

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Bİ TABANLI YARIİLETKEN MALZEMELERİN TERMoeLEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN BOYUTA BAĞLI OLARAK DEĞİŞİMİNİN
İNCELENMESİ

Mert Miraç ÇİÇEK

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2024

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

Bİ TABANLI YARIİLETKEN MALZEMELERİN TERMoeLEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN BOYUTA BAĞLI OLARAK DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

Mert Miraç ÇİÇEK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışmanı: Prof. Dr. Ş. Barış EMRE

Bu tez çalışmasında, magnetron saçtırma yöntemi ile farklı kalınlıklarda p-tipi $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$ ince filmler üretilmiştir. Üretim parametreleri optimize edilmiş ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey ve kompozisyon analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen filmlerin kompozisyonu $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{30.5}\text{Te}_{60.5}$ olarak belirlenmiş ve 50 nm kalınlığında Cr tohum tabakası üzerine 150 nm, 500 nm, 1 μm , 2 μm kalınlığında büyütülmüştür. Büyütülen filmlerin yapısal analizleri X-ışını kırınımı (XRD) ile incelenmiş ve kristal yönelimleri belirlenmiştir. R-3m hegzagonal fazda kristallenen filmlerin ana yönelim düzlemi (015) olarak analiz edilmiş ve parçalı yönelimler kalınlık azaldıkça artış göstermiştir. Taşınım parametreleri olarak Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik sıcaklığa bağlı olarak LSR-3 sisteminde ölçülmüş ve elde edilen data'lara bağlı olarak güç faktörleri (PF) hesaplanmıştır. Taşınım parametrelerinin hesapları için BiSbTe_3 sistemi seçilmiş, yapısal optimizasyon yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ile hesaplanmıştır. Elde edilen yapının katman kalınlığı 7.48 nm olacak şekilde optimize edilmiş ve farklı katman kalınlıklarında taşınım parametreleri Boltzmann taşınım denklemleri (BTE) ile çözülmüştür.

Teorik hesaplamalar ile katman kalınlığına bağlı elektriksel bant yapıları ve elektriksel taşınım parametreleri hesaplanmıştır. Yığın (bulk) yapıdan tek katmanlı yapıya doğru gidildiğinde bant aralığının azaldığı bulunmuş, benzer şekilde güç faktöründe azalış hesaplanmıştır. Cr tohum tabakası termoelektrik özellikleri arttırmış ve kalınlık azaldıkça güç faktöründe artış gözlenmiştir. Maksimum PF değeri 150 nm film için ölçülmüş ve 91.5 mW/mK^2 olarak bulunmuştur. Cr tohum tabakası ile termoelektrik özelliklerin geliştirildiği literatüre kazandırılmıştır.

Subat 2024, 66 sayfa

Anahtar Kelimeler: Seebeck etkisi, Güç faktörü, Termoelektrik ince film, Birincil hesap yöntemi.

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF SIZE DEPENDENT THERMOELECTRIC PROPERTIES OF BI BASED SEMICONDUCTOR MATERIALS

Mert Miraç ÇİÇEK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Engineering Physics

Supervisor: Prof. Dr. Ş. Barış EMRE

In this thesis study, p-type $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$ thin films of varying thicknesses were fabricated using the magnetron sputtering technique. The synthesized parameters underwent optimization, and surface and composition analyses were conducted using a scanning electron microscope (SEM). The composition of the obtained films was identified as $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{30.5}\text{Te}_{60.5}$, and they were grown on a 50 nm thick Cr seed layer at thicknesses of 150 nm, 500 nm, 1 μm , and 2 μm . Structural analyses of the grown films were performed via X-ray diffraction (XRD), revealing the main orientation plane (015) of the films crystallized in the hexagonal phase, predominantly showing R-3m orientation, with segmented orientations increasing as the thickness decreased. Transport parameters, namely Seebeck coefficient and electrical conductivity, were measured using the LSR-3 system at various temperatures, and power factors (PF) were computed based on the collected data. The BiSbTe_3 system was employed to calculate transport parameters, while structural optimization was carried out using density functional theory (DFT), determining an optimized layer thickness of 7.48 nm. The resulting structure's transport parameters at different layer thicknesses were resolved using Boltzmann transport equations (BTE).

Theoretical calculations were utilized to determine electrical band structures and electrical transport parameters relative to layer thickness. It was observed that transitioning from the bulk structure to the single-layer structure led to a reduction in the band gap, correlating with a similar decrease in the calculated power factor. The inclusion of the Cr seed layer augmented the thermoelectric properties, showcasing an increase in the power factor as the thickness decreased. The maximum PF value, measuring 91.5 mW/mK^2 , was recorded for the 150 nm film. The literature has contributed evidence that the thermoelectric properties are enhanced with the inclusion of the Cr seed layer.

February 2024, 66 pages

Key Words: Seebeck constant, Power factor, Thermoelectric thin films, first-principle calculation.

TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince, öneri ve fikirleriyle bana yol gösteren, bilimsel çalışma süreçlerini bana öğreten ve bana olan güvenini kaybetmeden desteğini her zaman sunan değerli eşdanışmanım Sayın Doç. Dr. Engin DURGUN'a (Bilkent Üniversitesi, Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM));

Doktora çalışmam boyunca deneyimlerini ve fikirlerini benimle paylaşan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Şinasi Barış EMRE'e (Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı);

Tartışmalarıyla beni aydınlatan, fikirleriyle bana yol gösteren, görüş ve deneyimlerini benimle paylaşan Sayın Prof. Dr.ERCÜMENT YÜZÜAK'a (Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü);

Çalışmalarım süresince fikirlerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli çalışma arkadaşları Sayın Doğukan ÖZBEY, Sayın Asilcan ÜNLÜ, Sayın Merve DEMİRTAŞ, Sayın Eyüp KAVAK 'a ;

Çalışmalarım süresince yanımda bulunan tüm Ankara Üniversitesi Manyetik Malzemeler Araştırma Grubu çalışma arkadaşlarıma ve Bilkent Üniversitesi UNAM ailesine en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Mert Miraç ÇİÇEK
Ankara , Şubat 2024

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Termoelektrik Etki.....	5
1.2 Termoelektrik Etkiyi Geliştirmede Karşılaşılan Zorluklar	6
1.3 Termoelektrik Malzeme Seçimi	8
1.4 Termoelektrik Malzemelerin Geliştirilmesi	8
1.4.1 Katkılama ve alaşımlama	8
1.4.2 Bant mühendisliği	10
1.4.3 Enerji filtreleme	13
2. YÖNTEM.....	16
2.1 Magnetron Sıçratma Yöntemi ile İnce Filmlerin Büyütülmesi	16
2.2 Termoelektrik Özelliklerin Ölçümü	19
2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümü.....	21
2.4 X-Işınları Kırınım Yöntemi.....	23
2.5 Termoelektrik Parametrelerin Hesaplanması.....	24
2.6 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	24
2.7 Taşınım Parametrelerinin Hesaplanması	27
3. BULGULAR VE YORUMLAR	30
3.1 p-tipi BiSbTe İnce Filmlerin Termoelektrik Özellikleri	30
3.2 İnce Filmlerin Üretilmesi : Güç ve Basınç Optimizasyonu	30
3.3 Cr Tohum Tabakasının p-tipi BiSbTe İnce Filmlere Etkisi	32
3.4 Bi _{0.9} Sb _{30.5} Te _{60.5} Filmlerinin Termoelektrik Özelliklerinin Boyuta Bağlı Değişimi.....	39
3.5 Düşük Boyutlu Yapılar	43
3.6 BiSbTe ₃ Sisteminin Yapısal ve Elektronik Özellikleri.....	44
3.7 BiSbTe ₃ Sisteminin Taşınım Parametrelerinin Boyuta Bağlı Değişimi	47
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ.....	65

SİMGELER DİZİNİ

S	Seebeck Katsayısı
E_F	Fermi Enerjisi
PF	Güç Faktörü
T	Sıcaklık
μ	Mobilite
σ	Elektriksel İletkenlik
κ_e	Elektronların Isısal İletkenliği
κ_f	Fononların Isısal İletkenliği
n	Kariyer Konsantrasyonu
m_d^*	Durum Yoğunluğu Etkin Kütle
m_b^*	Bant Etkin Kütle
$\rho(r)$	Elektron Yoğunluğu
N_v	Vadi Dejenereasyonu
ΔT	Sıcaklık Gradyanı
V_{th}	İndüklenen Gerilim

