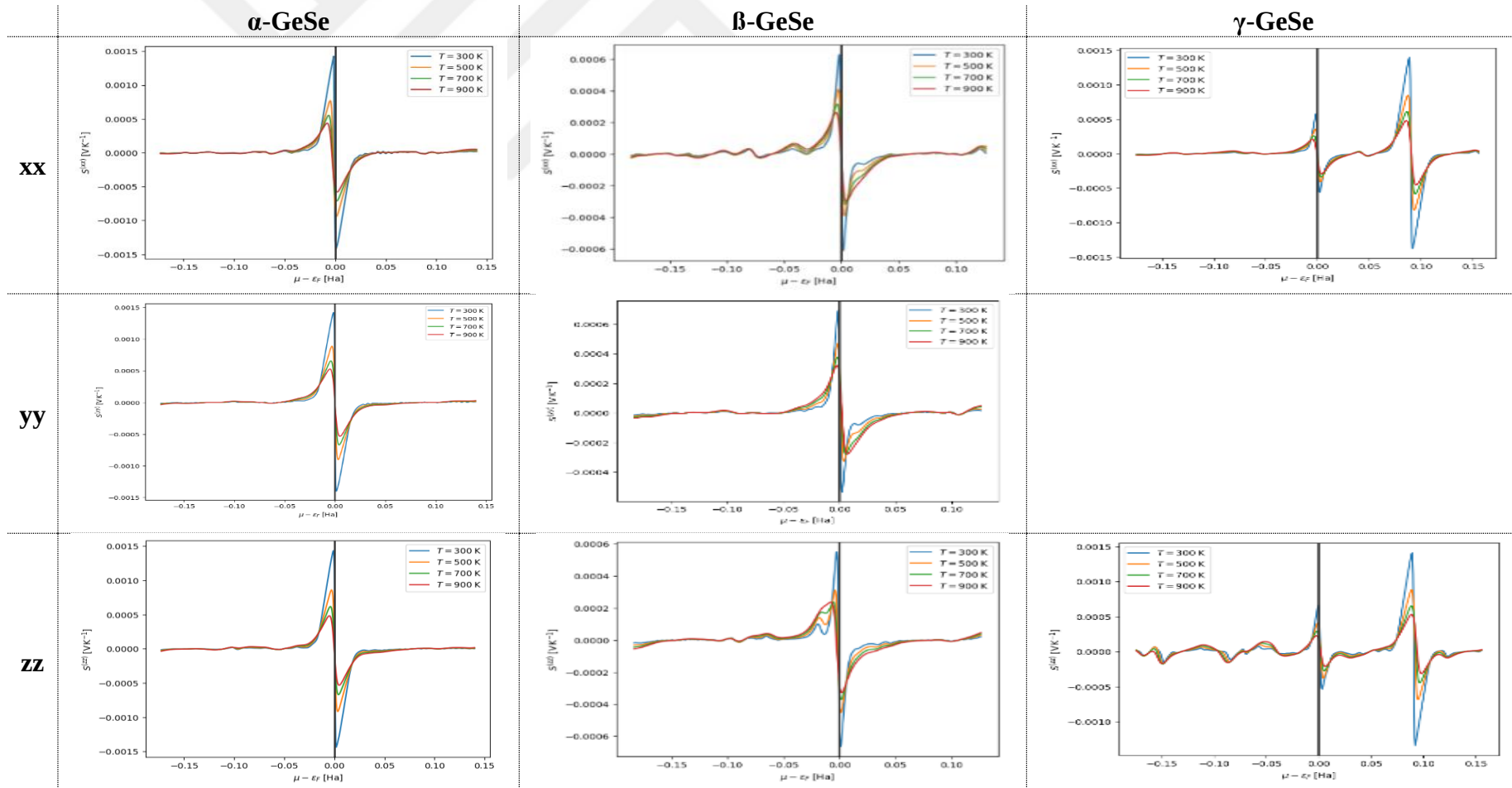
Seebeck katsayısı (S), elektriksel iletkenlik (σ), güç faktörü (PF) ve termal iletkenlik (κ) gibi özelliklerin 300-900 K aralığındaki sıcaklık ile değişimleri, ortorombik yapılarda xx, yy ve zz düzlemlerinde, hekzagonal yapıda ise xx ve zz düzlemlerinde elde edildi. Ayrıca transpont özelliklerin kimyasal potansiyele göre değişimleri hesaplandı.

4.2.6.1 Kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayısı

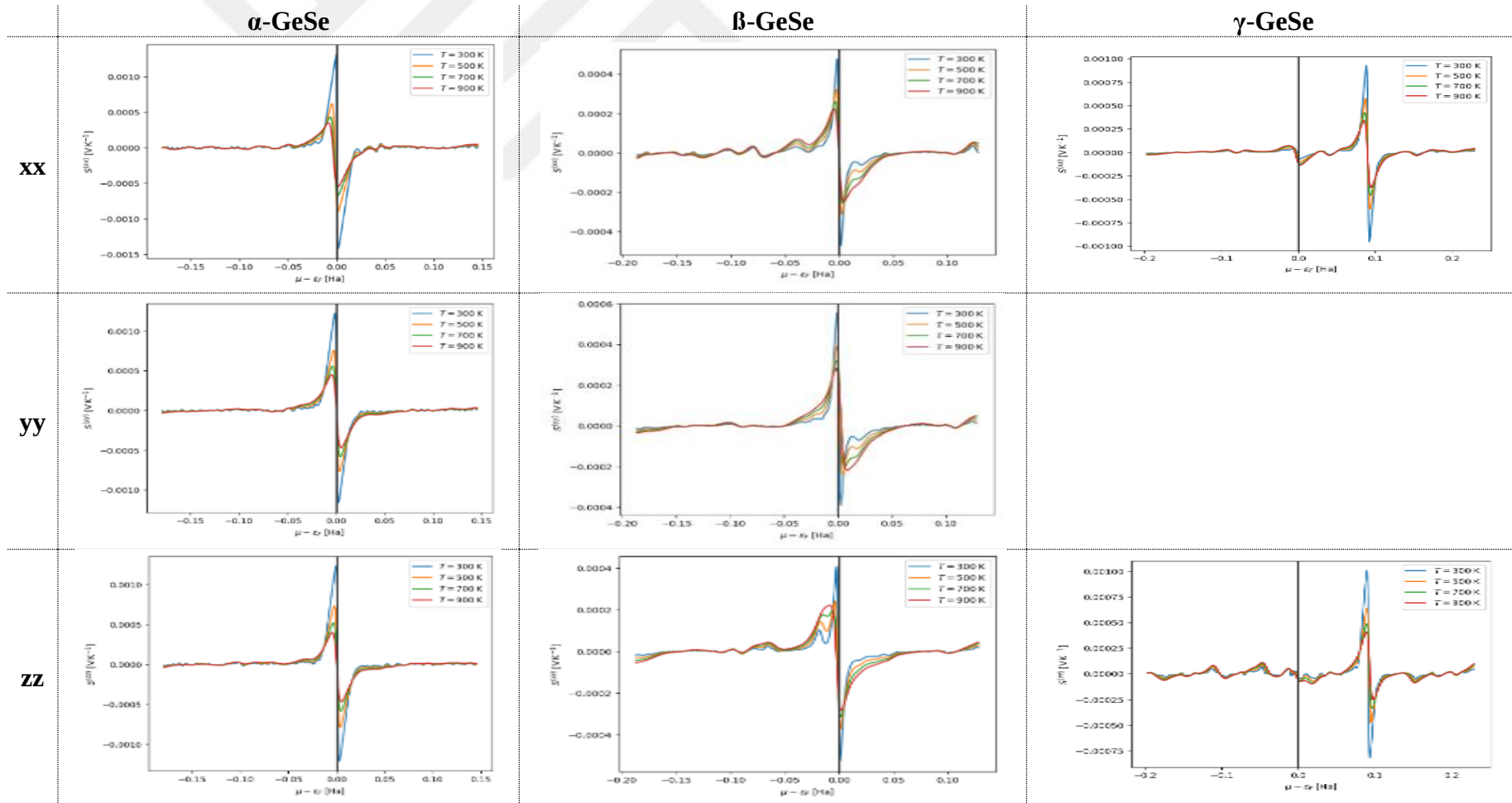
Voltaj farkının sıcaklık farkına oranı olan Seebeck katsayısındaki pozitif eğilim p-tipi taşıyıcıları, negatif eğilim n-tipi taşıyıcıları göstermektedir [70]. Kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayıları GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarıyla hesaplandı ve sonuçlar Şekil 4.10-11’de gösterildi. Elde edilen sonuçlar mevcut teorik çalışmalar ile uyumludur [54,57]. DFT-D3(BJ) yaklaşımında GGA-PBE yaklaşımına göre daha düşük Seebeck katsayıları görülmüştür. En yüksek Seebeck katsayı değeri tüm fazlar içerisinde α -GeSe fazındadır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda, yüksek sıcaklıklara kıyasla daha büyük Seebeck katsayısı olduğu görüldü. Farklı sıcaklık değerlerinde Seebeck katsayı değerlerinin tepe noktaları α - ve β -GeSe fazlarında her iki yaklaşımla da Fermi seviyesinin yakınındadır. Bu noktalarda Seebeck katsayısının, bir yarı iletkenin elektriksel özelliklerini etkilemesi beklenir. γ -GeSe fazında ise her iki yaklaşımla da Seebeck katsayı değerlerinin tepe noktaları Fermi seviyesinin üzerindedir. Ayrıca bu fazda zz düzleminde, xx düzlemine göre Fermi seviyesinin altında titreşimin daha yoğun olduğu görüldü.

4.2.6.2 Kimyasal potansiyele karşı elektriksel iletkenlik

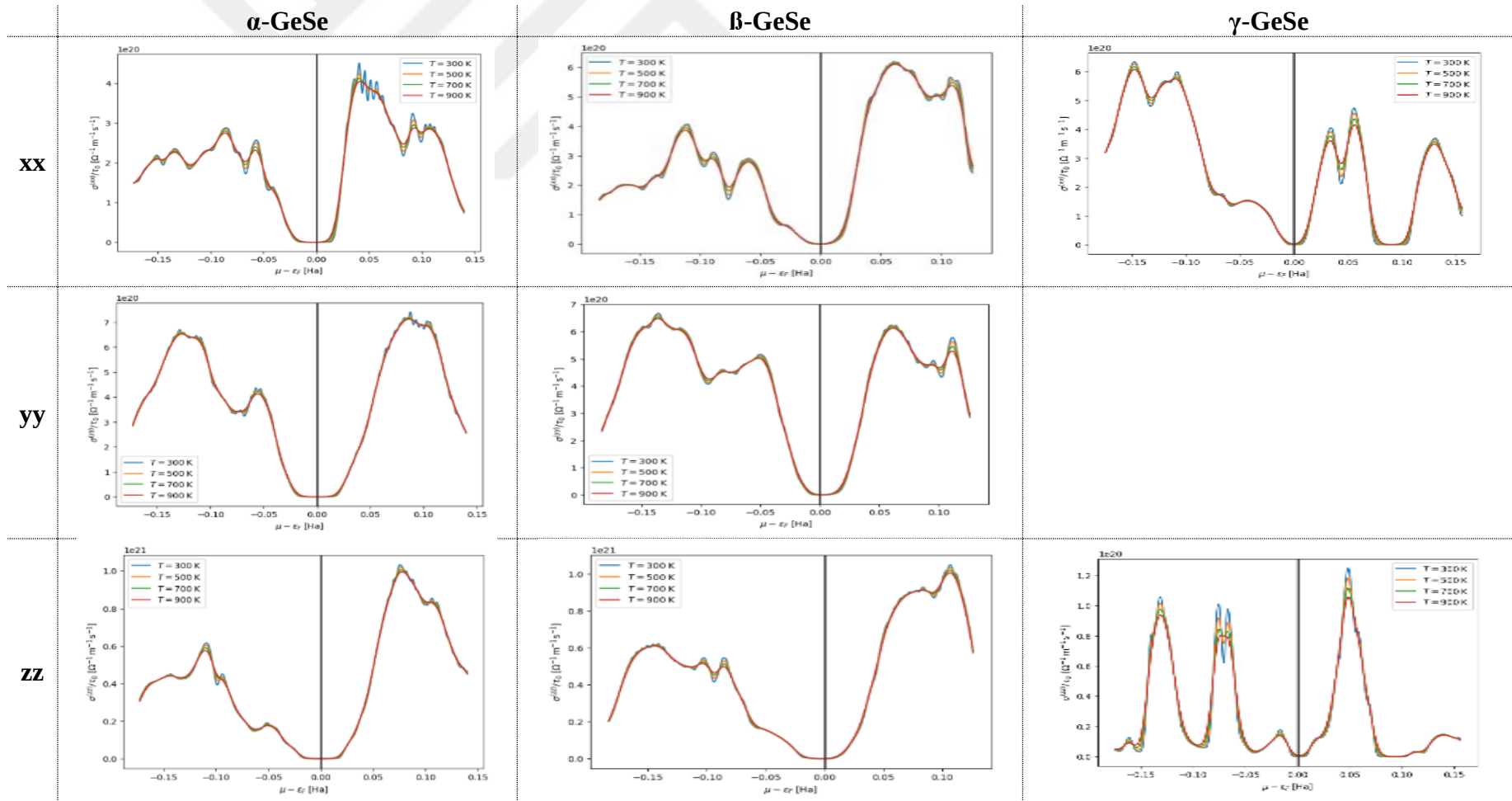
Kimyasal potansiyele karşı elektriksel iletkenliğin sıcaklık ile değişimi Şekil 4.12-13’te gösterildi. DFT-D3(BJ) yaklaşımında α -GeSe fazında, düşük sıcaklarda elektriksel iletkenlik xx düzleminde Fermi seviyesinin üzerinde artmıştır. Diğer fazlar için elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla çok fazla değişmediği görüldü. α -GeSe fazında elektriksel iletkenlik değeri, pozitif kimyasal potansiyel için daha yüksektir. Buda n-tipi katkılamamanın p-tipi katkılamaya göre daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu gösterir. Aynı durum her iki yaklaşımda β -GeSe fazının xx ve zz düzlemlerinde de görülürken, yy düzleminde elektriksel iletkenlik değeri birbirine çok yakın değerdedir. γ -GeSe fazında GGA-PBE yaklaşımında xx düzleminde elektriksel iletkenlik p-tipi, zz düzleminde ise n-tipi katkılama daha yüksek çıkmıştır. DFT-D3(BJ) yaklaşımında ise xx düzleminde n-tipi katkılama daha yüksekken, zz düzleminde p-tipi katkılama daha yüksek çıkmıştır.



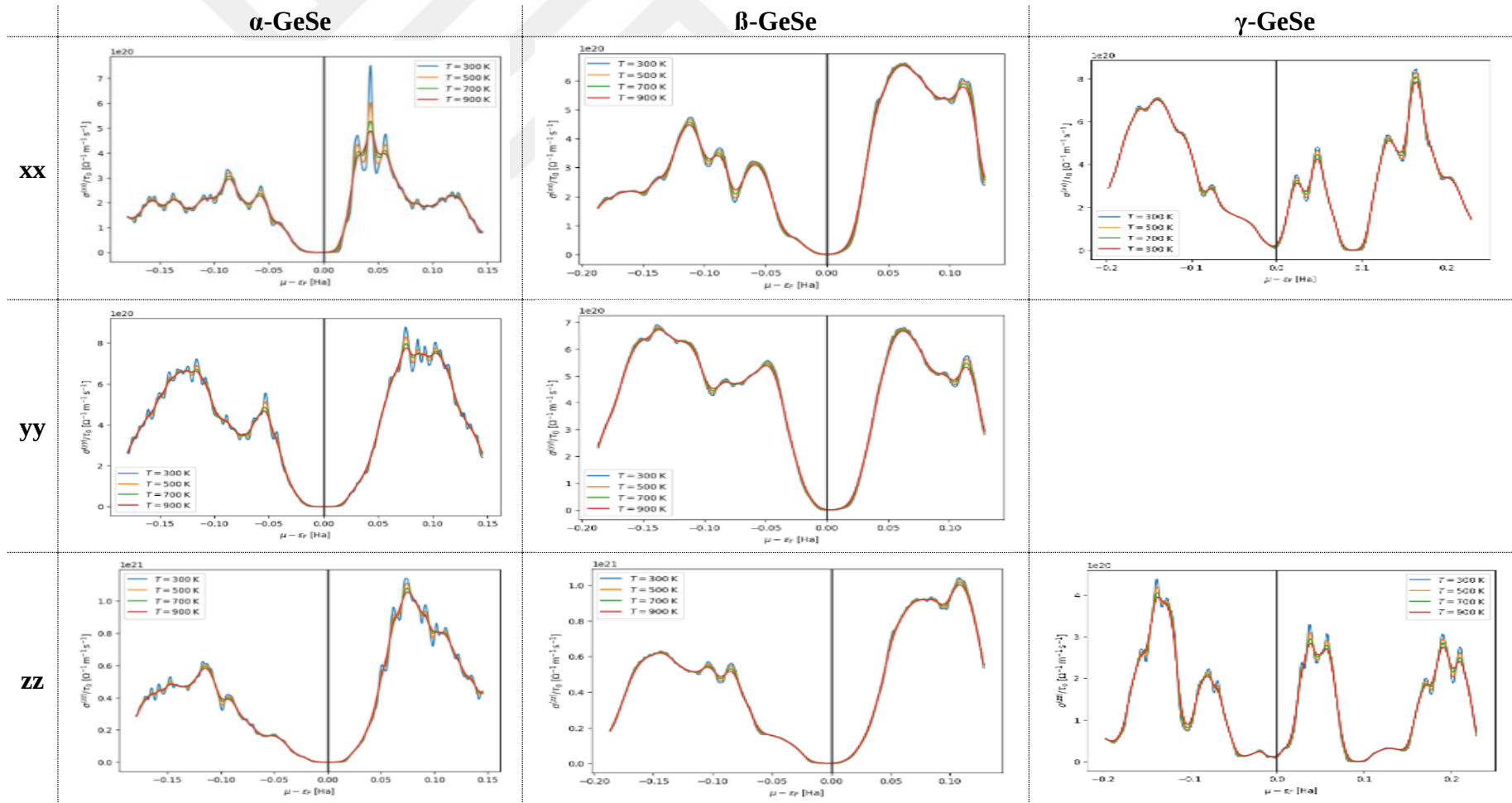
Şekil 4.10. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının GGA-PBE yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayısının değişimi.



Şekil 4.11. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının DFT-D3(BJ) yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayısının değişimi.



Şekil 4.12. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının GGA-PBE yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı elektrik iletkenliğinin değişimi.



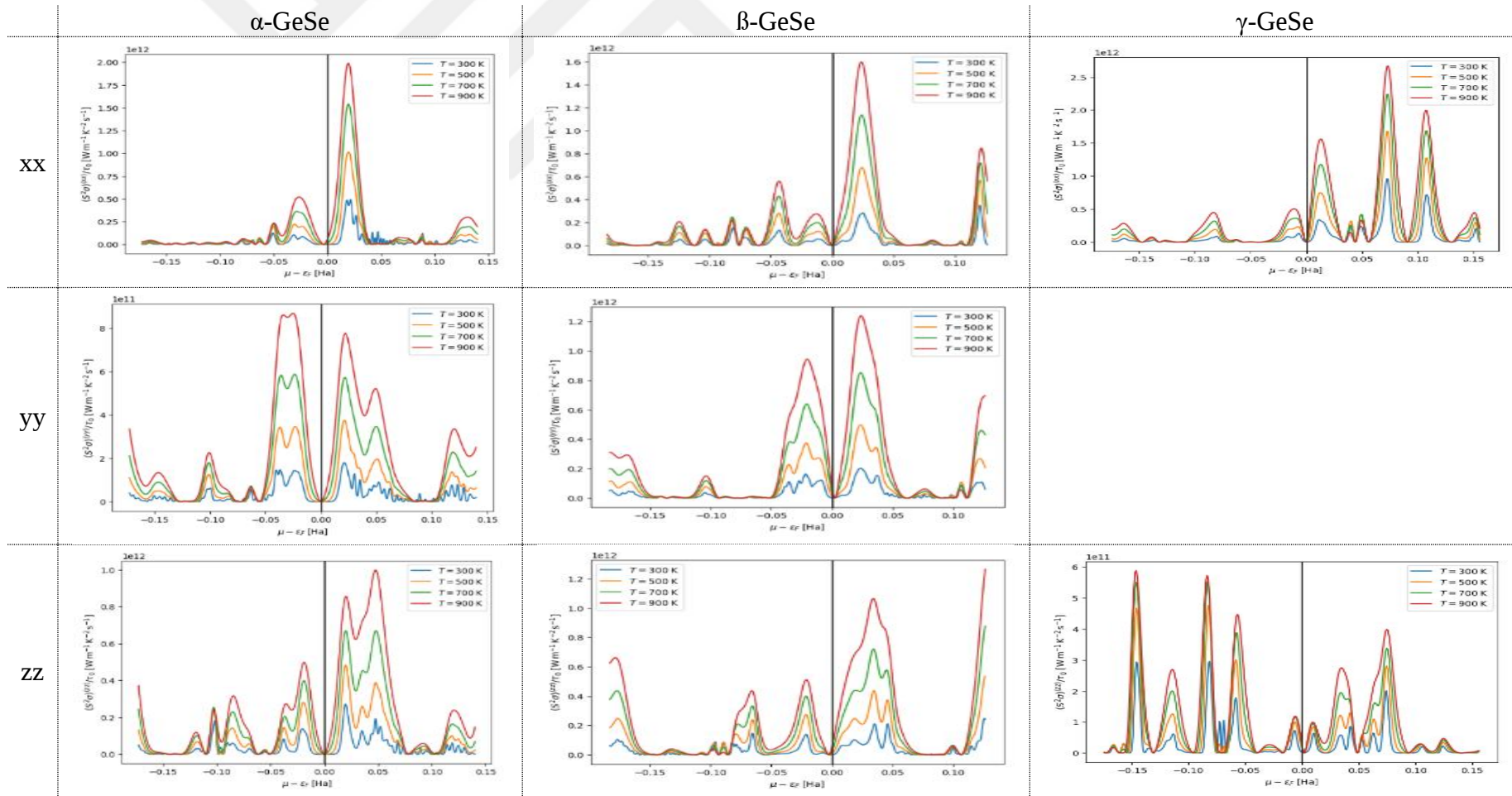
Şekil 4.13. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının DFT-D3(BJ) yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı elektrik iletkenliği değişimi.