Kısaltmalar

EDX	Enerji dağılımlı x-ışını
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışını kırınımı
DOS	Durum Yoğunluğu
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
BTE	Boltzmann Taşınım Denklemleri
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
SOC	Spin Orbit Etkileşmesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Seebeck etkisinin şematik gösterimi	5
Şekil 1.2 ZT'yi oluşturan parametrelerin birbirlerine bağımlılığı	7
Şekil 1.3 Bant yapılarının Seebeck ve mobiliteye olan etkisi. Fermi seviyesinin eşit olduğu varsayılmıştır.	12
Şekil 1.4 Farklı bant mühendisliği stratejilerinin bant yapıları ve durum yoğunlukları için şematik gösterimi.....	13
Şekil 1.5 Termoelektrik etkiyi arttırmak için kullanılan çeşitli yöntemlerin güç faktörü üzerine etkisinin karşılaştırılması	15
Şekil 2.1 a) Planar magnetronun kesit gösterimi b) 2-inç boyutunda bir alüminyum hedef malzemesinin yüzeyinde magnetron saçtırma prosesinden kaynaklı aşınma	17
Şekil 2.2 Linseis LSR sisteminin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.3 Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi	22
Şekil 2.4 X-ışınları kırınımının kristal düzlemlerinden saçılması	23
Şekil 2.5 Kohn-Sham denkleminin çözümü için "self-consistent" döngünün şematik gösterimi	25
Şekil 2.6 BoltzTrap2 programının iş akış şeması.....	28
Şekil 3.1 Güç ve Basınç parametrelerine bağlı filmlerin yüzey morfoloji ve Seebeck katsayısının sıcaklığa bağlı ölçümü.....	31
Şekil 3.2 Kaplama proses parametrelerine bağlı olarak elementel kompozisyon dağılımı	32
Şekil 3.3 BiSbTe ince filmlerin XRD desenleri.....	33
Şekil 3.4 BiSbTe filmlerinin SEM görüntüsü	35
Şekil 3.5 Filmlerin sıcaklığa bağlı elektriksel termoelektrik parametreleri.....	37
Şekil 3.6 Farklı kalıktaki filmlerin XRD desenleri	39
Şekil 3.7 Kalınlığa bağlı ince filmlerin termoelektrik özellikleri	40
Şekil 3.8 Kalınlığa bağlı taşınım parametrelerinin değişimi.....	41
Şekil 3.7 BiSbTe ₃ bulk yapının şematik gösterimi.....	44
Şekil 3.8 Tek katmanlı 1L ve Bulk BiSbTe ₃ sisteminin fonon bant yapıları	45
Şekil 3.9 Katman sayısına bağlı olarak, bulk sistemine kadar hesaplanmış elektronik bant yapıları ve durum yoğunlukları	46
Şekil 3.10 1L tek katmanlı yapı için PBE ve PBE-SOC eklenmiş bant yapılarından elde edilen taşınım parametreleri.....	48
Şekil 3.11 Katman kalınlıklarına bağlı olarak n- ve p-tip kariyer konstantrasyonu altında elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısının değişimi.....	49
Şekil 3.12 Boyuta bağlı güç faktörü değerinin değişimi.....	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Kaplama parametrelerinin ince film özelliklerine olan etkisi.....	18
Çizelge 3.1 Kalınlığa bağılı üretilen filmlerin ulaştığı maksimum Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri	43
Çizelge 4.1 Çeşitli p-tipi BiSbTe filmlerin Seebeck katsayı ve güç faktörü değerleri ...	53



1. GİRİŞ

Sürdürülebilir enerji kaynakları arayışı 21'inci yüzyılın en önemli toplumsal sorunlarından biri haline gelmiştir. Fosil yakıtların çevreye olan etkileri ve kaynakların sonlu olması ile birlikte küresel ölçekte enerji ihtiyacının giderek artması araştırmacıları yenilebilir alternatif enerji kaynaklarına (güneş, jeotermal, rüzgar, vb.) yöneltmektedir. Günümüzde yenilebilir enerji kaynakları, enerji verimliliği açısından istenilen düzeye ulaşmamasından dolayı tüketilen elektriğin yalnızca küçük bir kısmını karşılayabilmektedir.

Termoelektrik etkilere dayalı teknolojiler çevre dostu, hareketli parçaların olmayışı, uzun süre kullanılabilmesi, uygulanabilirliği ve düşük maliyetli olmalarından ötürü alternatif enerji kaynakları olarak umut vadetmektedir (Gayner 2016). Termoelektrik etkiler, ısı enerjisini elektriksel enerjiye çevirebilmek ve elektrik enerjisi ile ısıyı uzaklaştırmak ya da soğutma yapabilmek anlamına gelmektedir (Bux 2010, Bell 2008). Bu etkiler 19. Yüzyıldan itibaren bilinmekte olup endüstriyel uygulamaları 20. Yüzyılın ikinci yarısından itibaren başlanmış, makul bir verimle çalışan termoelektrik jeneratörler yapılmış ve termoelektrik soğutucular uygulanabilir olmuştur (Dresselhaus 2007). Günümüzde önemli uygulamalara sahip olan termoelektrik jeneratörler, ısıнын kaynağına bağlı olarak kategorize edilebilir. Uzay endüstrisinde özellikle güneş ışığının olmadığı ve sürekli enerji gereksinimin olduğu uzak mesafelerde termoelektrik jeneratörler düşük kütleli ve sürdürülebilir enerji kaynakları olarak öne çıkmıştır. Voyager I ve II uzay aracında ısı kaynağı, radyoaktif element kullanılarak (Plütonyum-238) sağlanmış ve radyoizotop güç sistemleri olarak adlandırılan termoelektrik jeneratörlerden bu uzay araçlarının enerji gereksinimi karşılanmaya devam etmektedir. Güneşten yayılan solar radyasyon, termoelektrik teknolojilerde kullanılan diğer bir ısı kaynağıdır. Kraemer tarafından geliştiren solar termoelektrik paneller 1 kW.m^{-2} solar radyasyon altında maksimum verimliliği %4.6 olarak rapor edilmiştir (Date 2014). Fotovoltaik panellere entegre edilen hibrit sistemlerde ise bu verimlilik tek başına fotovoltaik panellerden oluşan sistemlere göre %14 daha fazla olarak rapor edilmiştir (Li 2010). Termoelektrik teknolojilerin en çok çalışıldığı, çevreye salınan atık ısıyı (otomobil, fabrika, gemi, uçak vb.) elektriksel enerjiye çeviren sistemlerdir. Dünya