4.2.6.3 Kimyasal potansiyele karşı güç faktörü

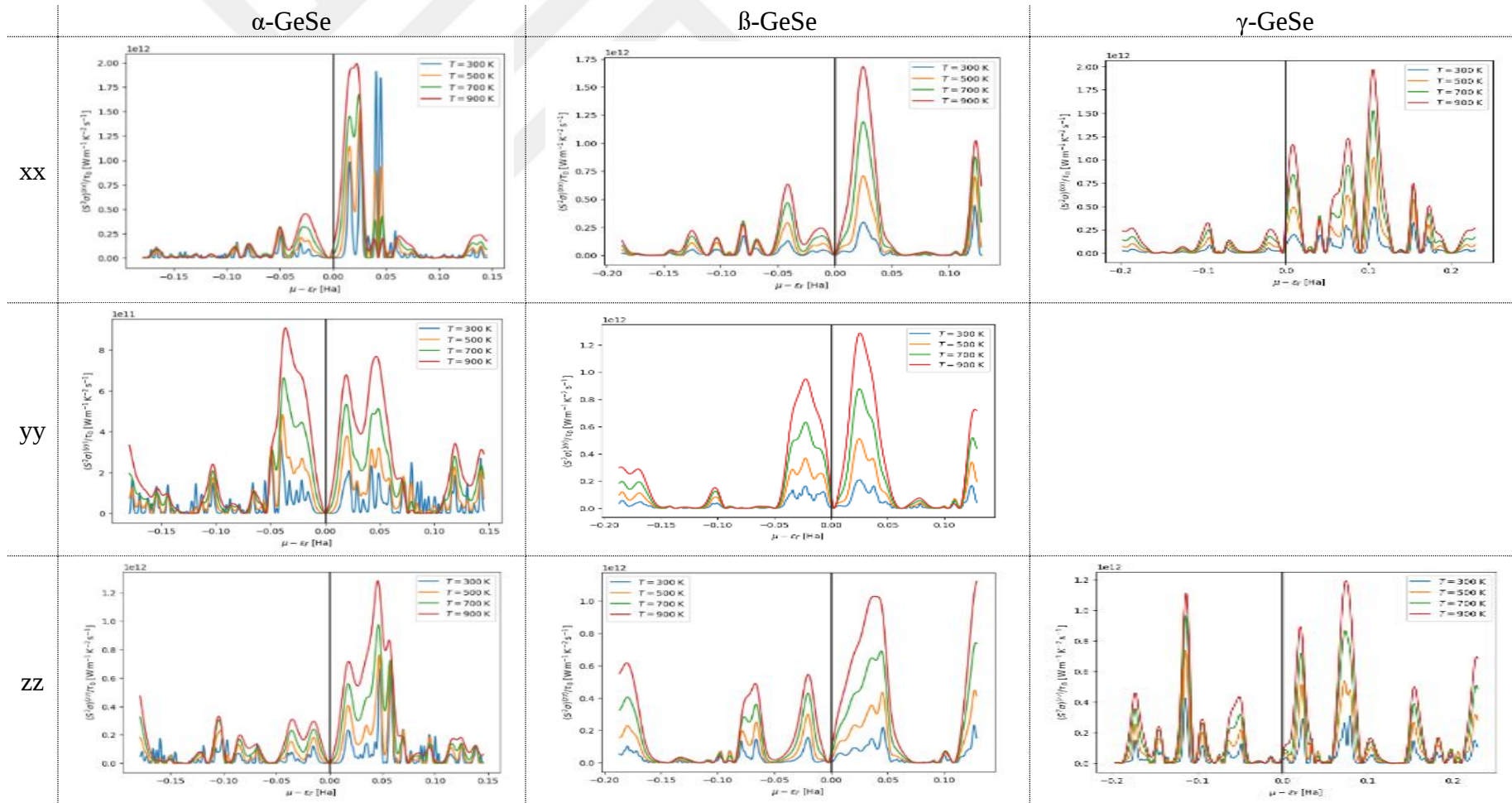
Güç faktörü, daha yüksek değerin daha yüksek termoelektrik verimliliğe karşılık geldiği termoelektrik özelliklerin bir ölçüsü olarak kabul edilir. Malzemenin yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirliği güç faktörü değeri ile ölçülür. Yüksek Seebeck katsayısı hem n-tipi hem de p-tipi katkılama için yüksek güç faktörüne yol açar. Her iki yaklaşımla da hesapladığımız kimyasal potansiyele karşı güç faktörü grafikleri Şekil 4.14-15'te gösterildi. Genel olarak sıcaklığın artmasıyla güç faktörünün arttığını söyleyebiliriz. Ancak DFT-D3(BJ) yaklaşımında α -GeSe fazı xx düzleminde Fermi seviyesinin 0,04 üzerinde sıcaklık arttıkça güç faktörünün düşmesi dikkat çekmiştir. Özellikle γ -GeSe fazında güç faktörünün diğer fazlara göre daha yüksek olduğu görüldü. Fazlar arasında güç faktörü sıralaması yaptığımızda γ -GeSe, α -GeSe ve β -GeSe şeklindedir. Yüksek Seebeck katsayısı hem n-tipi hem de p-tipi katkılamada yüksek güç faktörüne yol açarken, p-tipi katkılamanın daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlendi. α -GeSe fazında her iki yaklaşımda da yy düzleminde p-tipi katkılamanın daha yüksek olduğu görüldü. Aynı durum γ -GeSe fazında GGA-PBE yaklaşımında da görülürken, diğer tüm fazlar ve düzlemlerde n-tipi katkılama daha yüksektir.

4.2.6.4 Kimyasal potansiyele karşı termal iletkenlik

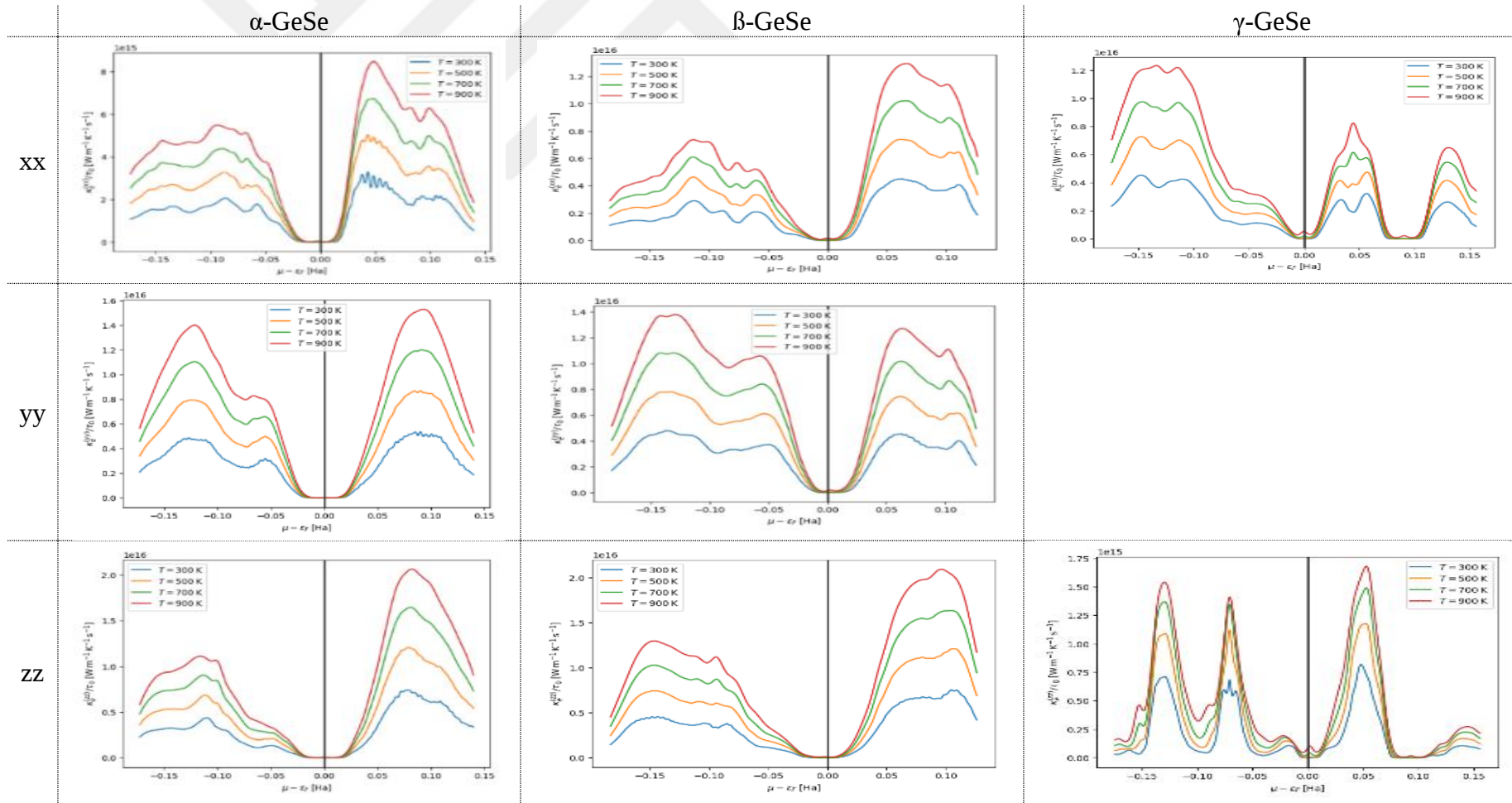
Kimyasal potansiyel μ 'nün pozitif değeri, katkılamanın n-tipi olduğunu, μ 'nün negatif değeri katkılamanın p-tipi olduğunu gösterir. α -GeSe fazında her iki yaklaşımla da tüm düzlemlerde n-tipi katkılamanın baskın olduğu görüldü. β -GeSe fazında xx ve zz düzlemlerinde n-tipi katkılama yüksekken, yy düzleminde p-tipi katkılama azda olsa daha yüksek çıkmıştır. γ -GeSe fazında GGA-PBE yaklaşımında xx düzleminde p-tipi katkılama yüksekken, zz düzleminde az da olsa n-tipi daha yüksektir. DFT-D3 yaklaşımında hem xx hem de zz düzleminde p-tipi katkılamanın daha yüksek olduğu görüldü. Ayrıca α - ve β -GeSe fazlarında termal iletkenliğin zz düzleminde daha yüksek olduğu, en düşük değerlerin xx düzleminde olduğu görüldü. γ -GeSe fazında ise bu durum tam tersi olup xx düzleminde en yüksek değere ulaştığı görüldü.



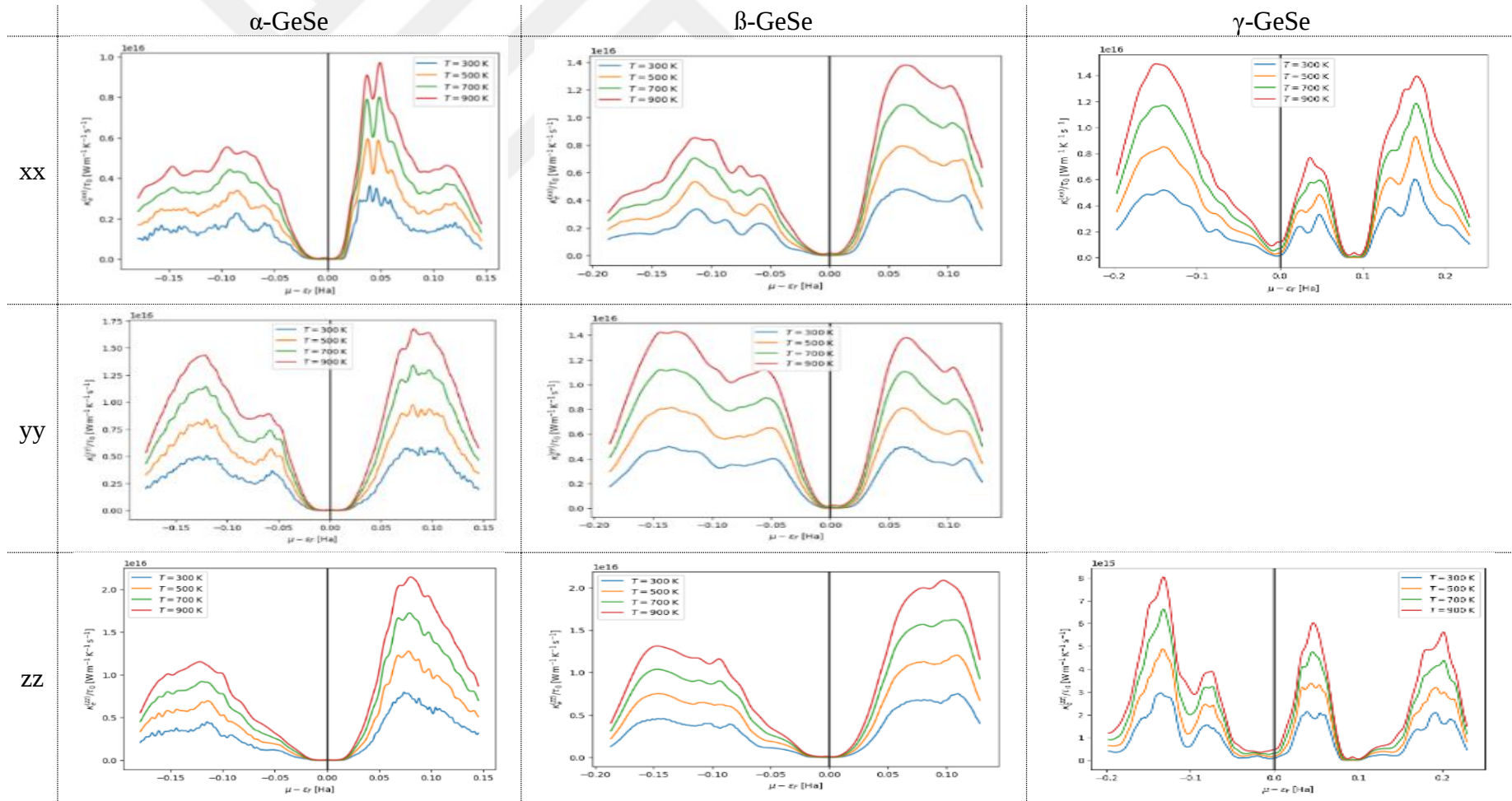
Şekil 4.14. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının GGA-PBE yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı güç faktörünün değişimi.



Şekil 4.15. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının DFT-D3(BJ) yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı güç faktörünün değişimi.



Şekil 4.16. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının GGA-PBE yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı termal iletkenliğinin değişimi.



Şekil 4.17. Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazlarının DFT-D3(BJ) yaklaşımında kimyasal potansiyele karşı termal iletkenliğinin değişimi.

4.3 İki Boyutlu GeSe Kristalinin Yapısı

4.3.1 Literatür özeti

Benzersiz bir kristal yapıya sahip GeSe bileşiğinin iki boyutlu yapıları gelişen teknoloji ile birlikte ilgi görmüş ve farklı kimyasal fazlarda incelenmiştir [58,63-65,71-91]. Ortorombik yapıda hem tek katmanlı α hem de β -GeSe, görünür spektrumda anizotropik optik absorpsiyon sergiler ve büyük absorpsiyon özellikleri gösterir [71]. Ultra yüksek elektron hareketlilikleri ve uygulanan çekme gerilmelerinden bağımsız olarak sağlam bant aralığının anormal davranışı nedeniyle, tek katmanlı β -GeSe, gelecekteki elektronik ve optoelektronik uygulamalar için umut vericidir [71,89]. Tek katmanlı β -GeSe görünür bölgede optik absorpsiyon yeteneği, güçlü anizotropik taşıma özelliği ve fotojenere edilmiş taşıyıcıların ayrılması için uygundur [63].

Tek katmanlı α -GeSe'deki fonon aktarımı, tek katmanlı SnS ve SnSe'ye kıyasla daha büyük olması nedeniyle nanoyapılandırma ile daha etkili bir şekilde modüle edilebilir [72]. Bir bant aralığı açmak için işlevselleştirilmesi gereken grafenin aksine, GeSe içsel bir bant aralığına sahiptir. Optoelektronik ve elektronik cihazlardaki uygulamalar için yeni bir iki boyutlu malzeme türü olarak düşünülebilir [73,89].

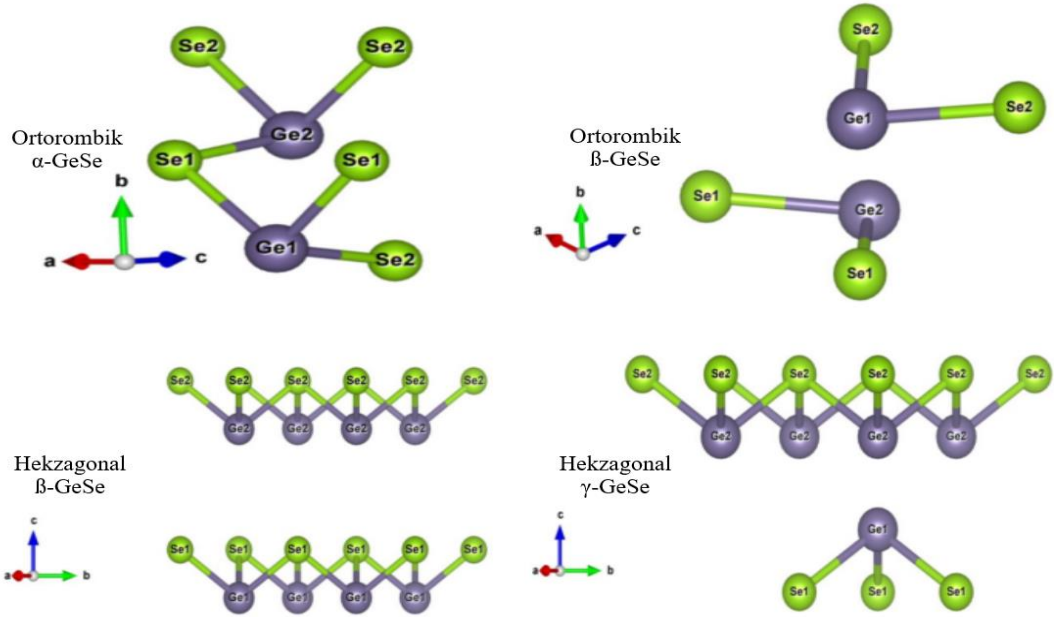
Yapılan bir teorik çalışmada β -GeSe ve γ -GeSe fazlarının α -GeSe fazına göre daha geniş yasak enerji aralığına sahip olduğu açıklandı [75]. Ayrıca γ -GeSe fazında yüksek Seebeck katsayısı ve büyük güç faktörü özelliği görüldü [75]. Tek tabaka α -GeSe fazının yüksek sıcaklıklarda termal kararlılıklarını koruduğu ve uygulanabilir olduğu rapor edildi [76]. Aynı zamanda α -GeSe fazının nötr ortamda çift eksenli gerilme altında uygun bant kenarı pozisyonları sunduğu görüldü [76].

Düşük boyutlu malzemelerde ferroelektrik özellik elde etmek fizik araştırmalarında uzun zamandır aranan bir hedef olmuştur. Doğal bir tek tabaka olduğu göz önüne alındığında α -GeSe'nin daha önce bir ferroelektrik malzeme olduğu tahmin ediliyordu. Yapılan çalışmalar ile α -GeSe fazıyla birlikte β -GeSe'nin de ferroelektrik özelliklerinin olduğu ve gelecek çalışmalarda umut vaad ettiği görüldü [85].

Hekzagonal β -GeSe'nin çok yönlü elektronik özellikleri ve büyük piezoelektrik katsayıları, optoelektronik ve piezoelektrik cihazlarda geniş bir uygulama olanağı sağlar [86]. Ayrıca çok katmanlı GeSe elektronların ve boşlukların iyi bir şekilde ayrılmasını sağlar. Bu rekombinasyon olasılığını etkin bir şekilde azaltır ve yüksek verimlilikle fotokatalitik aktivite sağlar [87].

4.3.2 Yapısal özellikler

İki boyutlu GeSe bileşiğinde ortorombik α -GeSe ve β -GeSe fazları $P_{21}mn$ kristal sisteminde, hekzagonal β -GeSe ve γ -GeSe fazının yapıları P_3m1 kristal sisteminde çalışıldı. Tüm fazlar için her birim hücrede 2 Germanyum, 2 Selenyum atomu olmak üzere toplam 4 atom bulunmaktadır. Tüm fazlar geometrik optimizasyona tabi tutuldu ve temel durum yapı parametreleri belirlendi. İncelenen yapılarda kristal görünümleri Şekil 4.18'te gösterildi.



Şekil 4.18. İki boyutlu ortorombik α -GeSe ve β -GeSe, hekzagonal β -GeSe ve γ -GeSe fazlarının kristal yapısı.

Hesaplama ortorombik α ve β fazları ile hekzagonal γ fazında 21 Å, hekzagonal β fazında ise 25 Å vakum yeterli görüldü. Hesaplanan temel durum örgü sabitleri, bağ uzunlukları ve tabaka kalınlıkları mevcut çalışmalar ile birlikte Çizelge 4.9'da listelendi.

Çizelge 4.9. İki boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan örgü sabitleri (a, b, Å), bağlar arası uzunluk (d1/Ge-Se, d2/Se-Ge, Å), tabaka kalınlığı (h, Å) ve diğer çalışmalar.

Bileşik	Yapı / Uzak Grubu	a	b	d1	d2	h	Yöntem	Kaynaklar
α	Ortorombik / P_{21mn}	3,97	4,29	2,54	2,66	2,60	GGA-PBE	Bu çalışma
		3,96	4,23	2,54	2,66	2,60	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
		3,99	4,26				GGA-PBE	Teori [58]
		4,00	4,22				vdW-TS	Teori [58]
		3,83	4,39					Deney [64]
		3,97	4,29	2,54	2,66		GGA-PBE	Teori [71]
		3,98	4,26				GGA-PBE	Teori [72]
		3,94	4,24				GGA-PW91	Teori [73]
		3,96	4,30	2,54	2,66		GGA-PBE	Teori [74]
		3,70	4,51	2,57	2,70		GGA-PBE	Teori [75]
		3,92	4,30	2,44	2,59		GGA-PBE	Teori [76]
		3,93	4,27	2,50	2,89		GGA-PBE	Teori [77]
		3,99	4,41				GGA-PBE	Teori [78]
		3,98	4,26				GGA-PBE	Teori [79]
		3,96	4,16	2,51	2,66		GGA-PW91	Teori [80]
		3,99	4,26				GGA-PBE	Teori [81]
		3,98	4,29	2,54	2,66		GGA-PBE	Teori [82]
		3,90	4,24				GGA-PBE	Teori [83]
		3,99	4,25				GGA-PBE	Teori [84]
β	Ortorombik / P_{21mn}	3,66	5,90	2,54	2,72	1,86	GGA-PBE	Bu çalışma
		3,61	5,84	2,54	2,72	1,90	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
		3,66	5,90				GGA-PBE	Teori [63]
		3,83	5,80					Deney [64]
		3,67	5,91	2,55	2,72		GGA-PBE	Teori [71]
		3,63	5,83				GGA-PW91	Teori [73]
		3,67	5,89				GGA-PBE	Teori [79]
		3,67	5,89				GGA-PBE	Teori [85]
	Hekzagonal / P_3m1	3,68		2,56		6,51	GGA-PBE	Bu çalışma
		3,66		2,56		5,76	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
		3,63		1,41			GGA-PW91	Teori [73]
		3,67		2,56			GGA-PBE	Teori [74]
		3,60		2,58			GGA-PBE	Teori [75]
		3,66					GGA-PBE	Teori [86]
		3,66		2,56			GGA-PBE	Teori [87]
		3,62		2,55			GGA-PBE	Teori [88]
γ	Hekzagonal / P_3m1	3,80		2,57		4,73	GGA-PBE	Bu çalışma
		3,76		2,57		4,66	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
		3,75					GGA-PBE	Teori [65]
		3,80		2,58			GGA-PBE	Teori [89]
		3,79					GGA-PBE	Teori [90]
		3,76		2,56			GGA-PBE	Teori [91]

Tüm fazlarda hesaplanan örgü parametrelerinin, DFT-D3(BJ) yaklaşımında GGA-PBE yaklaşımına göre daha düşük çıktığı görüldü. Hesaplanan yapısal özellikler mevcut veriler ile uyum içerisindedir [58,63-65,71-91].