genelinde atık ısı miktarı, tüketilen enerjinin yaklaşık yüzde %80'ine karşılık gelmekte ve endüstrinin %44'ü, ticari ve konutların %36'sı, ulaşımın ise %20'si atık ısıyı karşılamaktadır (Fontaras 2017). Bu bağlamda, ticarileşmiş pek çok termoelektrik enerji çevirim sistemleri (örn. Tennecco, Gentherm ve BMW yakıt verimini %5 arttıran termoelektrik çevirim sistemlerini kullanmaktadır) ve prototipleri (örn. Ecomarine projesi ile 20.3 kW'lık enerji üretiminin atık ısıdan elde edileceği gemi teknolojisinde gösterilmiştir) geliştirilmiştir (Crane 2013, Bell 2011, Ranalli 2013, Loupis 2013). Günümüzde ise, sıkıştırma tabanlı soğutuculara alternatif olarak termoelektrik etkilere bağlı olarak çalışan Peltier soğutucular aktif olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda ise mikro termoelektrik modüller, kalp pili gibi vücuda yerleştirilebilen biyomedikal uygulamalarda, giyilebilir elektronikte ve özellikle kablosuz sensör ağları (WSN) gibi otonom sistemlerde sürdürülebilir enerji kaynağı olarak umut vadetmektedir (Haras vd. 2018). Sensör nodları ve nesnelerin interneti (IoT) teknolojilerinde enerji ihtiyacı konvansiyonel bataryalar tarafından sağlanmakta ve ekstra bakım masrafları, şarj edilme sıklıkları veya yenilenmeleri nedeniyle uzun vadede mikro-termoelektrik jeneratörlere yerlerini bırakmaları öngörülmektedir (Narducci 2019).

Kaybolan ısı enerjisinin %63'ü sıcaklığın 100 °C altında gerçekleştiği düşünüldüğünde ve termoelektrik teknolojinin 2021 yılında 406 milyon USD market payından 2026 yılında 635 milyon USD civarlarına <80 °C altındaki uygulamalar için çıkacağı beklendiği dikkate alındığında, düşük sıcaklıkta yüksek termoelektrik özellik gösteren malzemeler önem kazanmaktadır (Forman vd. 2016).

Termoelektrik enerji dönüşümünün temelinde malzeme üzerine uygulanan sıcaklık farkının elektrik enerjisine dönüşümü vardır. Seebeck etkisi olarak bilinen bu etki genel olarak, bir iletken (ya da yarı iletken) malzemenin iki ucu farklı sıcaklıklarda maruz bırakıldığında, yük taşıyıcıları yani elektronlar (yarı iletkenler için elektronlar ya da deşikler) sıcak taraftan soğuk tarafa doğru hareket eder ve böylece malzemedeki bir elektrik akımı oluşur. Bu malzemenin iki ucu birleştirilmez ise yani açık devre yapılırsa iki ucu arasında bir elektrik potansiyel farkı oluşur. Termoelektrik jeneratörler bu prensibe göre çalışmakta, n- ve p- tipi yarıiletken malzemelerin metalik kontaklar ile birleştirilmesi ile enerji hasatlaması yapmaktadır. Çok bilinen termoelektrik malzemeler n- ve p- tipi olarak

sırası ile Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 olarak bilinmektedir. Termoelektrik modüllerde kullanılan bu malzemelerde Te atomunun platinyum gibi nadir bulunmasından ötürü dezavantajlı konumda yer almaktadır. Ayrıca, geleneksel mekanik enerji dönüşüm sistemleri için rekabet edebilir duruma gelmesi için termoelektrik performanslarının geliştirilmesi gerekmektedir (Cicek vd. 2020). Kullanılan malzeme miktarının az olması nedeni ile ince film yapılar önem kazanmakta kompakt dizayn ve entegre çip seviyesinde uygulamalarda kullanılabilme kolaylığından ötürü öne çıkmaktadır.

Termoelektrik malzemeler uygulama sıcaklığına bağlı olarak seçilmektedir. Uygulamalar için önemli olan sıcaklık değerinde en yüksek termoelektrik performans sergileyen malzeme seçilmektedir. Skuterud, kalkojenitler, yarı-heusler alaşımları, polimer tabanlı filmler, SnSe ve $\text{PbTe}(\text{Se},\text{S})$ termoelektrikte bilinen malzemelerdir. SnSe ince filmleri 0.322 mW/mK^2 güç faktörüne 550 K'de sahip olmakta, yarı-heusler alaşımlarına örnek olarak $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ ($x=0-1$) alaşımının 800 K'de güç faktörü $4-5 \text{ mW/mK}^2$ olarak raporlanmıştır (Yang vd. 2018, Zhong vd. 2020)). PbS , PbSe , PbTe malzemeleri için ise oda sıcaklığında güç faktörü sırası ile 0.012 , 0.014 , 0.016 mW/mK^2 olarak raporlanmıştır (Pei vd. 2012). n-tipi ($\text{CoSb}_{2.75}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{0.20}$) ve p-tipi ($\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Fe}_{3.25}\text{Co}_{0.75}\text{Sb}_{12}$) skuterud yapıların güç faktörü sırası ile 1.92 ve 1.33 mW/mK^2 olarak 673 ve 823 K'de raporlanmıştır (Gonjal vd. 2018). Kalkojenit ($\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CuOS}$) ve polimer malzemelerin (PEDOS:PSS) güç faktörü sırası ile 0.004 ve 0.203 mW/mK^2 olarak bilinmektedir (Zhang vd. 2020, Wang vd. 2018). BiSbTe tabanlı termoelektrik malzemeler ise oda sıcaklığı yakınlarında termoelektrik uygulamalar için öne çıkmaktadır. Özellikle nesnelerin interneti (IoTs) teknolojilerinde sürdürülebilir enerji dostu sistemler olarak termoelektrik ince film yapıları düşük boyutları nedeniyle önem arz etmektedir (Petsagkourakis vd 2018, Tarancon vd. 2019, Nandihalli vd. 2020, Narducci 2019).

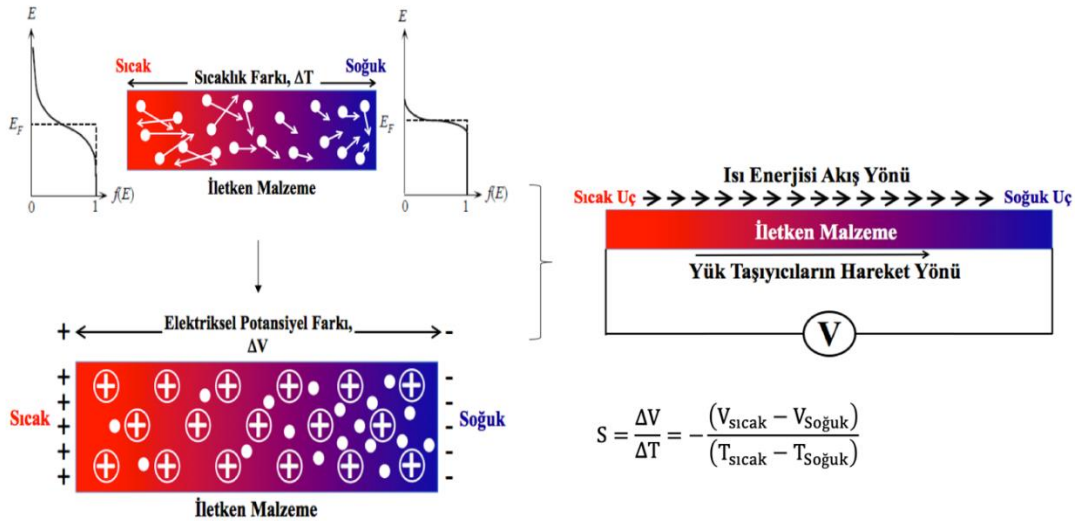
BiSbTe sistemi üzerine olan çalışmalar termoelektrik özelliklerin kompozisyona ve büyütme yöntemlerine bağlı olarak değişebildiğini göstermiştir. $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ için farklı Bi/Sb oranında en yüksek güç faktörü 3 mW/mK^2 olarak 500 K'de raporlanmıştır (Murmu vd. 2019). Farklı katkılama elementleri ile termoelektrik özellikler incelenmiş ve NiCu , Cu , Cd , Ag ile hole konsantrasyonunun artmasının termoelektrik özellikleri arttırdığı raporlanmıştır (Lee vd. 2010, Vera-Marun vd. 2016, Wei vd. 2017, Hao vd. 2016). İnce

film formunda termal buharlaştırma yöntemi ile Bi_2Te_3 ince filmleri büyütülmüş ve maksimum güç faktörü 1.35 mW/mK^2 olarak verilmiştir (Ahmed vd. 2021). Endüstriyel olarak, büyütme hızının yüksek olması, yüksek safsızlıkta filmlerin büyütmesine izin vermesi, kolay üretim yapılmasına olanak sağlaması açısından magnetron sıçratma yöntemi lazer depolama, moleküler demet epitaksi gibi yöntemlerin önüne geçmekte ve magnetron sıçratma yöntemi ile büyütülen p-tipi $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ filmlerinin maksimum güç faktörü 2.53 ve 2.4 mW/mK^2 olarak raporlanmıştır (Lee vd. 2012, Jeon vd. 2011). Depolama sıcaklığının tane boyutlarına, kristal yönelimine etkisi bilinmekte ve büyütme koşulları ile termoelektrik özellikler geliştirilebilmektedir. Büyütme koşullarına ek olarak yarıiletken teknolojisinde ince filmler yüksek yapışıcılık için tohum tabakası üzerine büyütülmektedir. Tohum tabakası yalnızca yapışıcılığa etki yapmamakta, ince filmlerin elektronik ve yapısal özelliklerini de değiştirebilmektedir. SbTe ince filmleri Cr tabakası üzerine büyütülmüş ve yapışıcılığının 4 kat artmasına ek olarak güç faktörü 0.0187 mW/mK^2 olarak elde edilmiştir (Sasaki vd. 2016).