4.3.3 Elektronik özellikler

Ortorombik α -GeSe ve β -GeSe fazları $P_{21}mn$ uzay grubundayken, hekzagonal β -GeSe ve γ -GeSe fazı hekzagonal P_3m1 uzay grubundadır. Bant yapısını hesaplarken kullanılan yüksek simetri noktalarının koordinatları ortorombik α -GeSe ve β -GeSe fazları için Çizelge 4.10'da hekzagonal β -GeSe ve γ -GeSe fazları için ise Çizelge 4.11'de listelendi.

Çizelge 4.10. $P_{21}mn$ uzay grubu için yüksek simetri noktalarının koordinatları.

Yüksek Simetri Noktası	x	y	z
Γ	0	0	0
X	1/2	0	0
S	1/2	1/2	0
Y	0	1/2	0
Γ	0	0	0

Çizelge 4.11. P_3m1 uzay grubu için yüksek simetri noktalarının koordinatları.

Yüksek Simetri Noktası	x	y	z
K	1/3	1/3	0
Γ	0	0	0
M	1/2	0	0
K	1/3	1/3	0
Γ	0	0	0

GeSe kristalinin incelenen her fazı için elektronik bant yapıları yüksek simetri noktaları boyunca hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda yasak enerji aralığı ve bant karakterleri elde edildi. Ortorombik α -GeSe fazında GGA-PBE yönteminde bant karakteri doğrudan bant aralığında görülürken, Wan der Walls etkileşimlerini hesaba kattığımız Grimme methodu (DFT-D3(BJ)) ile düzeltme yaptığımız da dolaylı bant aralığında olduğu görüldü. Ortorombik ve hekzagonal β -GeSe fazlarında her iki yöntemde de dolaylı bant aralığı gözlemlendi. Ayrıca ortorombik β -GeSe fazında her iki yöntem sonucunda da eşit yasak enerji aralığı görüldü.

Hekzagonal β -GeSe fazında DFT-D3(BJ) yönteminde yasak enerji aralığı GGA-PBE sonuçlarına göre oldukça düşüktür. Her iki yaklaşımda γ -GeSe fazında dolaylı bant yapısı görüldü. Ayrıca γ -GeSe fazında DFT-D3(BJ) yaklaşımında görülen yasak enerji aralığı GGA-PBE yaklaşımına göre daha yüksektir. Tüm fazlar içinde en yüksek yasak enerji aralığı ortorombik β -GeSe fazındadır. Elde edilen tüm sonuçlar kuramsal verilerle karşılaştırılmış ve Çizelge 4.12’de listelenmiştir.

GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yöntemleriyle yapılan hesaplamalarda tüm fazlar için elde edilen bant yapısı ve durum yoğunluk eğrileri fermi enerji düzeyi sıfır ($E_f = 0$) alınarak Şekil 4.19-4.22’de gösterildi.

Hesaplamalar sonucunda tüm fazlarda her iki yöntemle elde edilen verilere göre iletim bandında Ge atomlarının, değerlik bandında Se atomlarının p orbitallerinin baskın olduğu görüldü.

GeSe’nin α -GeSe fazında GGA-PBE yönteminde elde edilen sonuçlara göre iletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimum noktaları Y- Γ aralığında görüldü. DFT-D3(BJ) yönteminde iletim bandının minimumu Γ -X aralığında, değerlik bandının maksimumu Y- Γ aralığındadır. Her iki yöntemde en keskin pikler -2 eV düzeyindedir. Yasak enerji aralıkları iki yöntemde de 0-1 eV aralığındadır. DFT-D3(BJ) yaklaşımında değerlik ve iletim bantlarının yukarıya kaydığı görülmüştür.

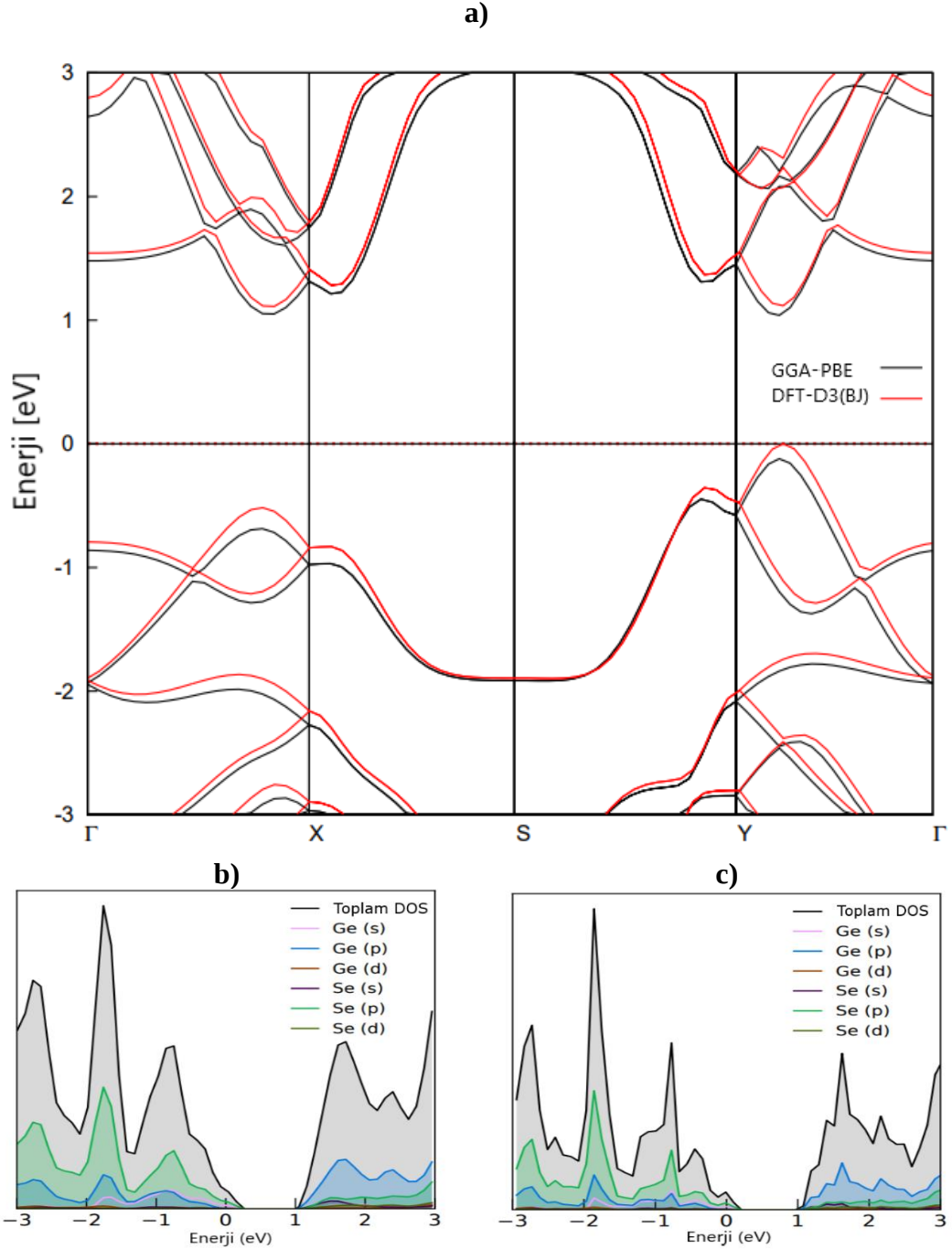
Ortorombik β -GeSe fazında iki hesaplama yöntemiyle de iletim bandının minimumu Y- Γ aralığındayken, değerlik bandı maksimumu Γ -X aralığındadır. En keskin pikler GGA-PBE yönteminde -0,5 eV düzeyinde, DFT-D3(BJ) yönteminde 2 eV aralığında görülür. Yasak enerji aralıkları her iki yöntemde de 0-1,5 eV aralığındadır.

Hekzagonal β -GeSe fazında her iki hesaplama yöntemiyle de iletim bandının minimumu Γ -M aralığındayken, değerlik bandı maksimumu K- Γ aralığındadır. En keskin pikler GGA-PBE yönteminde -1 eV civarında görülürken, DFT-D3(BJ) yönteminde -1,5 eV civarında görülür. DFT-D3(BJ) yaklaşımında değerlik ve iletim bantlarının aşağıya kaydığı gözlemlendi. Yasak enerji aralıkları GGA-PBE yönteminde 0-1 eV aralığındayken, DFT-D3(BJ) yönteminde 0-0,5 eV aralığındadır.

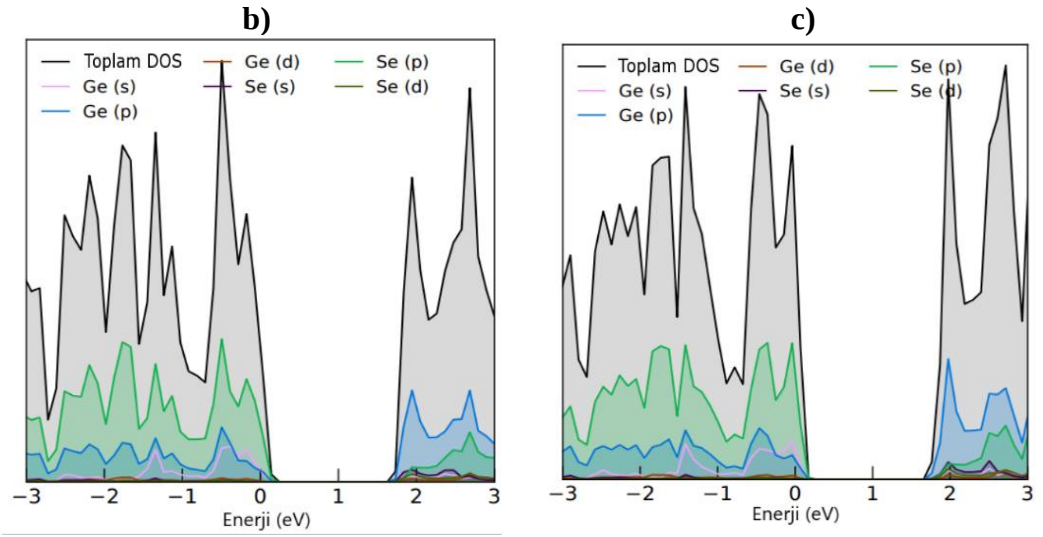
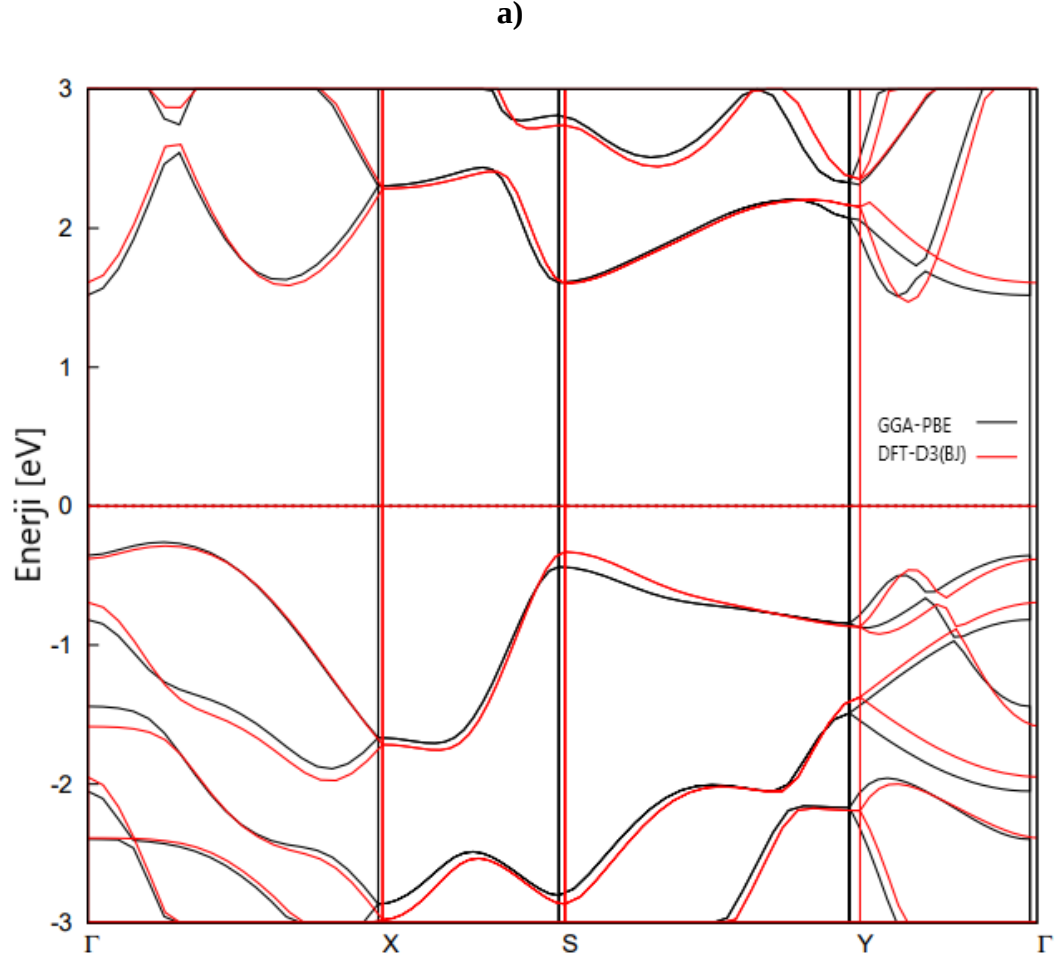
Çizelge 4.12. İki boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan bant karakterleri, yasak enerji aralığı (E_g , eV) ve diğer çalışmalar.

Bileşik	Yapı / Uzak Grubu	Bant Karakteri	E_g	Yöntem	Kaynaklar
α	Ortorombik / P_{21mn}	Direk	1,16	GGA-PBE	Bu çalışma
		İndirek	1,16	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
		Direk	1,16	GGA-PBE	Teori [71]
		Direk	1,61	HSE06	Teori [71]
		Direk	1,67	HSE06+SOC	Teori [71]
		Direk	1,23	GGA-PW91	Teori [73]
		Direk	1,75	HSE06	Teori [73]
		İndirek	1,14	GGA-PBE	Teori [74]
		İndirek	0,33	TB-mBJ	Teori [75]
		İndirek	1,10	GGA-PBE	Teori [76]
		Direk	1,59	HSE06	Teori [76]
		İndirek	1,04	GGA-PBE	Teori [77]
		Direk	1,16	GGA-PBE	Teori [78]
		İndirek	1,13	GGA-PBE	Teori [79]
		Direk	1,16	GGA-PW91	Teori [80]
		Direk	1,14	GGA- QE	Teori [81]
		Direk	1,18	GGA-PBE	Teori [81]
		Direk	1,54	HSE06	Teori [81]
		Direk	1,22	GGA-PBE	Teori [82]
		Direk	1,68	DFT 1/2	Teori [82]
β	Ortorombik / P_{21mn}	İndirek	1,77	GGA-PBE	Bu çalışma
		İndirek	1,77	DFT- D3(BJ)	Bu çalışma
		İndirek	1,81	GGA-PBE	Teori [63]
		İndirek	2,93	HSE06	Teori [63]
		İndirek	1,76	GGA-PBE	Teori [71]
		İndirek	2,47	HSE06	Teori [71]
		İndirek	2,53	HSE06+SOC	Teori [71]
		İndirek	1,71	PW91	Teori [73]
		İndirek	2,34	HSE06	Teori [73]
		İndirek	1,77	GGA-PBE	Teori [79]
	Hekzagonal / P_{3m1}	İndirek	1,77	GGA-PBE	Teori [85]
		İndirek	1,46	GGA-PBE	Bu çalışma
		İndirek	0,87	DFT- D3(BJ)	Bu çalışma
		İndirek	2,32	GGA-PW91	Teori [73]
		İndirek	3,01	HSE06	Teori [73]
		İndirek	2,27	GGA-PBE	Teori [74]
		İndirek	1,87	TB-mBJ	Teori [75]
		İndirek	3,00	HSE06	Teori [86]
γ	Hekzagonal / P_{3m1}	İndirek	3,01	HSE06	Teori [87]
		İndirek	0,56	GGA-PBE	Bu çalışma
		İndirek	0,61	DFT- D3(BJ)	Bu çalışma
		İndirek	0,63	GGA-PBE	Teori [65]
		İndirek	1,51	GW	Teori [65]
		İndirek	0,58	GGA-PBE	Teori [89]
		İndirek	0,90	HSE06	Teori [89]
		İndirek	1,09	GW	Teori [90]
		İndirek	0,62	GGA-PBE	Teori [91]
		İndirek	1,01	HSE06	Teori [91]

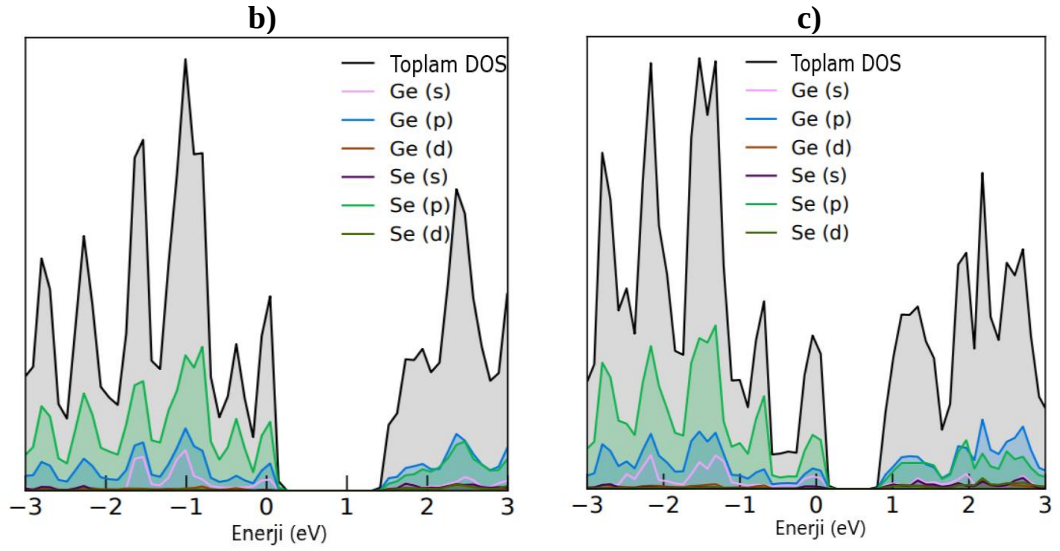
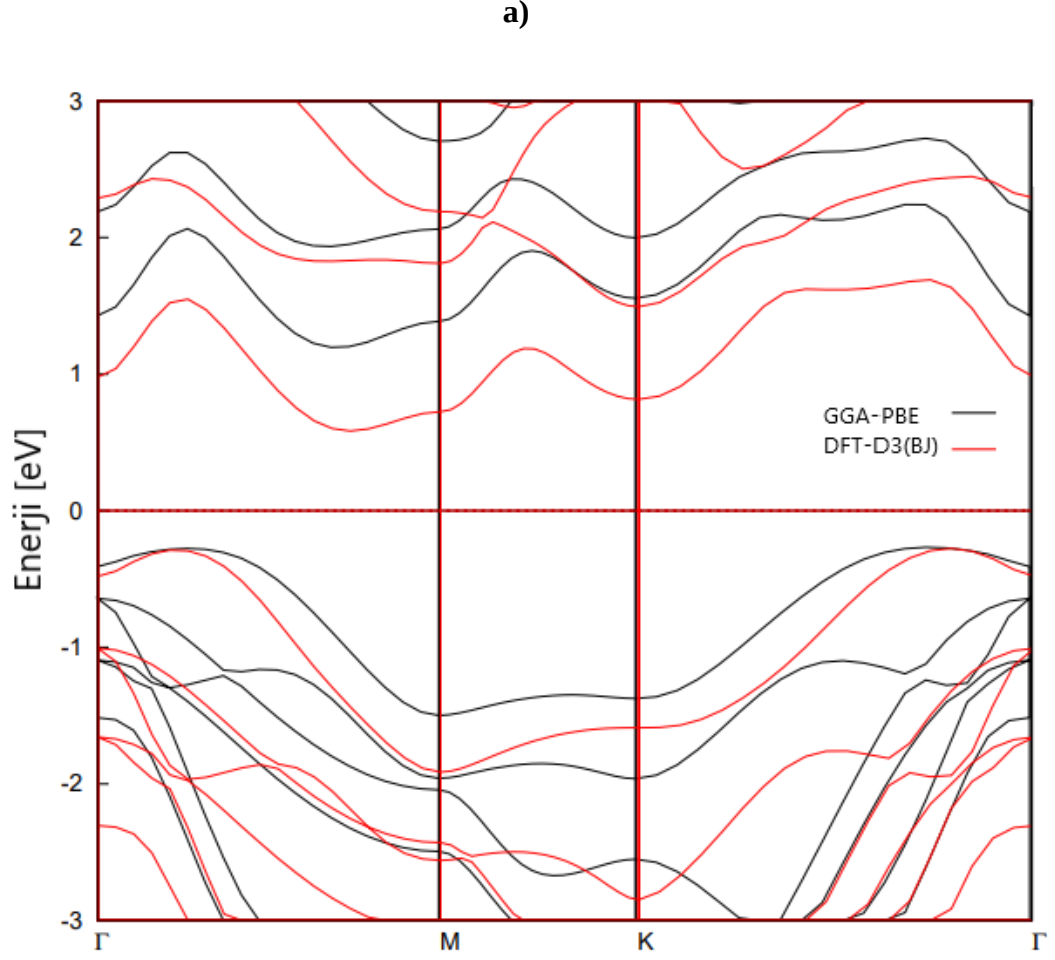
Hekzagonal γ -GeSe fazında her iki hesaplama yöntemiyle de iletim bandının minimumu Γ noktasında bulunurken, değerlik bandı maksimumu K- Γ aralığındadır. En keskin pikler her iki yöntemde de 2 eV civarında görülür. DFT-D3(BJ) yaklaşımında değerlik ve iletim bantlarının aşağıya doğru kaydığı gözlemlendi.