Bu tez çalışması kapsamında p-tipi $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ ince filmler endüstriyel olarak uygun olan magnetron sıçratma yöntemi ile farklı kalınlıklarda büyütülmüş, basınç ve güç gibi büyütülme koşullarına etki eden parametreler incelenmiştir. Tohum tabakası olarak Cr üzerine optimize edilen büyütme parametreleri ile farklı kalınlıklarda filmler büyütülmüş ve tohum tabakasının termoelektrik özelliklere olan etkisi boyuta bağlı olarak incelenmiştir. Daha düşük boyutlara inmek için 2-boyutlu katmanlı yapılarda kristallenen BiSbTe_3 yapılarda tek katmandan başlayarak farklı katman kalınlıklarının termoelektrik özelliklere olan etkisi yoğunluk fonksiyonu teorisi ve Boltzman taşıyım denklemleri ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara bağlı olarak Cr tabakasının termoelektrik özellikleri geliştirildiği ve optimize büyütme parametrelerinde elde edilen filmlerde termoelektrik özelliklerinin 150 nm kalınlık değerinde maksimum değere 91.5 mW/mK^2 ulaştığı ölçülmüştür. Tek katmanlı yapılara doğru gidildiğinde termoelektrik etkinin değişimi hesaplanmış, böylece $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ yapıların sistematik olarak boyuta bağlı termoelektrik özellikleri incelenmiştir.

1.1 Termoelektrik Etki

1821’de Thomas Seebeck tarafından keşfedilen Seebeck etkisi termoelektrik enerji dönüşümü için öncü rol oynamış ve keşfedilmesi iki farklı metali kapalı bir devrede tek bir noktadan ısıtılması ile birlikte iğnede meydana gelen değişim ile olmuştur. Başlarda termo-manyetik etki olarak adlandırılırsa da iğnenin hareketinin kapalı devrede meydana gelen akım değişimine karşılık indüklenen manyetik alandan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Seebeck etkisi olarak adlandırılan bu durum ise sıcaklık gradyenti altında oluşan potansiyel fark olarak tanımlanmıştır. Çalışma mekanizması ise iletken malzemeye sıcaklık uygulandığında elektronların ısı enerjiden dolayı artan kinetik enerjisi dolayısı ile soğuk olan bölgeye doğru difüzyonuna dayanmaktadır. Böylece sıcak bölgeden soğuk bölgeye hareket eden elektronlar arkalarında pozitif yükler bırakmakta ve sıcak bölgede elektron birikmesi meydana gelmektedir. Hareket ise soğuk bölgedeki elektronlar ile sıcak bölgedeki pozitif yükler denge durumuna gelene kadar yani aralarında oluşan elektrik alan hareketi engelleyene kadar devam eder. Soğuk ve sıcak uçtaki indüklenen potansiyel farkının aralarındaki sıcaklık farkına oranı ise Seebeck katsayısını vermektedir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Seebeck etkisinin şematik gösterimi

Genelde metallerin Seebeck katsayısı değer olarak 1 – 10 $\mu\text{V/K}$ ve yarıiletkenlerin ise 100- 1000 $\mu\text{V/K}$ olarak değişmektedir. Seebeck katsayısı tanım olarak soğuk bölgenin sıcak bölgeye göre oluşturduğu potansiyel fark olduğu için, eğer elektronlar sıcak bölgeden soğuk bölgeye difüz eder ise sıcak bölgenin potansiyeli soğuk bölgeye göre negatif değerde olmakta ve böylece metaller için Seebeck katsayısı negatif olarak verilmektedir. Yarıiletkenlerde ise durum yarıiletken tipine bağlı olarak değişmekte ve p-tipi yarıiletkende taşıyıcıların deşik (hole) olması nedeni ile sıcak bölgeden soğuk bölgeye difüzyon gerçekleşeceği için Seebeck katsayısı pozitif, n-tipi yarıiletkenlerde majör taşıyıcıların metallerdeki gibi olmasından ötürü negatif Seebeck katsayısına sahiptir. Böylece, p- ve n-tipi yarıiletken malzemeler ısıçift (termokupl) ya da termoelektrik aygıt olarak kullanılır ise birleşim yerlerinde p-tipi malzemenin pozitif Seebeck katsayısı ve n-tipi malzemenin negatif Seebeck katsayısına sahip olmasından ötürü, aynı sıcaklık farkı altında ve sıcaklık gradyanının yönüne bağlı olarak pozitif veya negatif gerilim oluşmasına yol açmaktadır.