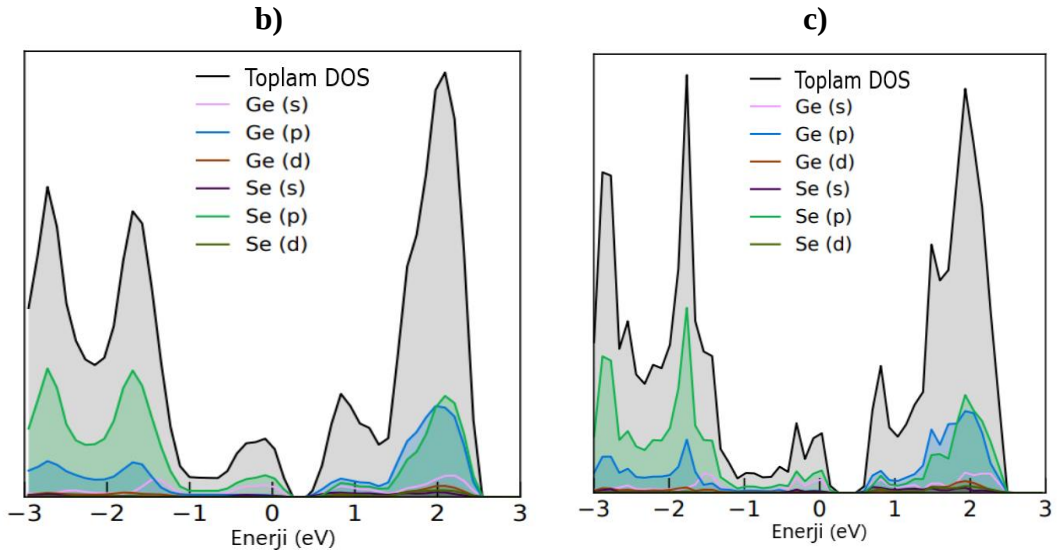
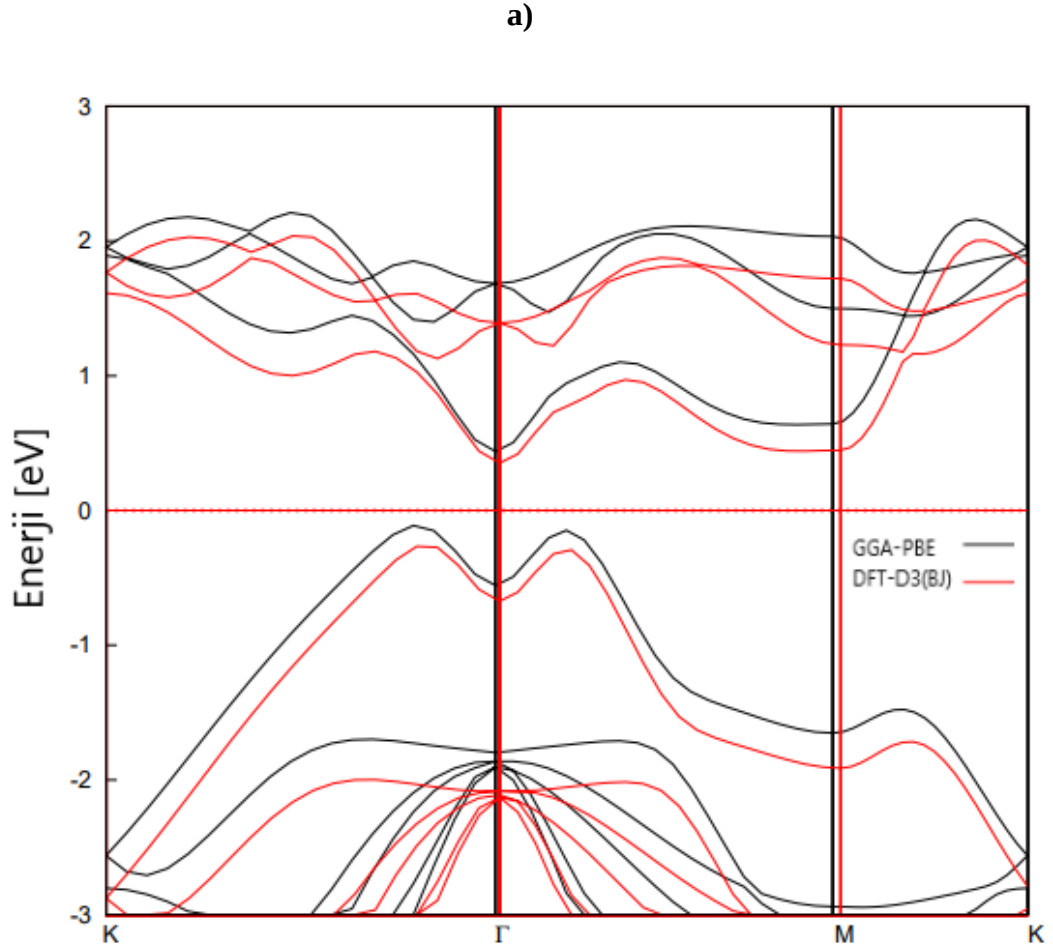
Şekil 4.19. İki boyutlu α -GeSe fazının a) GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında elektronik bant yapısı b) GGA-PBE yaklaşımında durum yoğunluğu c) DFT-D3(BJ) yaklaşımında durum yoğunluğu.



Şekil 4.20. İki boyutlu ortorombik β -GeSe fazının a) GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında elektronik bant yapısı b) GGA-PBE yaklaşımında durum yoğunluğu c) DFT-D3(BJ) yaklaşımında durum yoğunluğu.



Şekil 4.21. İki boyutlu hekzagonal β -GeSe fazının a) GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında elektronik bant yapısı b) GGA-PBE yaklaşımında durum yoğunluğu c) DFT-D3(BJ) yaklaşımında durum yoğunluğu.



Şekil 4.22. İki boyutlu γ -GeSe fazının a) GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında elektronik bant yapısı b) GGA-PBE yaklaşımında durum yoğunluğu c) DFT-D3(BJ) yaklaşımında durum yoğunluğu.

4.3.4 Mekanik özellikler

Born kararlılık kriterlerini sağlayan bir kristalin, mekanik yönden kararlı olduğunu Bölüm 2.3.2’de belirtmiştik. Hesaplama sonucu elde edilen ikinci dereceden elastik sabitleri ile polikristal özellikler Çizelge 4.13’te listelendi. İki boyut ve üç boyutlu incelenen malzemelerde mekanik kararlılık kriterleri birbirinden farklıdır. İki boyutlu ortorombik yapılar için;

$$(C_{11} > 0), (C_{66} > 0) \text{ ve } (C_{11}.C_{22} > C_{12}.C_{12}) \quad (4.1)$$

şeklindedir [92]. İki boyutlu hekzagonal yapılar için ise

$$(C_{11} > 0), (C_{66} > 0), (2C_{66} = C_{11} - C_{12}) \text{ } C_{11} > |C_{12}| \quad (4.2)$$

şeklindedir [93]. Her iki yöntem ile yapılan hesaplamalarda sonuçların mekanik kararlılık kriterlerini sağladığı görüldü. İki boyut ve üç boyutlu polikristal elastik modüllerinin hesaplanmasında da farklılık vardır. İki boyutlu ortorombik yapılar için;

$$E_x^{2D} = (C_{11}.C_{22} - C_{12}^2) / C_{22} \quad (4.3)$$

$$E_y^{2D} = (C_{11}.C_{22} - C_{12}^2) / C_{11} \quad (4.4)$$

$$\nu_x = C_{12} / C_{22} \quad (4.5)$$

$$\nu_y = C_{12} / C_{11} \quad (4.6)$$

$$B^{2D} = E^{2D} / 2(1 - \nu) \quad (4.7)$$

$$G^{2D} = C_{66} \quad (4.8)$$

şeklindedir [92]. Hekzagonal yapılar için ise

$$E^{2D} = (C_{11}^2 - C_{12}^2) / C_{11} \quad (4.9)$$

$$\nu = C_{12} / C_{11} \quad (4.10)$$

$$B^{2D} = E^{2D} / 2(1 - \nu) \quad (4.11)$$

$$G^{2D} = C_{66} \quad (4.12)$$

şeklindedir [93].

Çizelge 4.13. İki boyutlu α -GeSe, β -GeSe ve γ -GeSe fazları için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , N/m), Young modülü (E , N/m), Poisson oranı (ν), düzlem içi sertlik (B , N/m), shear modülü (G , N/m) ve diğer çalışmalar.

Yapı	C_{11}	C_{12}	C_{22}	C_{66}	E_x	E_y	ν_x	ν_y	B	G	Yöntem	Kaynaklar
α -GeSe ($P_{21}mn$)	47,13	18,58	18,23	21,86	28,19	10,90	1,01	0,39	8,94	21,86	GGA-PBE	Bu çalışma
	64,05	39,33	44,82	27,80	29,53	20,66	0,87	0,61	26,48	27,80	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
	9,78	5,34	8,46	6,00							GGA-PBE (Clamp-ion)	Teori [58]
	10,19	5,42	9,37	6,04							vdW-TS (Clamp-ion)	Teori [58]
	45,6	19,2	13,5								GGA-PBE	Teori [76]
	46,62	17,49	13,81					0,35			GGA-PBE (Relax-ion)	Teori [77]
	56,16	31,18	43,76								GGA-PBE (Clamp-ion)	Teori [77]
	47,69	18,43	19,71								GGA-PBE	Teori [84]
β -GeSe ($P_{21}mn$)	33,44	-0,36	33,17	7,88	33,43	33,16	-0,01	-0,01	16,41	7,88	GGA-PBE	Bu çalışma
	39,47	1,69	51,94	7,39	39,41	51,86	0,03	0,04	27,01	7,39	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
	45,17	-0,34	44,90		45,17	44,90	-0,01	-0,01			GGA-PBE (Relax-ion)	Teori [79]
	72,67	11,01	59,68								GGA-PBE (Clamp-ion)	Teori [79]
β -GeSe (P_{3m1})	62,65	11,01		25,82	60,71		0,17		36,83	25,82	GGA-PBE	Bu çalışma
	63,67	12,80		25,43	61,09		0,20		38,23	25,43	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma
	32	7		12	29,4		0,22				GGA-PBE	Teori [86]
γ -GeSe (P_{3m1})	76,2	20,38		27,91	70,76		0,26		48,29	27,91	GGA-PBE	Bu çalışma
	81,48	22,21		29,63	75,42		0,27		51,84	29,63	DFT-D3(BJ)	Bu çalışma

GGA-PBE yaklaşımında elde edilen elastik sabitler, DFT-D3(BJ) yaklaşımında elde edilen elastik sabitlere göre daha düşüktür. İki boyutlu malzemelerde z eksenine hesaba katılmadığından üç boyutlu malzemelerden farklı olarak C_{33} değeri olmaz. Ortorombik α - ve β -GeSe fazlarının GGA-PBE yaklaşımı ile elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görüldü [76,77,79,84]. Hesaplamalar sonunda α -GeSe fazında sıkışmaya karşı en büyük direnç her iki yaklaşımda da x eksenine boyunca olduğu görüldü. Ortorombik β -GeSe fazında GGA-PBE yaklaşımında elde edilen verilere göre x ve y eksenine boyunca sıkıştırılabilirlik eşitken DFT-D3(BJ) yaklaşımında sıkıştırılabilirlik y eksenine boyunca daha yüksektir. Hekzagonal β -GeSe ve γ -GeSe fazları için ise elastik sabitler her iki yaklaşım sonucu birbirine çok yakın değerdedir.

Polikristal özellikler DFT-D3(BJ) yaklaşımında, GGA-PBE yaklaşımında elde edilen değerlere göre daha yüksektir. Her iki yaklaşım ile hesaplama sonucuna göre tüm fazlar içinde en yüksek düzlem içi sertlik γ -GeSe fazındadır. Buradan γ -GeSe fazının, α -GeSe ve β -GeSe fazlarına göre hidrostatik basınca karşı daha dirençli olduğunu söyleyebiliriz. DFT-D3(BJ) yaklaşımında hesaplanan ortorombik α -GeSe ve β -GeSe fazlarında düzlem içi sertliği, GGA-PBE yaklaşımında elde edilen düzlem içi sertlik değerinden oldukça yüksektir. Hekzagonal β -GeSe fazında her iki yaklaşım ile elde edilen sonuçlar birbirine yakındır.

Young modülü en yüksek değerini γ -GeSe fazında almıştır. Bu nedenle fazlar arasında en rijit malzeme γ -GeSe fazıdır. Ayrıca ortorombik β -GeSe fazında GGA-PBE yaklaşımı ile yapılan çalışmada da [79] görüldüğü gibi E_x ve E_y değerleri birbirine çok yakın değerlerdedir. Aynı şekilde ortorombik β -GeSe fazında, GGA-PBE yaklaşımında defarmasyona karşı direnç her iki ekseninde birbirine neredeyse eşitken DFT-D3(BJ) yaklaşımında y ekseninde daha yüksek çıkmıştır. DFT-D3(BJ) yaklaşımında ortorombik α -GeSe ve β -GeSe fazlarında E_y değeri GGA-PBE yaklaşımına göre daha yüksek çıktığı görüldü.

Malzemenin elastik sınır içindeki kesme gerilimi altındaki direnci ölçtüğümüz shear modülünde GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımında elde edilen sonuçlar birbirine yakın değerler almıştır. Fazlar içerisinde en yüksek shear modülü değeri γ -GeSe fazında görülürken, en küçük shear modülü ortorombik β -GeSe fazındadır.

Katıların dış yüklere karşı mekanik tepkilerini yansıtan Poisson oranında ortorombik α -GeSe fazı için GGA-PBE yaklaşımında elde edilen sonuçlar mevcut teorik [77] çalışmayla uyumludur. Ayrıca ν_x değeri GGA-PBE yaklaşımında DFT-D3(BJ)'ye göre daha yüksekken, ν_y değeri aynı yaklaşıma göre daha düşüktür. Ortorombik β -GeSe fazında GGA-PBE yaklaşımında negatif çıkmıştır. İki boyutlu malzemelerde negatif Poisson oranı bize malzemenin oldukça nadir rastlanan bir malzeme olan auxetic malzeme olduğu gösterir. Auxetic malzemelerin en önemli özelliği gerildiklerinde, normal malzemelerin aksine gerilme yönüne dik yönde kalınlaşmalarıdır. Mevcut teorik çalışmalar [79] malzemenin auxetic malzeme sınıfında olduğunu göstermektedir. Aynı fazda DFT-D3(BJ) yaklaşımında Poisson oranı pozitif değer almıştır. Hekzagonal β -GeSe fazında ise DFT-D3(BJ) yaklaşımında Poisson oranı GGA-PBE yaklaşımına göre daha yüksek çıkmıştır. Her iki yöntem sonucu hesaplanan Poisson oranı mevcut teorik çalışma [86] sonucundan nispeten daha küçüktür.

4.3.5 Titreşimsel özellikler

4.3.5.1 Fonon dağılımı ve fonon durum yoğunlukları

İki boyutlu GeSe kristalinin incelenen tüm fazlarının fonon dağılımları ve fonon durum yoğunlukları Şekil 4.23-4.26'da gösterildi. İncelenen fazlarda birim hücrede 2 Germanyum, 2 Selenyum atomu olmak üzere toplam 4 atomu vardır. Ortorombik α -GeSe ve β -GeSe ile hekzagonal γ -GeSe fazlarında $5 \times 5 \times 1$ süper hücresi oluşturularak hesaplamalar toplam 100 atom üzerinden gerçekleştirildi. Hekzagonal β -GeSe fazında ise $4 \times 4 \times 1$ süper hücresi oluşturularak hesaplamalar toplam 64 atom üzerinden gerçekleştirildi. Tüm fazlarda 3 akustik ve 9 optik dal olmak üzere toplam 12 dal oluştu.

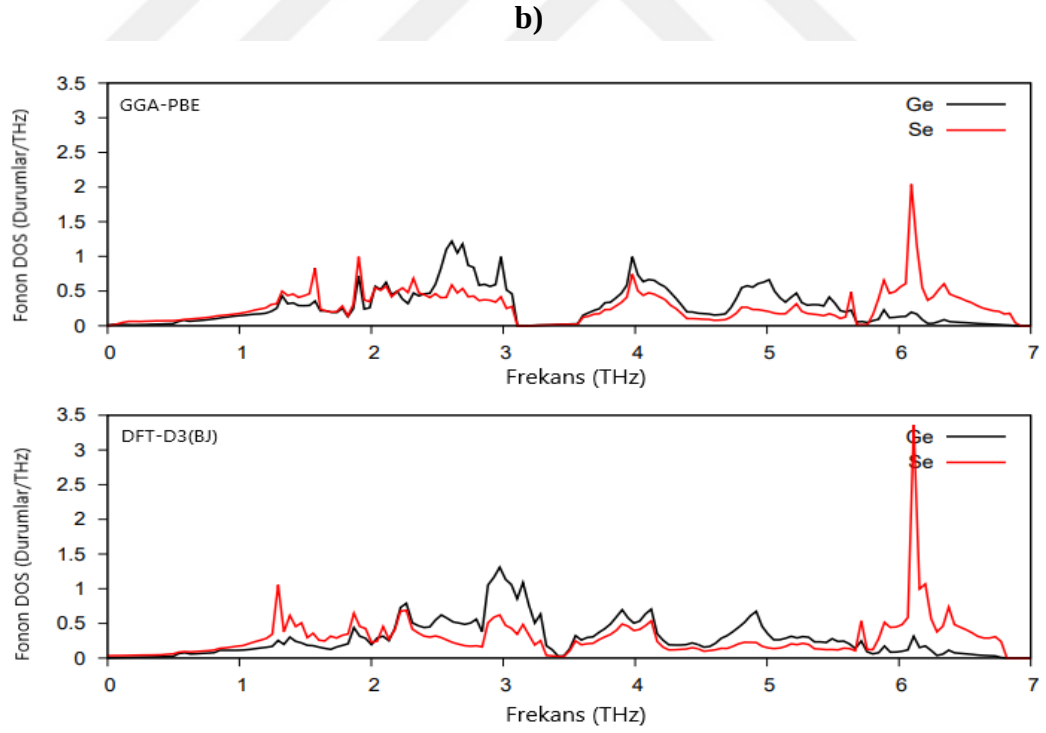
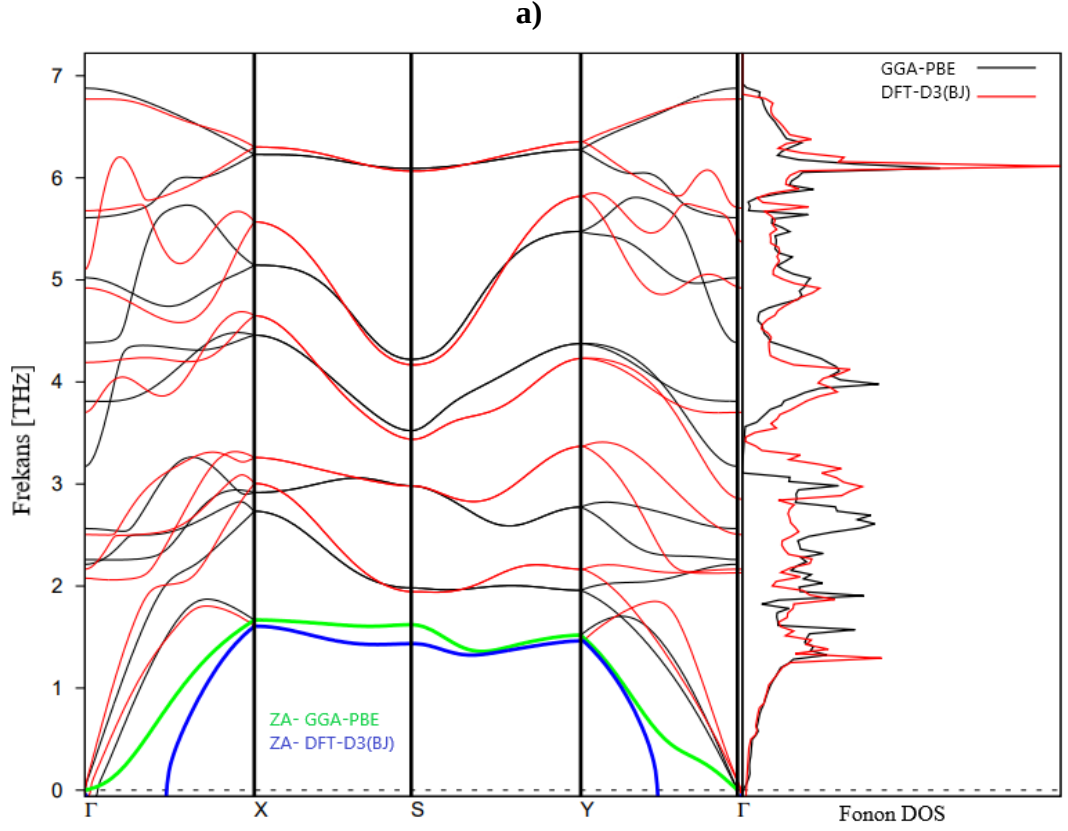
α -GeSe fazı için GGA-PBE yönteminde 3-4 THz civarında, DFT-D3(BJ) yönteminde 3.5-4 THz civarında yasak enerji aralığı oluşmuştur. Fonon durum yoğunluklarında görüldüğü gibi düşük frekanslarda Ge ve Se atomları hemen hemen aynı katkıda bulunurken, yüksek optik modlarda Se atomunun baskın olduğu görülmektedir. Ayrıca elde edilen sonuçlar mevcut teorik çalışmalar [73,78,80,82] ile uyumludur.

Ortorombik β -GeSe fazında GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarının her ikisinde de fonon durum yoğunluklarında düşük frekanslarda Ge ve Se atomlarından gelen katkılar birbirine yakinken; 2-5,5 THz aralığında Ge atomları, 5,5-7 THz aralığında Se atomları daha baskındır. DFT-D3(BJ) yaklaşımında optik modlar arasındaki boş bölgenin yukarı doğru kaydığı gözlemlendi.

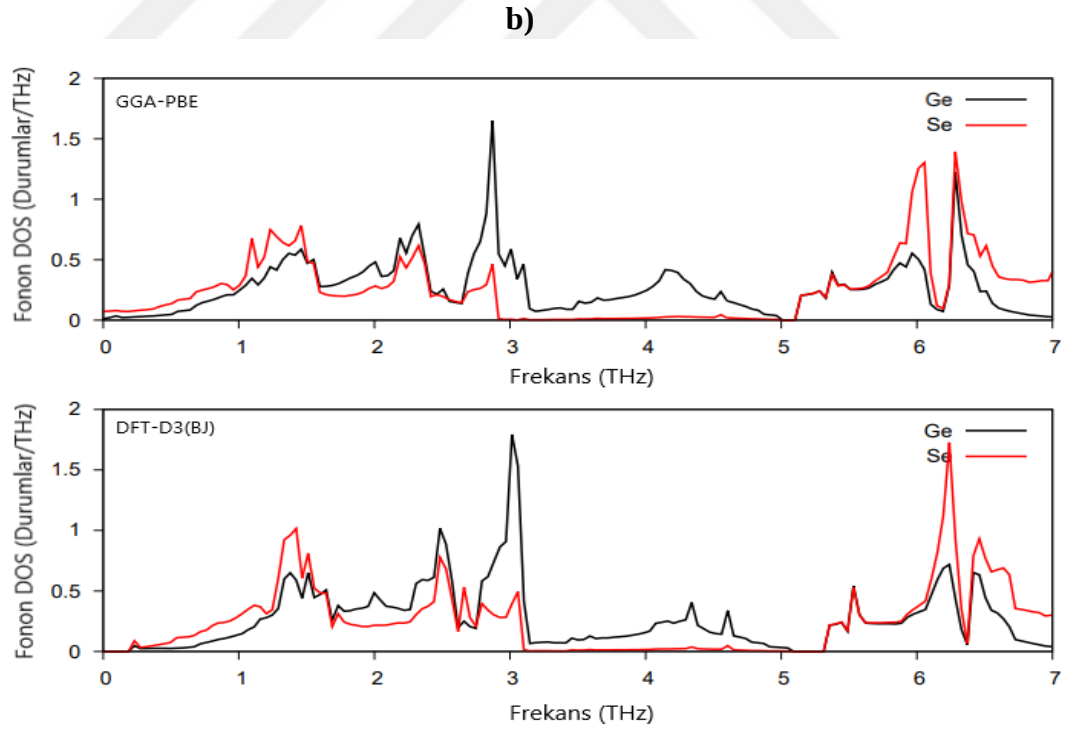
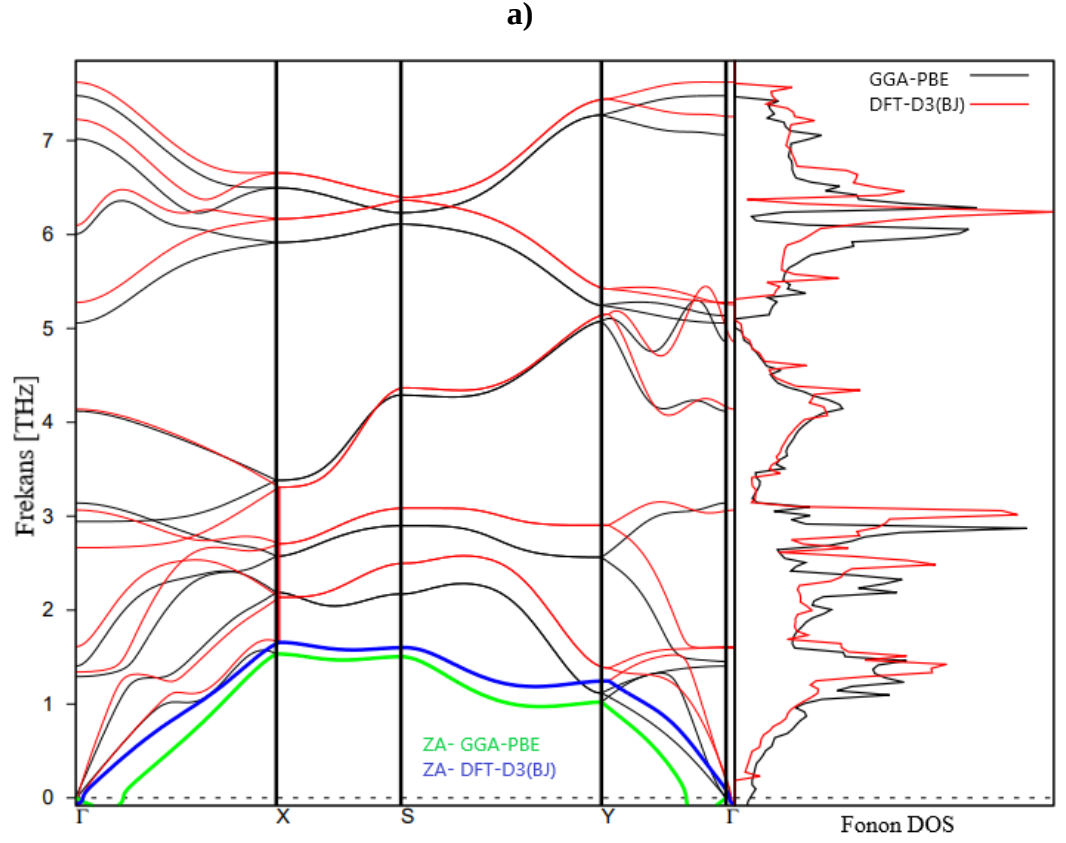
Hekzagonal β -GeSe fazında ise her iki yaklaşım da 3-5 THz bölgesinde yasak enerji aralığı vardır. Atomlardan gelen katkılar birbirine yakındır. GGA-PBE yaklaşımında en keskin pikler 6 THz civarındayken, DFT-D3(BJ) yönteminde 5 THz civarındadır. DFT-D3(BJ) yönteminde düşük frekanslarda modların yukarı doğru kaydığı gözlemlendi.

γ -GeSe fazında her iki yaklaşımda da 4 THz civarında yasak enerji aralığı görüldü. En keskin pikler yaklaşık 4,5 THz düzeyinde görüldü. DFT-D3(BJ) yaklaşımında optik modlar arasındaki boş bölgenin yukarı yöne kaydığı gözlemlendi. Elde edilen tüm sonuçlar mevcut teorik çalışmalar [73,85-87,89,91] ile uyumludur.

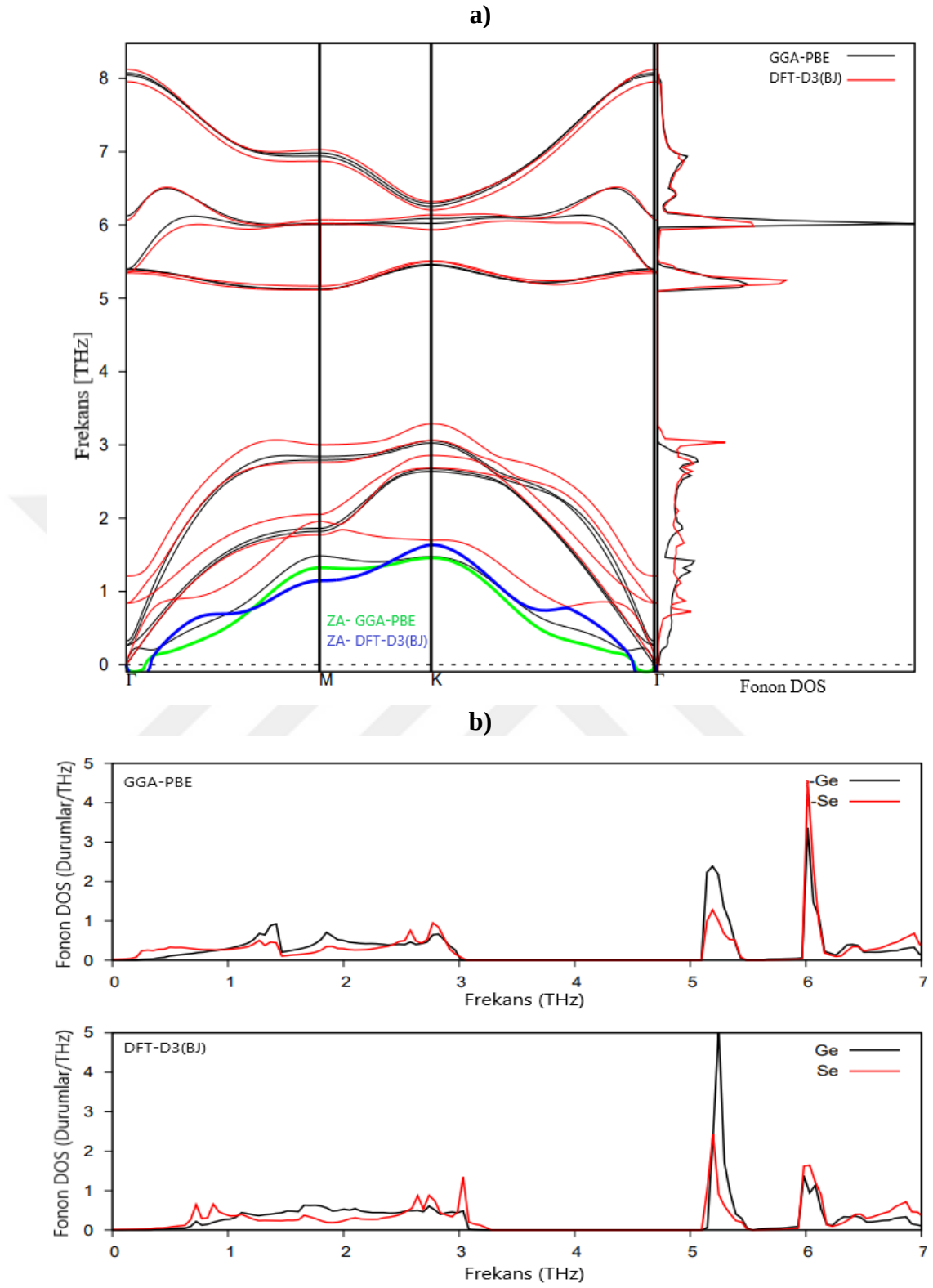
Hesaplanan fazlar içerisinde en yüksek optik modlar hekzagonal β -GeSe fazında görüldü. α -GeSe fazında optik modların 7 THz civarında sonlandığı görülürken, ortorombik β -GeSe ve hekzagonal γ -GeSe fazlarında 7-8 THz arasındadır. Ortorombik α -GeSe ve β -GeSe ile hekzagonal β -GeSe fazlarında, gama noktalarında oldukça küçük negatif fonon frekansları görüldü. Bu, iki boyutlu malzemelerde genellikle gözlenen bir durumdur. Bu fazlarda gama noktasında düzlem içi enine akustik modlar (TA) ve boyuna akustik modlar (LA) lineer dağılım gösterirken, düzlem dışı akustik modlar (ZA) kuadratik (parabolik) dağılım göstermektedir. Bu dağılım 2 boyutlu malzemelerde yaygın olarak görülmektedir [94].



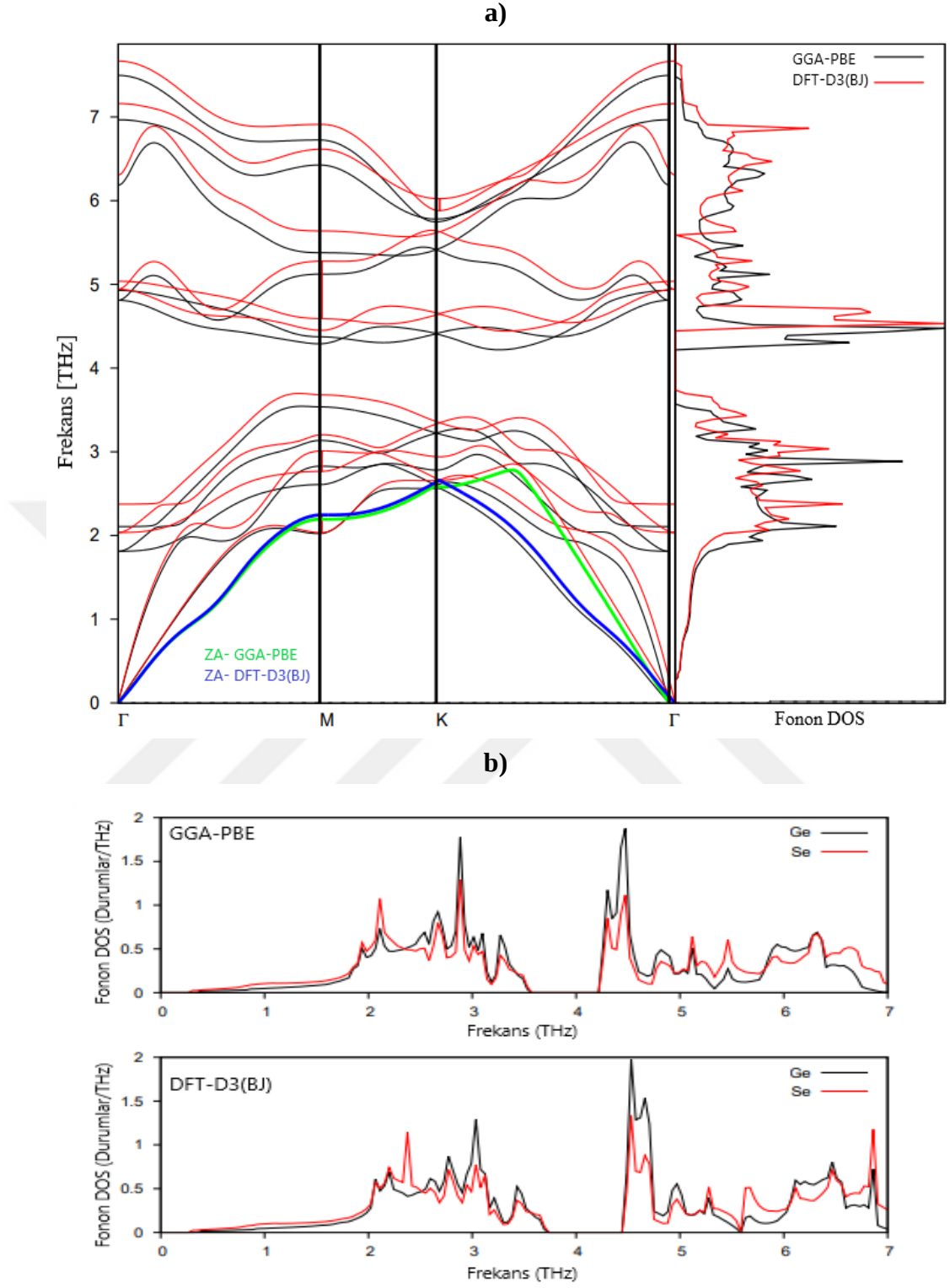
Şekil 4.23. İki boyutlu ortorombik α -GeSe fazının GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında a) fonon dağılımı ve toplam durum yoğunluğu (b) parçalı durum yoğunluğu.



Şekil 4.24. İki boyutlu ortorombik β -GeSe fazının GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında a) fonon dağılımı ve toplam durum yoğunluğu (b) parçalı durum yoğunluğu.



Şekil 4.25. İki boyutlu hekzagonal β -GeSe fazının GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında a) fonon dağılımı ve toplam durum yoğunluğu (b) parçalı durum yoğunluğu.

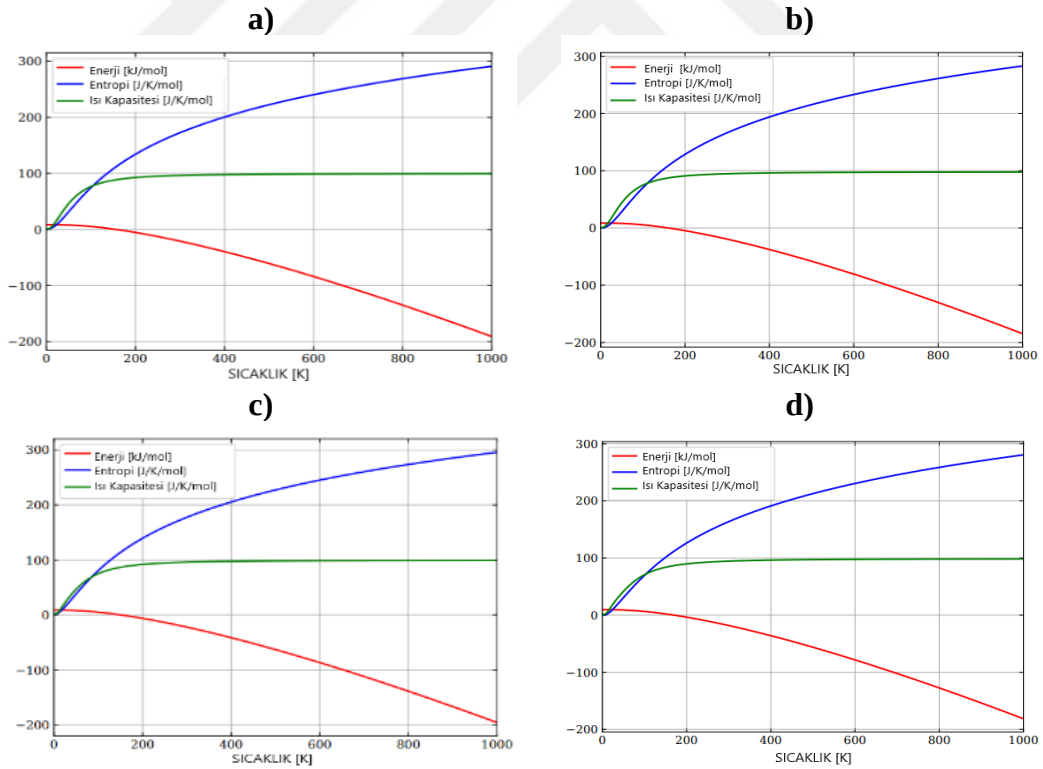


Şekil 4.26. İki boyutlu γ -GeSe fazının GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarında a) fonon dağılımı ve toplam durum yoğunluğu b) parçalı durum yoğunluğu.

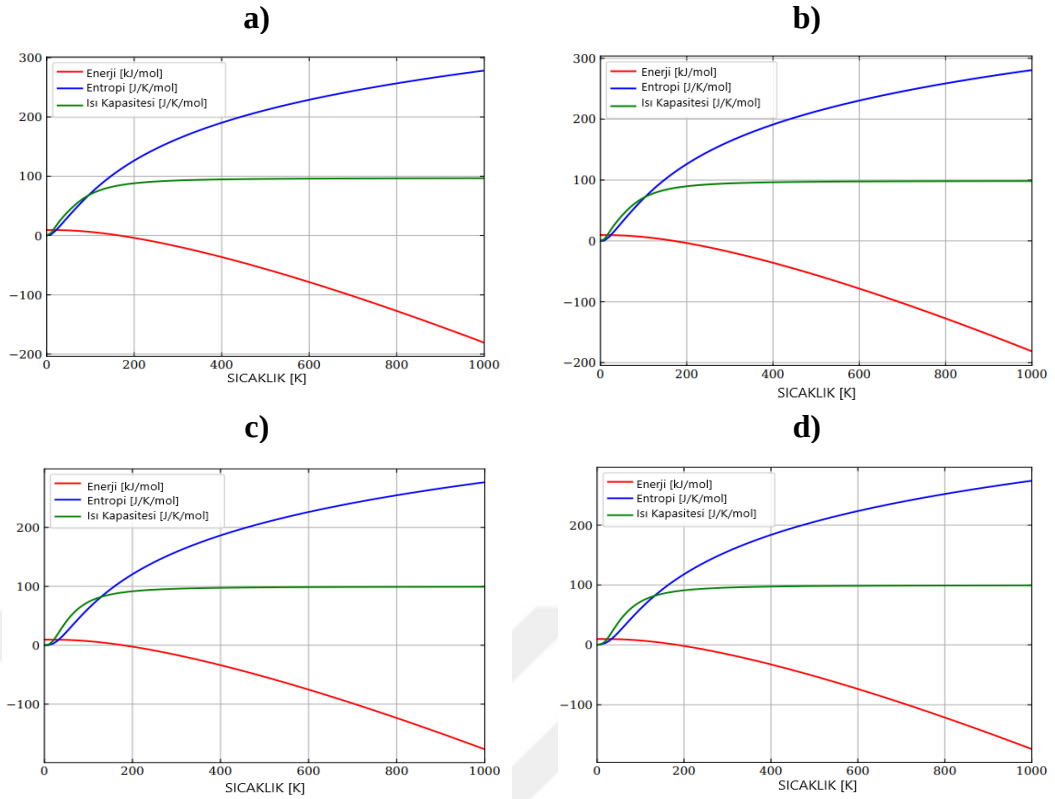
4.3.5.2 Termodinamik özellikler

GeSe kristalinin iki boyutta incelenen tüm fazlarında serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımları ile incelendi. Tüm fazlarda elde edilen sonuçlar 0-1000 K aralığında Şekil 4.27-28’de verildi. Tüm fazların serbest enerji, entropi ve ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi birbirlerine yakın değerlerdedir.

Tüm fazların iç enerjileri Şekil 4.27-28’de görüldüğü gibi hemen hemen doğrusal olarak azalmaktadır. Entropinin tüm fazlarda 100 K altında hızla arttığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıklara çıktıkça entropi değişim hızı düşmeye başlamıştır. Bütün fazlarda her iki hesaplama yönteminde de ısı kapasitesi düşük sıcaklıklarda T^3 davranışı göstermekte ve hızla artmaktadır. Isı kapasitesinde yüksek sıcaklıklarda sabit bir değere yakınsaması beklenir. Bu sabit değer Dulong-Petit limitidir. Isı kapasitesinin değişim hızı 100 K’in üzerinde düşüktür ve Dulong-Petit davranışı sergiler.



Şekil 4.27. İki boyutlu ortorombik GeSe bileşiğinin serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesinin sıcaklık ile değişimi a) α -GeSe (GGA-PBE) b) α -GeSe (DFT-D3(BJ)) c) β -GeSe (GGA-PBE) d) β -GeSe (DFT-D3(BJ)).