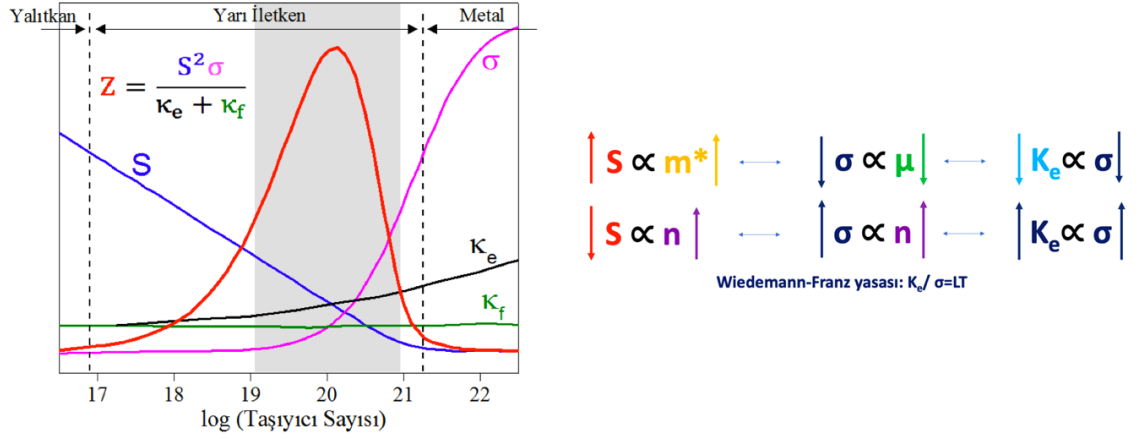
1.2 Termoelektrik Etkiyi Geliştirmede Karşılaşılan Zorluklar

Termoelektrik malzemelerin verimliliği, boyutsuz bir performans göstergesi olan ZT (figure of merit) ile ilişkilidir.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_f} T$$

(1.1)

Burada, S Seebeck katsayısını, σ elektriksel iletkenliği, sırası ile κ_e ve κ_f elektriksel ve hücre ısısal iletkenliğini vermektedir. T ise termoelektrik aygıtın çalışma sıcaklığını belirtmektedir. Denklem 1’de görüldüğü üzere, ZT yi arttırmak için elektriksel iletkenliğin ve Seebeck katsayısının değerinin artması ve ısısal iletkenliklerin azalması gerekmektedir. Ancak, bu parametrelerin birbirlerine bağımlılığından dolayı ZT’yi arttırmak oldukça zordur.



Şekil 1.2 ZT'yi oluşturan parametrelerin birbirlerine bağımlılığı

Seebeck katsayısının büyük olması için tek tip taşıyıcının olması gerekmektedir. Karışık taşıyıcıların olduğu n- ve p-tipi iletimi dikkate alındığında iki yük taşıyıcısının soğuk uca doğru gitmesinden dolayı toplam gerilim sıfır olmakta ve Seebeck etkisini elimine etmektedir. Düşük yük taşıyıcısına sahip yalıtkan ve yarıiletkenler büyük Seebeck katsayısına sahiptir. Seebeck katsayısı; dejenere yarıiletken ve metaller için tek parabolik band modelinde ve saçılmaların enerji kazanımı dikkate alınmadığında Denklem 1.2 ile verilebilir (Snyder 2008).

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh} m_d^* T \quad (1.2)$$

Burada k_B Boltzmann sabiti, h Planck sabitini ve m^* etkin kütle vermektedir. Etkin kütle elektriksel iletkenlik ile aşağıdaki bağıntı dolayısı ile bağımlıdır;

$$\sigma = ne\mu \quad (1.3)$$

Metaller büyük taşıyıcı konsantrasyona sahip olduğundan elektriksel iletkenlikleri yüksek, ancak Seebeck ile ters bağımlı olmasından dolayı Seebeck katsayısı düşüktür. Yüksek güç faktörü genelde cm^{-3} başına düşen 10^{19} ve 10^{21} kariyer konsantrasyonlarında elde edilmekte bu ise metal ile yarıiletkenler arasındaki bölgeye, ağır katkılanmış yarıiletkenlere denk gelmektedir.