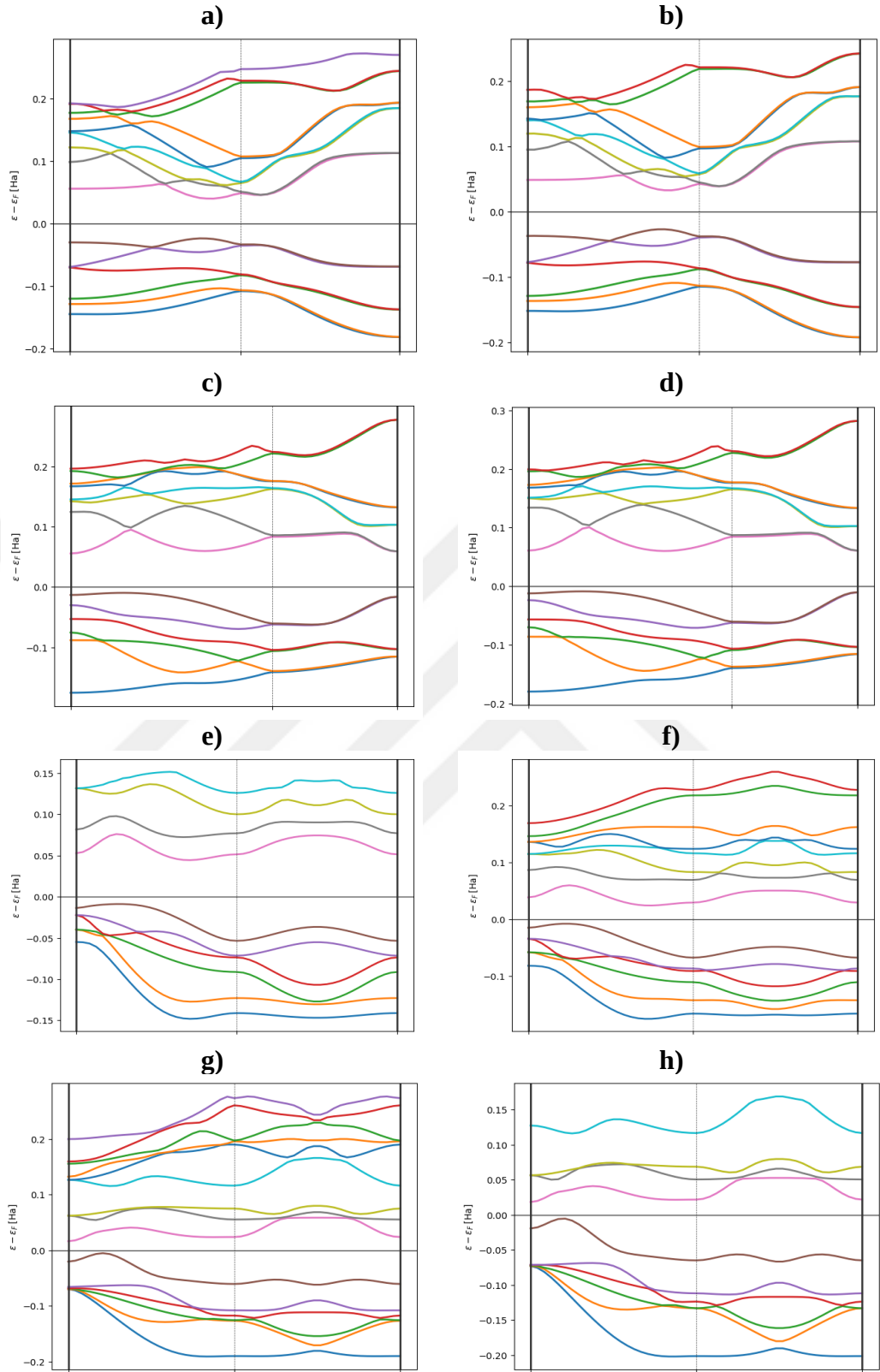


Şekil 4.28. İki boyutlu hekzagonal GeSe bileşiğinin serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesinin sıcaklık ile değişimi a) β -GeSe (GGA-PBE) b) β -GeSe (DFT-D3(BJ)) c) γ -GeSe (GGA-PBE) d) γ -GeSe (DFT-D3(BJ)).

4.3.6 Termoelektrik özellikler

İki boyutlu GeSe kristalinin kimyasal potansiyele karşı termoelektrik özellikleri, düşünülen tüm fazlarda GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımları ile incelendi. Hesaplama Boltzman taşıma teorisi [53] kullanıldı. Seebeck katsayısı (S), elektriksel iletkenlik (σ), güç faktörü (PF) ve termal iletkenlik (κ) gibi özelliklerin 300-900 K aralığında sıcaklıkla değişimi, ortorombik yapılarda xx, yy, zz düzlemlerinde, hekzagonal yapıda ise xx ve zz düzlemlerinde araştırıldı. Ayrıca transpant özelliklerin potansiyele göre değişimleri hesaplandı.

Boltzman taşıma teorisi her elektronik bandı bir trigonometrik polinom olarak temsil eder. Yeniden yapılandırılmış bantlar karşılıklı uzayda belirli bir yol boyunca çizerek interpolasyonun sonuçları Şekil 4.29'da gösterildi. Sonuçların Şekil 4.19-4.22'de gösterilen elektronik bant yapısı ile uyumlu olduğu görüldü.



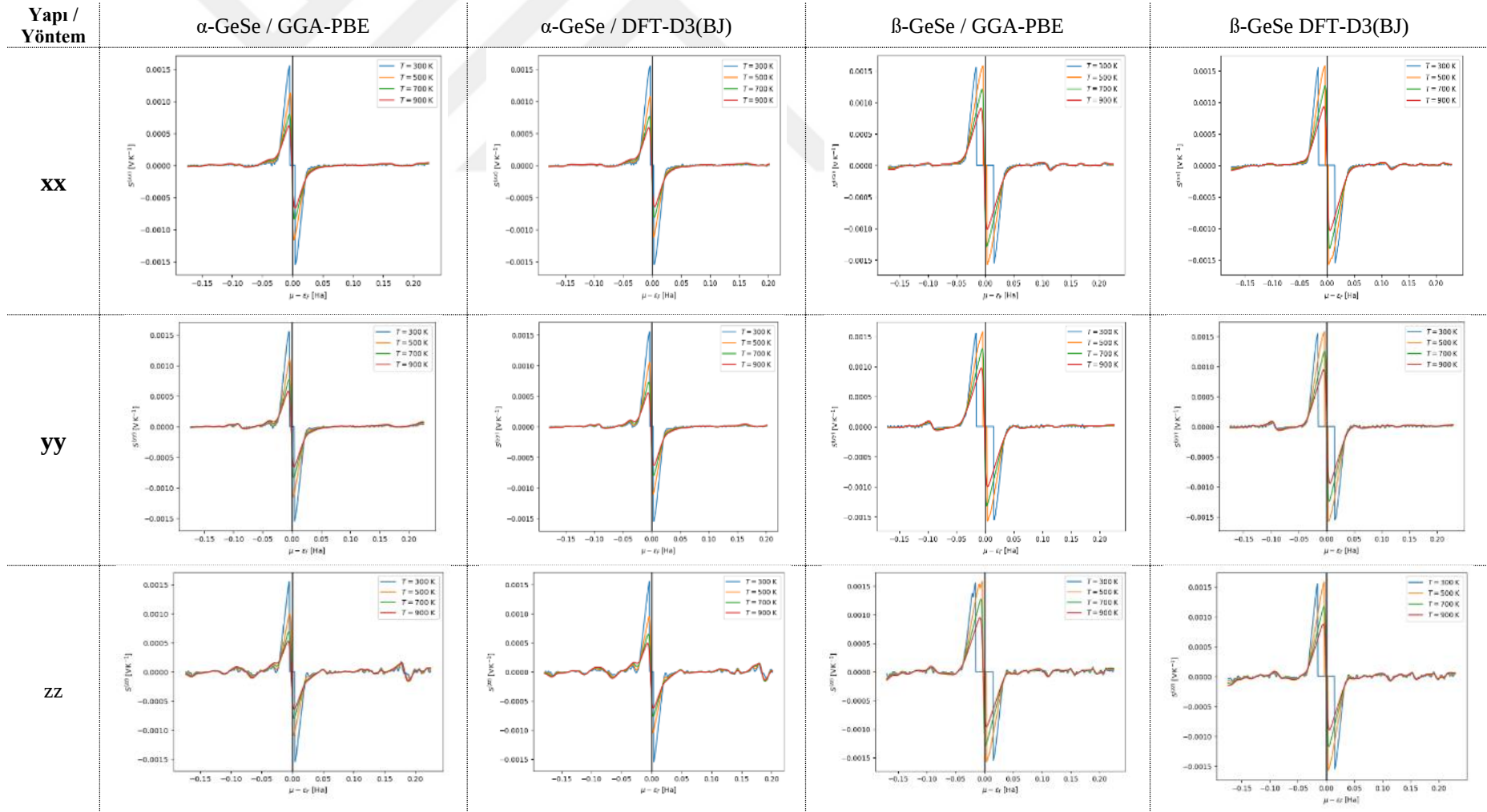
Şekil 4.29. İki boyutlu GeSe bileşiğinin bant enerji interpolasyonu a) α -GeSe (GGA-PBE) b) α -GeSe (DFT-D3(BJ)) c) ortorombik β -GeSe (GGA-PBE) d) ortorombik β -GeSe (DFT-D3(BJ)) e) hekzagonal β -GeSe (GGA-PBE) f) hekzagonal β -GeSe (DFT-D3(BJ)) g) γ -GeSe (GGA-PBE) h) γ -GeSe (DFT-D3(BJ)).

4.3.6.1 Kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayısı

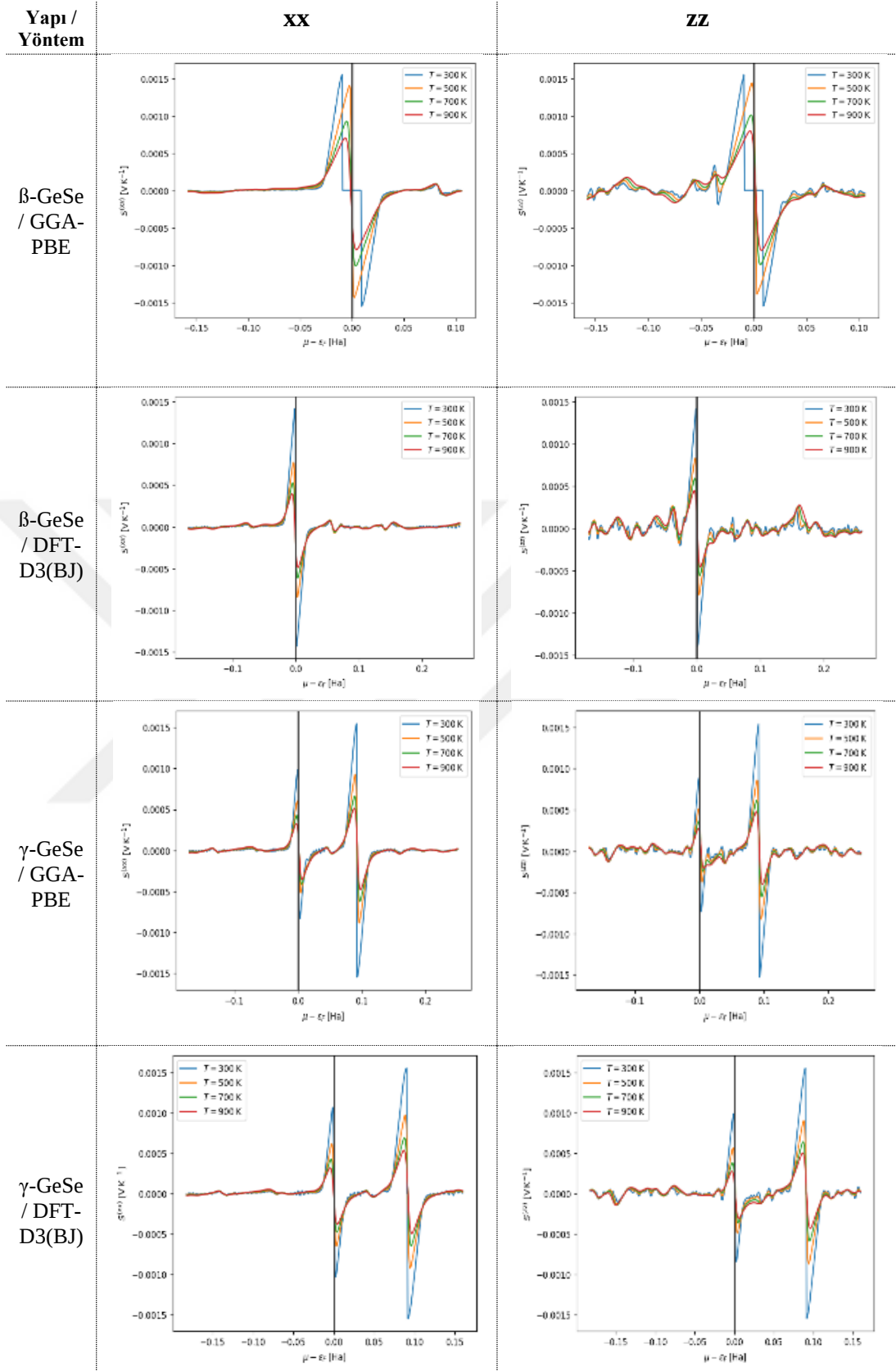
Kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayıları GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarıyla hesaplanmış ve elde edilen grafikler Şekil 4.30-31’de gösterildi. Elde edilen sonuçlar mevcut teorik çalışmalar ile uyumludur [75,78]. Tüm fazlarda her iki hesaplama yönteminde de düşük sıcaklıklarda yüksek sıcaklıklara kıyasla daha büyük Seebeck katsayısı olduğu da görüldü. Ancak ortorombik β -GeSe fazı için GGA-PBE yaklaşımında 300 K ile 500 K sıcaklıklar arasında Seebeck katsayısı birbirine çok yakın çıkmıştır. Farklı sıcaklık değerlerinde Seebeck katsayı değerlerinin tepe noktaları α -GeSe ve her iki β -GeSe fazlarında da Fermi seviyesinin yakınındadır. Bölüm 4.2.6.1’de söylenildiği gibi bu noktalarda Seebeck katsayısının, bir yarı iletkenin elektriksel özelliklerini etkilemesi beklenir. γ -GeSe fazında ise her iki yaklaşımla da Seebeck katsayı değerlerinin tepe noktaları Fermi seviyesinin üzerindedir.

4.3.6.2 Kimyasal potansiyele karşı elektriksel iletkenlik

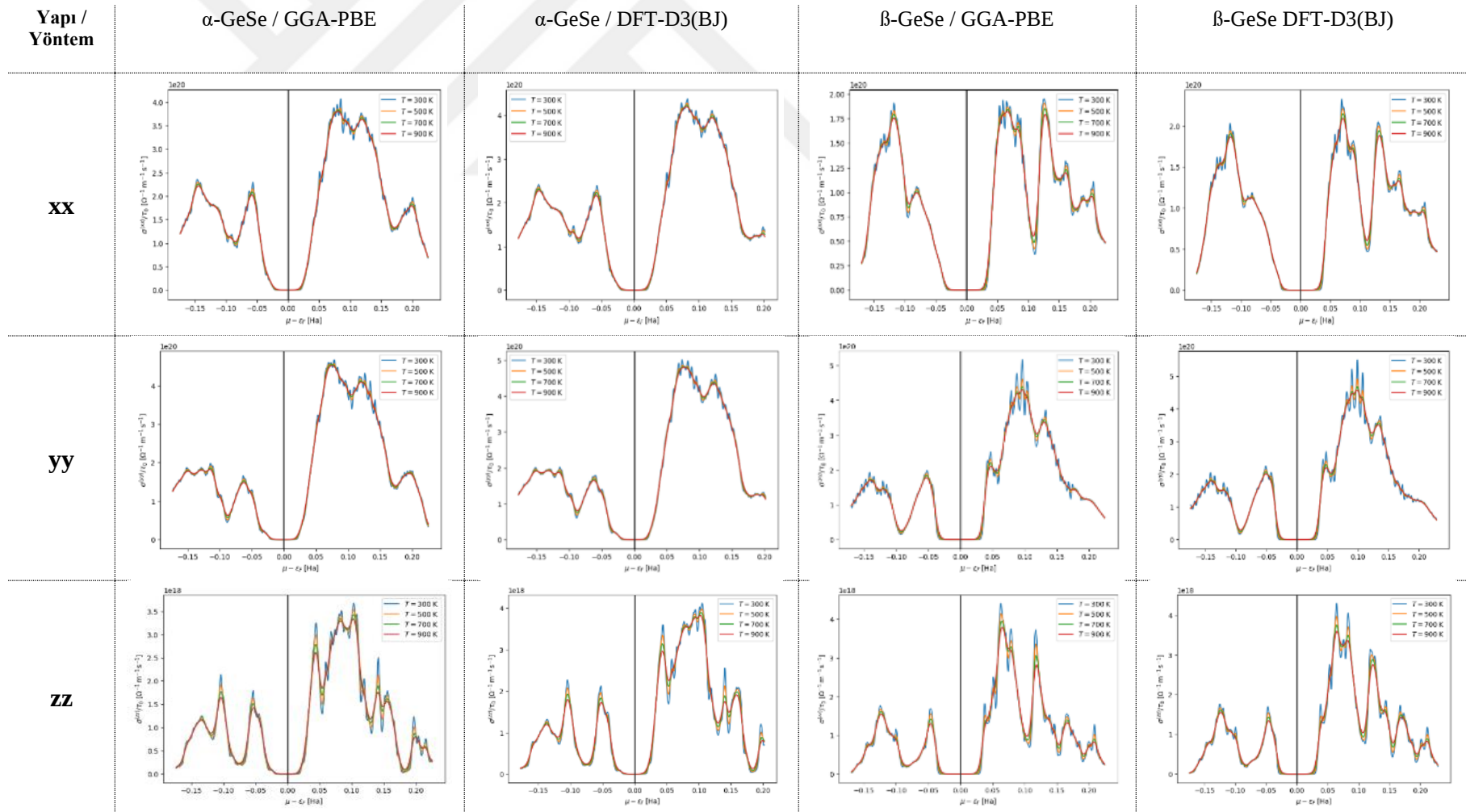
Kimyasal potansiyele karşı elektriksel iletkenliğin sıcaklık ile değişimi Şekil 4.32-33’te gösterildi. Elde edilen sonuçlar mevcut teorik çalışma ile uyumludur [78]. Ortorombik α - ve β -GeSe fazlarında elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla çok fazla değişmediği görüldü. Ayrıca bu fazlarda elektriksel iletkenlik değeri, pozitif kimyasal potansiyel için daha yüksektir. Bu durum n-tipi katkılamanın p-tipi katkılamaya göre daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu gösterir. Hekzagonal β -GeSe fazında GGA-PBE yaklaşımında p-tipi katkılama daha yüksektir. Ayrıca bu fazda GGA-PBE yaklaşımında zz düzleminde Fermi seviyesinin altında sıcaklığın artmasıyla elektriksel iletkenliğin düştüğü görüldü. DFT-D3(BJ) yaklaşımın da ise aynı zz düzleminde Fermi seviyesinin hem altında hem üstünde sıcaklığın artmasıyla elektriksel iletkenlik düşmüştür. Aynı fazda DFT-D3(BJ) yaklaşımında xx düzleminde p-tipi, zz düzleminde n-tipi daha yüksek çıkmıştır. γ -GeSe fazında GGA-PBE yaklaşımında n-tipi, DFT-D3(BJ) yaklaşımında ise xx düzleminde p-tipi, zz düzleminde n-tipi katkılama yüksektir. Ayrıca γ -GeSe fazında elektriksel iletkenliğin xx düzleminde daha büyük olduğu da görüldü.



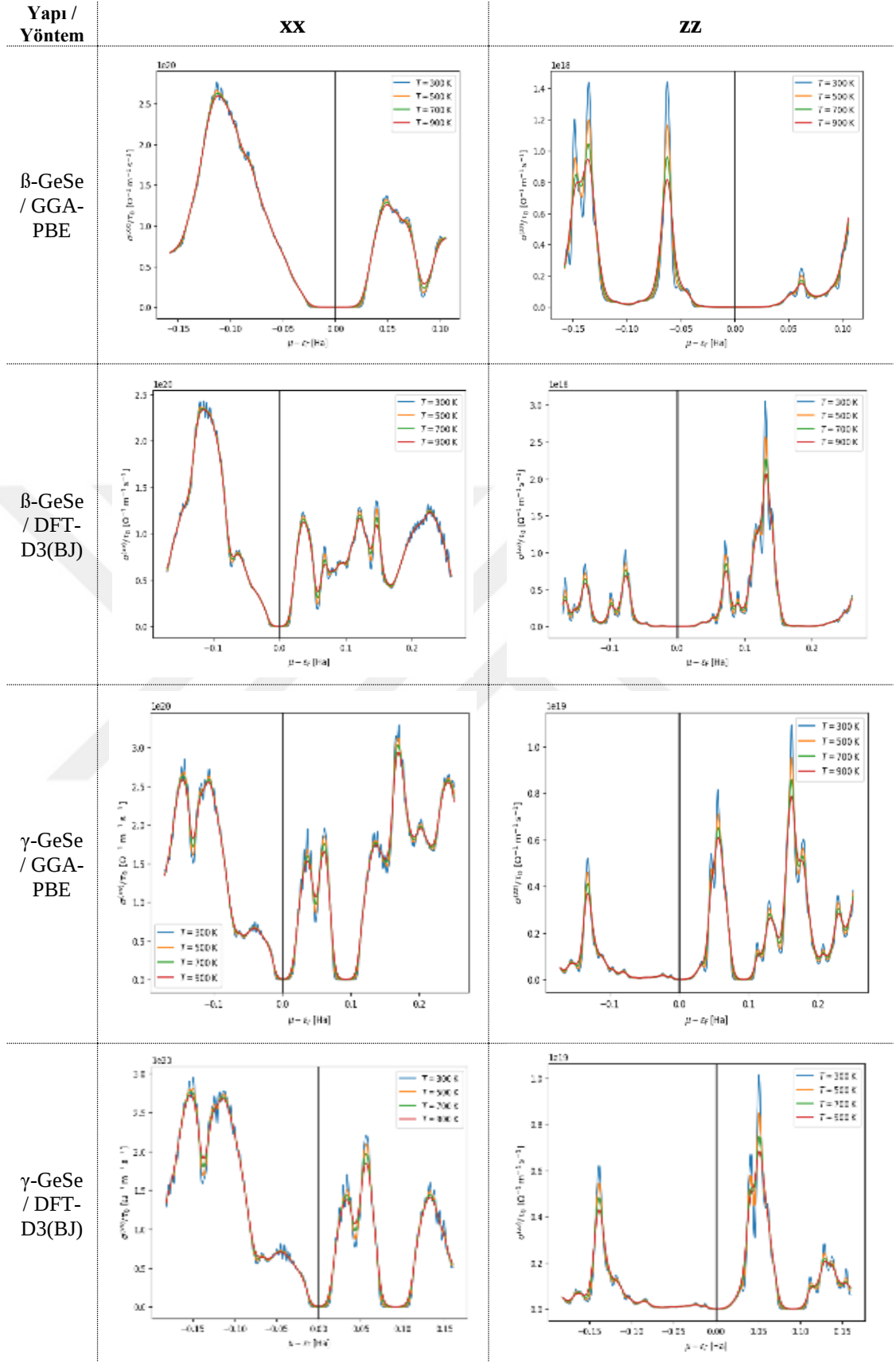
Şekil 4.30. İki boyutlu ortorombik α -GeSe ve β -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayısının değişimi.



Şekil 4.31. İki boyutlu hekzagonal β -GeSe ve γ -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayısının değişimi.



Şekil 4.32. İki boyutlu ortorombik α -GeSe ve β -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı elektrik iletkenliğinin değişimi.



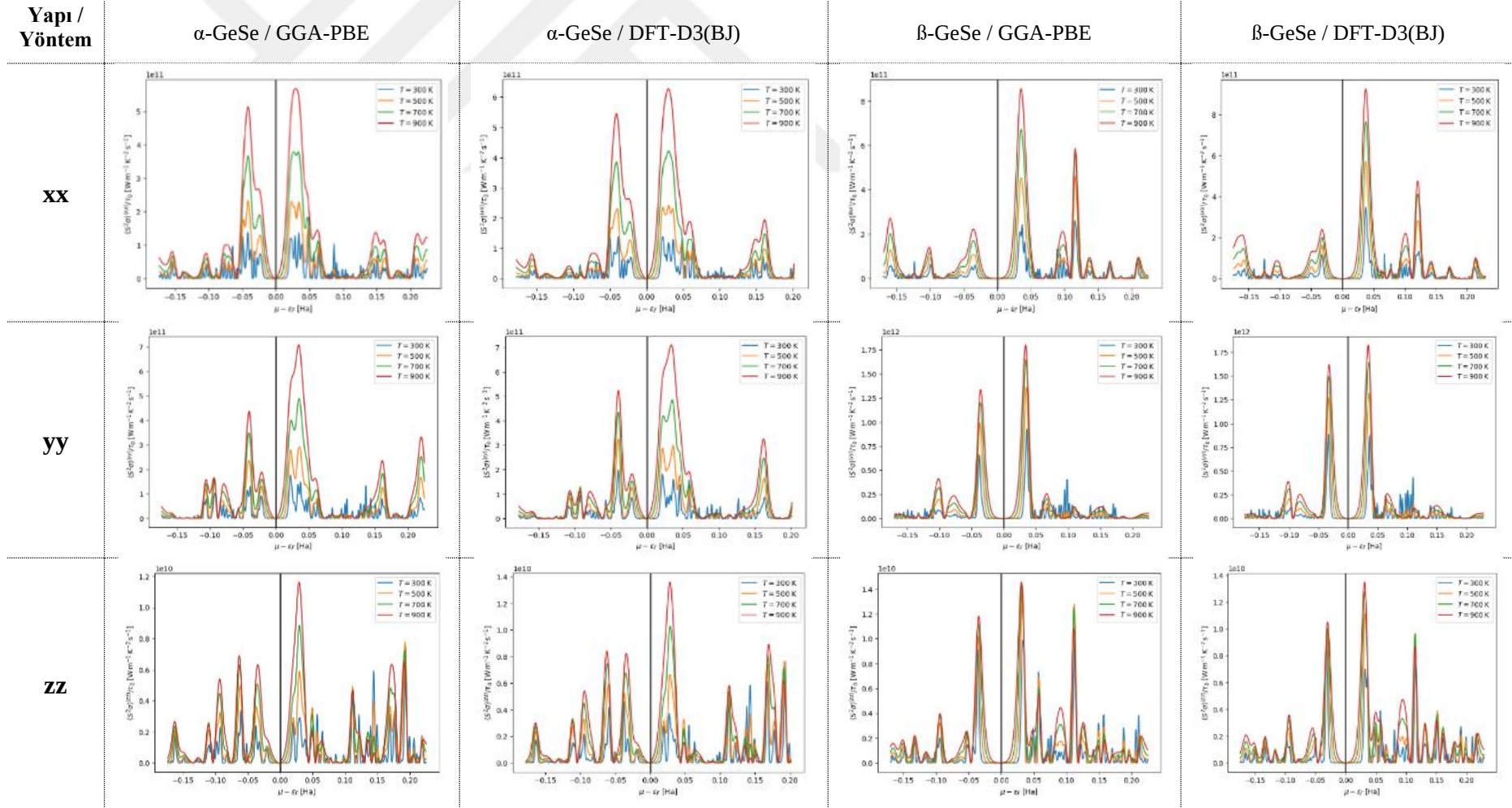
Şekil 4.33. İki boyutlu hekzagonal β -GeSe ve γ -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı elektrik iletkenliğinin değişimi.

4.3.6.3 Kimyasal potansiyele karşı güç faktörü

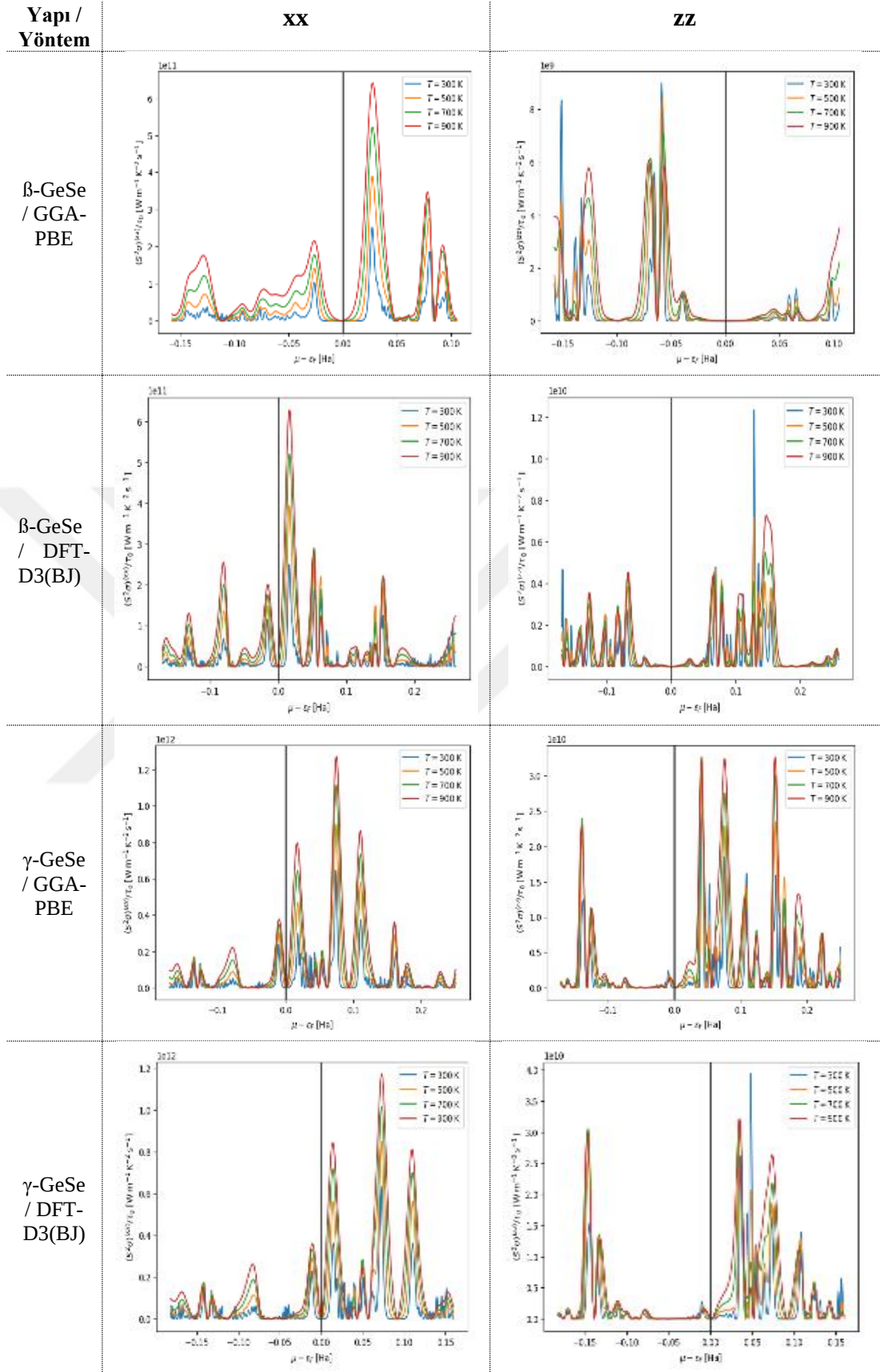
Malzemenin yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirliği güç faktörü değeri ile ölçtüğümüzü Bölüm 4.2.6.3'te söylemiştik. Her iki yaklaşımla da hesapladığımız kimyasal potansiyele karşı güç faktörü grafikleri Şekil 4.34-35'te verildi. Elde edilen sonuçlar mevcut teorik çalışma [75] ile uyumludur. Genel olarak sıcaklığın artmasıyla güç faktörünün arttığını söyleyebiliriz. Ancak hekzagonal β -GeSe fazı DFT-D3(BJ) yaklaşımında zz düzleminde Fermi seviyesinin altında -0,15 civarında sıcaklığın artmasıyla güç faktörünün azaldığı görüldü. Aynı durum aynı fazın GGA-PBE yönteminde bu sefer Fermi seviyesinin üzerinde 0,13 civarında görüldü. γ -GeSe fazında da DFT-D3(BJ) yönteminde Fermi seviyesinin üzerinde 0,05 civarında sıcaklığın artmasıyla güç faktörünün düştüğü görüldü. Özellikle γ -GeSe fazında güç faktörü diğer fazlara göre daha yüksektir. Yüksek Seebeck katsayısı hem n-tipi hem de p-tipi katkılamada yüksek güç faktörüne yol açarken p-tipi katkılama daha iyi sonuçlar verir. α -GeSe fazında her iki yaklaşımda da yy düzleminde p-tipi katkılamanın daha yüksek olduğu görüldü. Aynı durum γ -GeSe fazında GGA-PBE yaklaşımında da görüldü. GGA-PBE yaklaşımında hekzagonal β -GeSe fazının zz düzleminde p-tipi katkılamanın daha yüksek olduğu, diğer tüm fazların tüm düzlemlerinde n-tipi katkılamanın daha yüksek olduğu görüldü.

4.3.6.4 Kimyasal potansiyele karşı termal iletkenlik

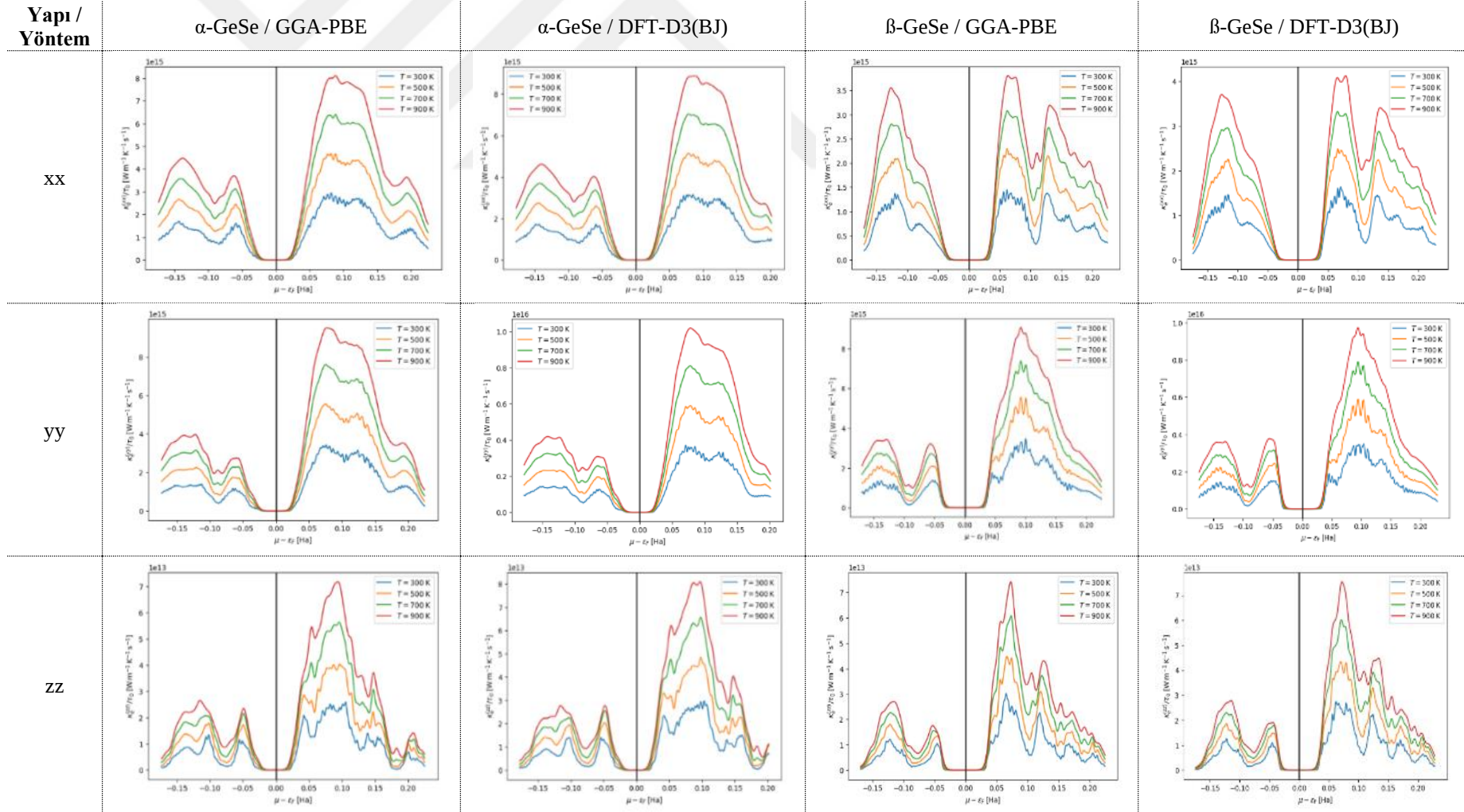
Kimyasal potansiyel μ 'nün pozitif değeri, katkılamanın n-tipi olduğunu, μ 'nün negatif değeri katkılamanın p-tipi olduğunu gösterir. Ortorombik α - ve β -GeSe fazlarında her iki yaklaşımla da tüm düzlemlerde n-tipi katkılamanın baskın olduğu görüldü. Hekzagonal β -GeSe fazında GGA-PBE yaklaşımında p-tipi katkılama yüksekken, DFT-D3(BJ) yaklaşımında xx düzleminde p-tipi, zz düzleminde n-tipi daha yüksektir. γ -GeSe fazında GGA-PBE yaklaşımında xx düzleminde n-tipi ve p-tipi katkılama eşit, zz düzleminde n-tipi daha yüksektir. DFT-D3 yaklaşımında xx düzleminde p-tipi, zz düzleminde n-tipi katkılamanın daha yüksektir. Ayrıca ortorombik α - ve β -GeSe fazlarında her iki yöntem sonucu termal iletkenliğin zz düzleminde, en yüksek termal iletkenliğin yy düzleminde olduğu görüldü. Hekzagonal β - ve γ -GeSe fazında ise en yüksek termal iletkenlik xx düzleminde gözlemlendi.



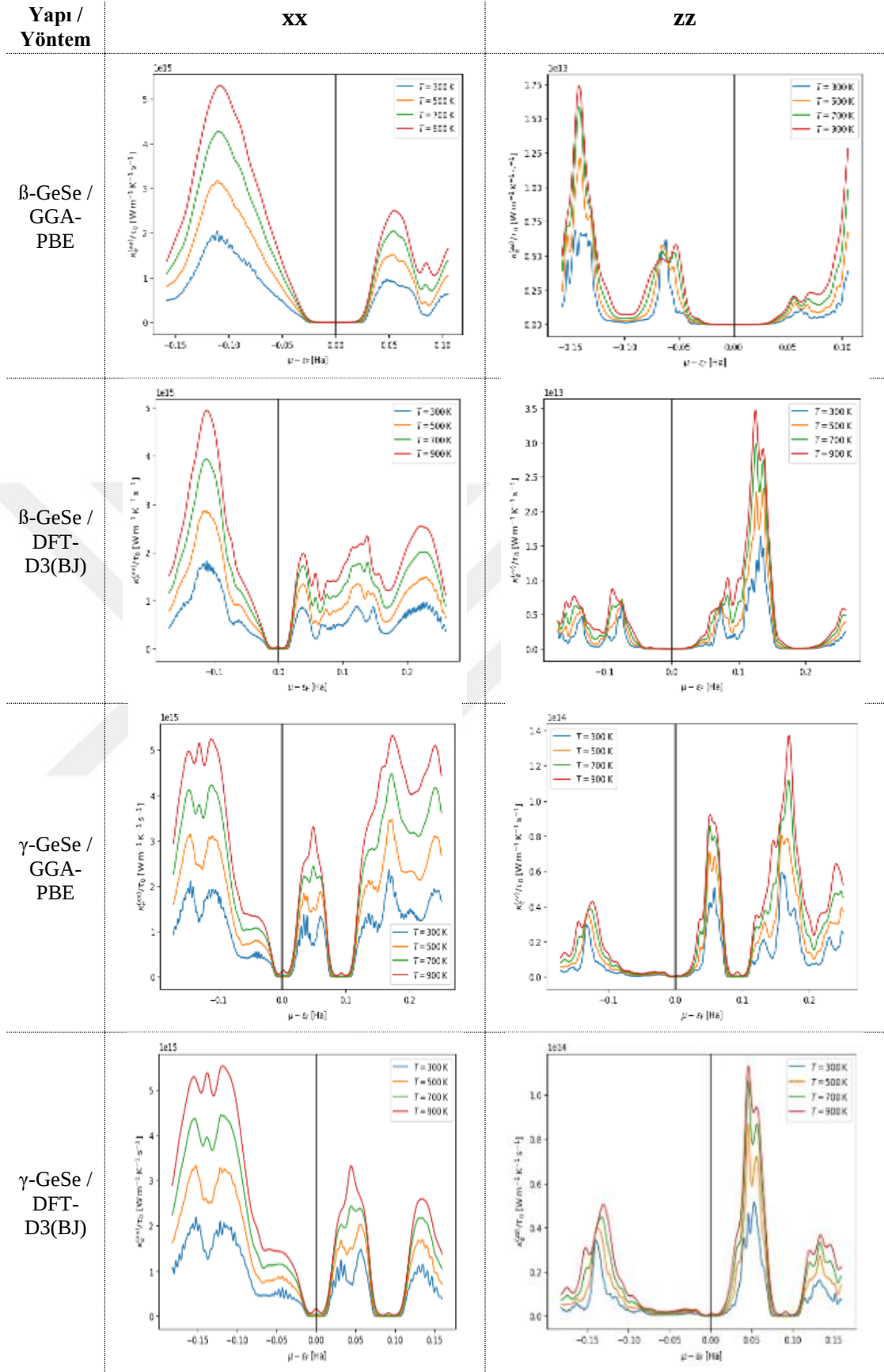
Şekil 4.34. İki boyutlu ortorombik α -GeSe ve β -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı güç faktörünün değişimi.



Şekil 4.35. İki boyutlu hekzagonal β -GeSe ve γ -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı güç faktörünün değişimi.



Şekil 4.36. İki boyutlu ortorombik α -GeSe ve β -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı termal iletkenliğinin değişimi.



Şekil 4.37. İki boyutlu hekzagonal β -GeSe ve γ -GeSe fazlarının kimyasal potansiyele karşı termal iletkenliğinin değişimi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Üç boyutlu GeSe bileşiğinin α , β ve γ fazları için;

1. İncelenen fazlar geometrik optimizasyona tabi tutuldu ve temel durum yapı parametreleri belirlendi. GGA-PBE yaklaşımı ile elde edilen sonuçlar diğer teorik çalışmalar ile uyum içindedir. Deneysel verilere en yakın sonuçlara ise DFT-D3(BJ) yaklaşımında ulaşılmıştır.
2. α - ve β -GeSe fazlarında her iki yaklaşım sonucu dolaylı bant aralığında olduğu görüldü. γ -GeSe fazında PBE yaklaşımında dolaylı, DFT-D3(BJ) yönteminde ise metalik bant aralığındadır.
3. Her iki yöntemle hesaplanan elastik sabitlerinden GeSe'nin tüm fazlarının mekaniksel yönden kararlı oldukları belirlendi. DFT-D3(BJ) yaklaşımında elde edilen elastik sabitler GGA-PBE yöntemine göre daha yüksektir.
4. Hesaplamalar sonucu hidrostatik basınca karşı en yüksek direnç ve gerilmeler sonucu defarmasyona karşı en yüksek direnç β -GeSe fazında görülürken en düşük direnç γ -GeSe fazındadır.
5. Tüm fazlarda GGA-PBE yaklaşımında iyonik bağın baskın olduğu ve kırılğan yapıda olduğu görüldü. DFT-D3(BJ) yaklaşımında ise γ -GeSe fazında kırılğan özellik göstermekle birlikte α - ve β -GeSe fazlarında esnek ve metalik bağın baskın olduğu görüldü.
6. Her iki yaklaşımda da tüm fazlar yumuşak karakter sergilemektedir. Termal iletkenliğin β -GeSe fazında daha yüksek olduğu, γ -GeSe fazında en düşük olduğu görüldü.
7. Tüm yapıların dinamiksel yönden kararlı olduğu görüldü.
8. Entropi değerlerinin bütün fazlarda yaklaşık 200 K altında hızla arttığını ve yüksek sıcaklıklara çıktıkça entropi değişim hızının düşmeye başladığını görüldü. Tüm fazların iç enerjileri hemen hemen doğrusal olarak azalmaktadır. Isı kapasitesinde yüksek sıcaklıklarda hemen hemen sabit bir değere yakınsamaktadır.

9. Tüm fazlarda 300-900 Kelvin aralığındaki sıcaklıklarda kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik, güç faktörü ve termal iletkenlik özelliklerinin değişimini ortorombik yapılarda xx, yy, zz düzlemlerinde, hekzagonal yapıda ise xx, zz düzlemlerinde elde edilen grafikler ile yorumlandı.

10. DFT-D3(BJ) yaklaşımında GGA-PBE yaklaşımına göre daha düşük Seebeck katsayıları görülmüştür. En yüksek Seebeck katsayı değeri tüm fazlar içerisinde α -GeSe fazında görüldü. Sıcaklığın artmasıyla beraber termal iletkenliğinde arttığını görüldü. Malzemenin yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirliği belirleyen parametre olan güç faktörü (PF) değeri özellikle γ -GeSe fazında diğer fazlara göre daha yüksektir. DFT-D3(BJ) yaklaşımında α fazında, düşük sıcaklarda elektriksel iletkenlik xx düzleminde Fermi seviyesinin üzerinde artmıştır. Diğer fazlar için elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla çok fazla değişmediği görüldü.

İki boyutlu GeSe bileşiğinin ortorombik α -, β - ve hekzagonal β -, γ - fazları için;

11. İncelenen fazlar geometrik optimizasyona tabi tutuldu ve temel durum yapı parametreleri belirlendi. Tüm fazlarda hesaplanan örgü parametrelerinin, DFT-D3(BJ) yaklaşımında GGA-PBE yaklaşımına göre daha düşük çıktığı görüldü.

12. α -GeSe fazında PBE yaklaşımında doğrudan bant aralığında, DFT-D3(BJ) yaklaşımında dolaylı bant arağındadır. Ortorombik ve hekzagonal β -GeSe fazlarında dolaylı bant yapısı görüldü. γ -GeSe fazında da dolaylı bant yapısı vardır.

13. Her iki yaklaşımla hesaplanan elastik sabitlerinden tüm fazlarının mekaniksel yönden kararlı oldukları belirlendi. DFT-D3(BJ) yönteminde elastik sabitlerin ve polikristal değerler GGA-PBE yöntemine göre daha yüksektir.

14. Düzlem içi sertlik en büyük γ -GeSe fazındadır. GGA-PBE yaklaşımında α -GeSe fazında elde edilen düzlem içi sertlik değeri DFT-D3(BJ) yaklaşımında 3 kat arttığı görüldü.

15. Young modülü en yüksek γ -GeSe fazındadır. Bu sonuçla fazlar arasında en rijit malzeme γ -GeSe fazıdır diyebiliriz. Hekzagonal β -GeSe fazında kovalent bağ ile iyonik bağ arasında geçiş olduğu ve γ -GeSe fazında iyonik bağın baskın olduğu görüldü.

16. Poisson oranı ortorombik β -GeSe fazında GGA-PBE yaklaşımında negatif değerdedir. Buradan sonuçla bu fazın auxetic malzeme olduğunu söyleyebiliriz. Aynı fazda DFT-D3(BJ) yaklaşımında Poisson oranı pozitif değer almıştır.

17. Tüm fazların GGA-PBE ve DFT-D3(BJ) yaklaşımlarıyla fonon dağınımı ve fonon durum yoğunlukları çizdirildi ve yorumlandı. Tüm yapıların dinamiksel yönden kararlı olduğu görüldü.

18. Termodinamik özellikleri belirlemek için 0- 1000 K aralığında sıcaklığa bağlı serbest enerji, entropi ve ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimini incelendi ve yorumlandı. Entropi değerlerinin bütün fazlarda 100 K altında hızla arttığını ve yüksek sıcaklıklara çıktıkça entropi değişim hızının düşmeye başladığını görüldü. Tüm fazların iç enerjileri hemen hemen doğrusal olarak azalmaktadır. Isı kapasitesinde yüksek sıcaklıklarda hemen hemen sabit bir değere yakınsamaktadır.

19. Tüm fazlarda 300-900 K aralığındaki sıcaklıklarda kimyasal potansiyele karşı Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik, güç faktörü ve termal iletkenlik özelliklerinin değişimini ortorombik yapılarda xx, yy, zz düzlemlerinde, hekzagonal yapılarda ise xx, zz düzlemlerinde elde edilen grafikler ile yorumlandı. Tüm fazlarda her iki hesaplama yönteminde de düşük sıcaklıklarda yüksek sıcaklıklara kıyasla daha büyük Seebeck katsayısına sahiptir.

20. Ortorombik α - ve β -GeSe fazlarında elektriksel iletkenliği sıcaklıkla çok fazla değişmemiştir. Ayrıca bu fazlarda n-tipi katkılamanın p-tipi katkılamaya göre daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Hekzagonal β - ve γ -GeSe fazlarında DFT-D3 yönteminde zz düzleminde sıcaklığın artmasıyla elektriksel iletkenliğin düştüğü görülmüştür.

21. Ortorombik α - ve β -GeSe fazlarında fazında sıcaklığın artmasıyla güç faktörü artmıştır. Ancak hekzagonal β -GeSe fazı GGA-PBE yaklaşımında zz düzleminde Fermi seviyesinin altında, DFT-D3(BJ) yönteminde bu sefer Fermi seviyesinin üzerinde sıcaklığın artmasıyla güç faktörü azalmıştır. Özellikle γ -GeSe fazında güç faktörünün diğer fazlara göre daha yüksek olduğu görüldü.

22. Sıcaklığın artmasıyla beraber kimyasal potansiyele karşı termal iletkenlik artmıştır. Ortorombik α - ve β -GeSe fazlarında her iki yöntem sonucu termal iletkenliğin zz düzleminde, en yüksek termal iletkenliğin yy düzleminde olduğu görüldü. Hekzagonal β - ve γ -GeSe fazlarında ise en yüksek termal iletkenlik xx düzleminde.

Çalışmamız sonucunda hesapladığımız tüm özellikleri var olan deneysel ve kuramsal çalışmalarla karşılaştırıldı. Mevcut fiziksel verilere ek olarak yeni veriler elde edildi. Sonuçların yeni deneysel ve kuramsal çalışmalara kaynak olacağı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

1. Erickson, K. J., Léonard, F., Stavila, V., Foster, M. E., Spataru, C. D., Jones, R. E., Foley, B. M., Hopkins, P. E., Allendorf, M. D. ve Talin, A. A., 2015. Thin film thermoelectric metal–organic framework with high Seebeck coefficient and low thermal conductivity, *Advanced Materials*, 27, 22, 3453-3459.
2. Yang, B., Liu, J. L., Wang, K. L. ve Chen, G., 2002. Simultaneous measurements of Seebeck coefficient and thermal conductivity across superlattice, *Applied Physics Letters*, 80, 10, 1758-1760.
3. DiSalvo, F. J., 1999. Thermoelectric Cooling and Power Generation, *Science*, 285, 5428, 703-706.
4. Bockstedte, M., Kley, A., Neugebauer, J. ve Scheffler, M., 1997. Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics, *Computer physics communications*, 107, 187-222.
5. Hafner, J., 2008. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond, *Journal of computational chemistry*, 29, 13, 2044-2078.
6. Capron, N., Carniato, S., Lagraa, A., Boureau, G. ve Pasturel, A., 2000. Local density approximation and generalized gradient approximation calculations for oxygen and silicon vacancies in silica, *The Journal of Chemical Physics*, 112, 21, 9543-9548.
7. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. ve Krieg, H., 2010. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *The Journal of Chemical Physics*, 132, 15, 154104-154104.
8. Trigg, G. L. ve Greulich, W., 1991. *Encyclopedia of applied physics*, Vol 1, New York: VCH.
9. Kittel, C., McEuen, P. ve McEuen, P., 1996. *Introduction to solid state physics*, Vol 8, 105-130, New York: Wiley.
10. Hook, J. R. ve Hall, H. E., 2013. *Solid state physics*, John Wiley & Sons.
11. Serway, R. A. ve Beichner, R. J., 2007. *Fen ve Mühendislik için Fizik 1*, Editör: Prof. Dr. Kemal Çolakoğlu, Palme Yayınları, Ankara.
12. Nguyen, M. D. ve Pettifor, D.G., 1999. Electronic structure, phase stability and elastic moduli of AB transition metal aluminides, *Intermetallics*, 7, 10, 1095–1106.
13. Grimvall, G., 1999. *Thermophysical properties of materials*, Elsevier.

14. Born, M., 1940. On the stability of crystal lattices I, In Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol 36, No. 2, 160.
15. Wang, S. Q. ve Ye, H. Q., 2003. First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds, Physica Status Solidi B, 240, 1, 45-5.
16. Wallace D. C., 1972. Thermodynamics of crystals. American Journal of Physics, 40, 11, 1718-1719.
17. Voigt, W., 1928. Lehrburch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, Germany.
18. Reuss, A., 1929. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, Zeitschrift Angewandte Mathematik und Mechanik, 9, 1, 49-58.
19. Hill, R., 1952. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, Proceedings of the Physical Society, Section A, 65, 5, 349-354.
20. Chrisman J.R., 1988. Fundamentals of SolidState Physics, John Wiley & Sons, New York, USA.
21. Özişik, H., 2011. GeI₂, Re₂C, La-Bi ve Ln₂O₃ (Ln=Sc, Y, La-Lu) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara.
22. Johnston I., Keeler G., Rollins R. W. ve Spicklemire S., 1996. Solid State Physics Simulations, The Consortium for Upper-Level Physics Software, John Wiley, New York, USA.
23. Schreiber, E., Anderson, O. L. ve Soga, N., 1973. Elastic Constants and their Measurements, McGraw-Hill, New York, USA
24. Kocaöz, Ö. D., 2016. CeX₂In₄ (X= Pd, Pt) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekaniksel ve titreşimsel özelliklerinin kuramsal incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
25. Korkmaz, M. A., 2019. In₂Ge₂Te₆, In₂Si₂Te₆, InGeTe₃ ve InSiTe₃ bileşiklerinin mekaniksel ve elektronik özelliklerinin AB initio yöntemle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
26. Chen, X.Q., Niu, H., Li, D. ve Li, Y., 2011. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses, Intermetallics, 19, 9, 1275-1281.
27. Pugh, S.F., 1954. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45, 367, 823-843.
28. Rowe, D. M., 2018. CRC handbook of thermoelectrics, CRC press.

29. Deligoz, E., Ozisik, H. ve Ozisik, H. B., 2019. Calculation of the stability and mechanical and phonon properties of NbRuB, TaRuB, and NbOsB compounds, *Philosophical Magazine*, 99, 3, 328-346.
30. Apostol, M., 2008. Generalized theory of thermoelectric figure of merit, *Journal of Applied Physics*, 104, 5, 3-5.
31. Goldsmid, H. J., 2010. *Introduction to thermoelectricity*, Springer.
32. Tritt, T. M., 2002. *Thermoelectric materials: Principles, structure, properties, and applications*, Elsevier.
33. Beceren, B., 2019. Metal halojenür Agl bileşiminin çinkoblend, würtzite ve kaya-tuzu fazlarının termoelektrik özelliklerinin temel ilkeler ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.
34. Born, M. ve Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen Der Physik*, 389, 20, 457–484.
35. Schrödinger, E., 1926. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Physical Review*, 28, 6, 1049–1070.
36. Dirac, P. A. M., 1933. Homogeneous variables in classical dynamics, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 29, 389-400.
37. Slater, J. C. 1929. The Theory of Complex Spectra, *Physical Review*, 34, 10, 1293–1322.
38. Kohn, W. ve Sham, L. J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140, 4A, 1133.
39. Pflöschinger, A., Koch, W. ve Schmalz, H. G., 2001. Density Functional Investigation of Reactive Intermediates Derived from Alkyne–Co₂(CO)₆ Complexes, *Chemistry–A European Journal*, 7, 24, 5325-5332.
40. Perdew, J.P., Burke K. ve Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letter*, 77, 18, 3865-3868
41. Grimme, S., Ehrlich, S. ve Goerigk, L., 2011. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *Journal of Computational Chemistry*, 32, 7, 1456–1465.
42. Perdew, J.P. ve Yue, W., 1986. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Physical Review B*, 33, 8800-8802.
43. Blochl, P.E., 1994. Projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 50, 17953-17979.

44. Kresse, G. ve Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 59, 3, 1758-1775.
45. Kresse, G. ve Hafner, J., 1993. Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review B*, 47, 1, 558-561.
46. Kresse, G. ve Hafner, J., 1994. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium, *Physical Review B*, 49, 20, 14251-14269.
47. Kresse, G. ve Furthmüller, J., 1996. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane wave basis set, *Computational materials science*, 6, 1, 15-50.
48. Kresse, G. ve Furthmüller, J., 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*, 54, 11169-11186.
49. Monkhorst, H. J. ve Pack, J. D., 1976. Special points for Brillouin-zone integration, *Physical Review B*, 13, 12, 5188-5192.
50. Le Page, Y. ve Saxe, P., 2002. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress, *Physical Review B*, 65, 10, 104104-104118.
51. Deligoz, E., Ozisik, H. ve Colakoglu, K., 2014. Theoretical predictions of the structural, mechanical and lattice dynamical properties of XW_2 ($X = \text{Zr, Hf}$) laves phases, *Philosophical Magazine*, 94, 13, 1379-1392.
52. Togo, A. ve Tanaka, I., 2015. First principles phonon calculations in materials science, *Scripta Materialia*, 108, 1-5.
53. Madsen, G. K. ve Singh, D. J., 2006. BoltzTraP A code for calculating band-structure dependent quantities, *Computer Physics Communications*, 175, 67-71.
54. Hao, S., Shi, F., David, V. P., Kanatzidis, M. G. ve Wolverton, C., 2016. Computational prediction of high thermoelectric performance in hole doped layered GeSe, *Chemistry of Materials*, 28, 9, 3218-3226.
55. Deringer, V. L., Stoffel, R. P. ve Dronskowski, R., 2014. Vibrational and thermodynamic properties of GeSe in the quasiharmonic approximation, *Physical Review B*, 89, 9, 094303-9.
56. Yang, J., Fan, Q., Xiao, B. ve Ding, Y., 2019. Evolution of the structural, mechanical, and phonon properties of GeSe polymorphs in a pressure-induced second-order phase transition, *Materials*, 12, 21, 3612-12.
57. Ding, G., Gao, G. ve Yao, K., 2015. High-efficient thermoelectric materials: The case of orthorhombic IV-VI compounds, *Scientific reports*, 5, 1, 1-7.

58. Gomes, L. C., Carvalho, A. ve Neto, A. C., 2015. Enhanced piezoelectricity and modified dielectric screening of two-dimensional group-IV monochalcogenides, *Physical Review B*, 92, 21, 214103-8.
59. Wiedemeier, H. ve von Schnering, H. G., 1978. Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 148, 3-4, 295-304.
60. Vaughn, D. D., Patel, R. J., Hickner, M. A. ve Schaak, R. E., 2010. Single-Crystal Colloidal Nanosheets of GeS and GeSe, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 43, 15170–15172.
61. Sist, M., Gatti, C., Nørby, P., Cenedese, S., Kasai, H., Kato, K. ve Iversen, B. B., 2017. High-Temperature Crystal Structure and Chemical Bonding in Thermoelectric Germanium Selenide, *Chemistry–A European Journal*, 23, 28, 6888-6895.
62. Okazaki, A., 1958. The crystal structure of germanium selenide GeSe, *Journal of the Physical Society of Japan*, 13, 10, 1151-1155.
63. Xu, Y., Xu, K., Ma, C., Chen, Y., Zhang, H., Liu, Y. ve Ji, Y., 2020. Novel two-dimensional β -GeSe and β -SnSe semiconductors: anisotropic high carrier mobility and excellent photocatalytic water splitting, *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 37, 19612–19622.
64. Von Rohr, F. O., Ji, H., Cevallos, F. A., Gao, T., Ong, N. P. ve Cava, R. J., 2017. High-Pressure Synthesis and Characterization of β -GeSe—A Six-Membered-Ring Semiconductor in an Uncommon Boat Conformation, *Journal of the American Chemical Society*, 139, 7, 2771–2777.
65. Kim, H. G. ve Choi, H. J., 2021. Quasiparticle band structures, spontaneous polarization, and spin-splitting in noncentrosymmetric few-layer and bulk γ -GeSe, *Journal of Materials Chemistry C*, 9, 30, 9683-9691.
66. Lee, S., Jung, J.-E., Kim, H., Lee, Y., Park, J. M., Jang, J., Yoon, S., Ghosh, A., Kim, M., Kim, J., Na, W., Kim, J., Choi, H. J., Cheong, H. ve Kim, K., 2021. γ -GeSe: A New Hexagonal Polymorph from Group IV–VI Monochalcogenides, *Nano Letters*, 21, 10, 4305–4313.
67. Liu, Y., Hu, W. C., Li, D. J., Li, K., Jin, H. L., Xu, Y. X., Xu, C. S. ve Zeng, X. Q., 2015. Mechanical, electronic and thermodynamic properties of C14-type AMg_2 (A= Ca, Sr and Ba) compounds from first principles calculations, *Computational Materials Science*, 97, 75-85.
68. Bannikov, V. V., Shein, I. R. ve Ivanovskii, A. L., 2007. Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃, *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 1, 3, 89-91.

69. Duan, Y.H., Sun, Y. ve Lu, L., 2013. Thermodynamic properties and thermal conductivities of TiAl_3 -type intermetallics in Al–Pt–Ti system, *Computational materials science*, 68, 229-233.
70. Chibani, S., Arbouche, O., Zemouli, M., Amara, K., Benallou, Y., Azzaz, Y., Belgoumene, B., Bentayeb, A. ve Ameri, M., 2018. Ab initio prediction of the structural, electronic, elastic, and thermoelectric properties of half-Heusler ternary compounds TiIrX ($\text{X} = \text{As}$ and Sb), *Journal of Electronic Materials*, 47, 1, 196-204.
71. Xu, Y., Zhang, H., Shao, H., Ni, G., Li, J., Lu, H., Zhang, R., Peng, B., Zhu, Y. ve Soukoulis, C. M., 2017. First-principles study on the electronic, optical, and transport properties of monolayer α - and β -GeSe, *Physical Review B*, 96, 24, 245421-11.
72. Qin, G., Qin, Z., Fang, W. Z., Zhang, L. C., Yue, S. Y., Yan, Q. B., Hu, M. ve Su, G., 2016. Diverse anisotropy of phonon transport in two-dimensional group IV–VI compounds: A comparative study, *Nanoscale*, 8, 21, 11306-11319.
73. Zhang, S., Liu, S., Huang, S., Cai, B., Xie, M., Qu, L., Zou, Y., Hu, Z., Yu, X. ve Zeng, H., 2015. Structural and electronic properties of atomically thin germanium selenide polymorphs, *Science China Materials*, 58, 12, 929–935.
74. Kamal, C., Chakrabarti, A. ve Ezawa, M., 2016. Direct band gaps in group IV-VI monolayer materials: Binary counterparts of phosphorene, *Physical Review B*, 93, 12, 125428-13.
75. Haq, B. U., AlFaify, S., Laref, A., Ahmed, R. ve Taib, M. F. M., 2019. Dimensionality reduction of germanium selenide for high-efficiency thermoelectric applications, *Ceramics International*, 45, 12, 15122-15127.
76. Lv, X., Wei, W., Sun, Q., Li, F., Huang, B. ve Dai, Y., 2017. Two-dimensional germanium monochalcogenides for photocatalytic water splitting with high carrier mobility, *Applied Catalysis B: Environmental*, 217, 275-284.
77. Fei, R., Li, W., Li, J. ve Yang, L., 2015. Giant piezoelectricity of monolayer group IV monochalcogenides: SnSe , SnS , GeSe , and GeS , *Applied Physics Letters*, 107, 17, 173104-5.
78. Shafique, A. ve Shin, Y. H., 2017. Thermoelectric and phonon transport properties of two-dimensional IV–VI compounds, *Scientific reports*, 7, 1, 1-10.
79. Hu, T. ve Dong, J., 2016. Two new phases of monolayer group-IV monochalcogenides and their piezoelectric properties, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 47, 32514–32520.
80. Hu, Y., Zhang, S., Sun, S., Xie, M., Cai, B. ve Zeng, H., 2015. GeSe monolayer semiconductor with tunable direct band gap and small carrier effective mass, *Applied Physics Letters*, 107, 12, 122107-4.

81. Gomes, L. C. ve Carvalho, A., 2015. Phosphorene analogues: Isoelectronic two-dimensional group-IV monochalcogenides with orthorhombic structure, *Physical Review B*, 92, 8, 085406-8.
82. Ghojavand, A., Hashemifar, S. J., Tarighi Ahmadpour, M., Shapeev, A. V., Alhaji, A. ve Hassanzada, Q., 2020. Ab initio analysis of structural and electronic properties and excitonic optical responses of eight Ge-based 2D materials, *Journal of Applied Physics*, 127, 21, 214301-7.
83. Wu, M. ve Zeng, X. C., 2016. Intrinsic ferroelasticity and/or multiferroicity in two-dimensional phosphorene and phosphorene analogues, *Nano letters*, 16, 5, 3236-3241.
84. Li, X., Guo, J., Wang, H., Zheng, X., Chen, Y., Tang, J., Lin, H., He, L. ve Li, C., 2022. Tri-MX: New group-IV monochalcogenide monolayers with excellent piezoelectricity and special optical properties, *Applied Surface Science*, 602, 154391-13.
85. Guan, S., Liu, C., Lu, Y., Yao, Y. ve Yang, S. A., 2018. Tunable ferroelectricity and anisotropic electric transport in monolayer β -GeSe, *Physical Review B*, 97, 14, 144104-8.
86. Dai, Y., Zhang, X., Cui, Y., Li, M., Luo, Y., Jiang, F., Zhao, R. ve Huang, Y., 2022. Theoretical insights into strong intrinsic piezoelectricity of blue-phosphorus-like group-IV monochalcogenides, *Nano Research*, 15, 1, 209-216.
87. Ji, Y., Yang, M., Dong, H., Hou, T., Wang, L. ve Li, Y., 2017. Two-dimensional germanium monochalcogenide photocatalyst for water splitting under ultraviolet, visible to near-infrared light, *Nanoscale*, 9, 25, 8608-8615.
88. Zhou, Y., Zhao, M., Chen, Z. W., Shi, X. M. ve Jiang, Q., 2018. Potential application of 2D monolayer β -GeSe as an anode material in Na/K ion batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 48, 30290-30296.
89. Van Thanh, V., Van, N. D. ve Hung, N. T., 2022. Effects of strain and electric field on electronic and optical properties of monolayer γ -GeX (X= S, Se and Te), *Applied Surface Science*, 582, 152321-10.
90. Luo, N., Duan, W., Yakobson, B. I. ve Zou, X., 2020. Excitons and Electron–Hole Liquid State in 2D γ -Phase Group-IV Monochalcogenides, *Advanced Functional Materials*, 30, 19, 2000533-9.
91. Shu, Z., Wang, B., Cui, X., Yan, X., Yan, H., Jia, H. ve Cai, Y., 2022. High-performance Thermoelectric Monolayer γ -GeSe and its Group-IV Monochalcogenide Isostructural Family, *Chemical Engineering Journal*, 140242-9.
92. Faghihnasiri, M., Jafari, H., Ramazani, A., Shabani, M., Estalaki, S. M. ve Larson, R. G., 2019. Nonlinear elastic behavior and anisotropic electronic properties of two-dimensional borophene, *Journal of Applied Physics*, 125, 14, 145107-13.

93. Bolen, E., Deligoz, E. ve Ozisik, H., 2021. Origin of low thermal conductivity in monolayer PbI_2 , Solid State Communications, 327, 114223-7.
94. Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N. ve Strano, M. S., 2012. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, Nature nanotechnology, 7, 11, 699-712.



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Abdullah KUTLUCA

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Dumlupınar Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
Bölümü, 2008-2015

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Nanoteknoloji Anabilim Dalı, 2020-
2022

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

1. Abdullah Kutluca, Engin Deligoz, Hacı Özışık, Investigation of Physical Properties of α -GeSe Compound in Orthorhombic Crystal Structure, International Dumlupınar Science and Mathematics Congress 2022 (IDISMAC 2022), Özet Kitabı s. 84-85, 05-07 Eylül 2022, Kütahya, Türkiye. (Sözlü Sunum)