Taşıyıcıların sahip olduğu etkin kütle ile Seebeck katsayısı artabilmektedir. Ancak mobilite ile ters orantılı olmasından ötürü, büyük etkin kütleyle sahip taşıyıcılar düşük

elektriksel iletkenliğe neden olmaktadır. Denklem 1.2 ile verilen eşitlik durum yoğunluğu etkin kütlesi olarak Mott denkleminde tanımlanmakta ve bu ise Fermi yüzeyinde keskin dar bantlarda maksimum olmaktadır. Ağır taşıyıcıların daha yavaş hareket etmesi de etkin kütleyi arttıracığından ve mobilitayı azaltacağından dolayı düşük elektriksel iletkenliğe yol açmaktadır. Yüksek mobilita ve düşük etkin kütle genellikle elektronegatiflik farkları küçük olan elementlerden yapılmış malzemelerde bulunurken, dar bantlara sahip malzemelerde yüksek etkin kütle ve düşük mobilita bulunur. Etkin kütle ve mobilita arasındaki tam ilişki malzemenin elektronik yapısına, saçılma mekanizmalarına ve anizotropiye bağlıdır (Rowe 1995).

1.3 Termoelektrik Malzeme Seçimi

Termoelektrik malzemelerin yüksek verimliliği için ZT denklemindeki parametrelerin optimize edilmesi gerekmektedir. Parametrelerin birbirlerine bağımlılığı sebebi ile iyi termoelektrik malzemeler dar-bant aralıklı yarıiletkenlerden seçilmektedir. Bunun nedeni olarak geniş-bant aralıklı yarıiletken malzemelerin yüksek katkılama yapılmasındaki zorluklar ve küçük kütleli elementlerden oluşması nedeni ile ısısal iletkenliklerinin yüksek olması verilebilir. Metal ya da yarı-metallerde ise kariyer yoğunluklarının (bazen bipolar kariyerler) fazla olması nedeni ile yüksek elektriksel iletkenlik sağlayabilmektedir. Ancak, Fermi enerjisi yakınındaki durum yoğunluklarında yayvan değişmesi nedeni ile düşük Seebeck katsayısına sahip olmaktadır. Böylece, dar-aralıklı yarıiletken malzemeler ve bunları oluşturan ağır elementler nedeni ile termoelektrik malzemeler olarak seçilmektedir.

1.4 Termoelektrik Malzemelerin Geliştirilmesi

1.4.1 Katkılama ve alaşımlama

Katkılama isteyerek malzeme içerisine safsızlık atomu eklenmesidir. Elementel yarıiletken olan silikon için katkılama (doplama) bir silikon atomunun minimum enerji konfigürasyonunda başka bir atom ile kristal yapıda yer değiştirmesidir. Örnek olarak,

Grup V elementlerinden olan fosfor, silikon ile yer deşiştirdiğinde valans elektronları farkından dolayı malzemeye bir elektron kazandırabilmektedir. Benzer şekilde ise Grup III elementleri katkılanması ile bir boşluk oluşturulabilmektedir. Katkılama ile termoelektrik malzemelerin kariyer konsantrasyonları ve dolayısı ile gúc faktörleri optimize edilebilmektedir. Bi_2Te_3 malzemesinde safsızlık katkılanması olarak metal halide katkılanmakta, örnek olarak %1 CuI katkısı ile ZT değeri 0.4’den 0.7’ye oda sıcaklığında çıkabilmektedir (Scherrer vd. 2006).

Termoelektrik malzemelerde nispeten kontrolü olarak gerçekleştirilebilen dışsal katkılamaların dışında, içsel katkılama olarak bilinen boşluk ve antisite kusurları önemli yer tutmaktadır. Boşluk kusurları minimum enerji konfigürasyonunda kristallenen yapının içerisindeki bir atomun olması gereken hücre noktasında yer almaması ve orda boşluk oluşması, antisite kusurları ise yine atomun oturması gereken hücre noktası yerine diğer hücre noktasında yer alması olarak tanımlanabilir. Antisite kusurlara örnek olarak Bi_2Te_3 malzemelerinde gözlenen Bi atomunun Te atom konumuna yerleşmesi verilebilir. Bi_2Te_3 trigonal kristal yapıya sahip olup (R-3m uzay grubu), atomik katmanlar ise $\text{Te}^{(1)}\text{-Bi-Te}^{(2)}\text{-Bi-Te}^{(1)}$ olarak c- ekseninde düzenlenmiştir. Te atomu $\text{Te}^{(2)}\text{-Bi}$ katmanında kovalent ve iyonik bağlanmakta, $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ atomları arasındaki bağ ise zayıf Van der Waals kuvveti tarafından oluşmaktadır. Nokta kusurların kontrolü daha zor olabilmekte, malzeme üretiminde karşılaşılan kompozisyon, mekanik ve sıcaklık gibi etkilere bağlı olarak değişebilmektedir (Zhu vd. 2016). Örnek olarak Bi_2Te_3 termoelektrik malzemelerin üretimi sırasında değişkenlik gösteren Te miktarına bağlı olarak, iletkenliğin Te miktarı eksikliğinde p-tipine kayması (Te oranının %62.8’den az olması) ve aşır Te miktarında ise n-tipi iletkenlik göstermesi verilebilir (Satterthwaite vd. 1957). Bu durumun, Te eksik olduğunda negatif yüklü Bi_{Te} antisite kusurları tarafından, Te zengin olduğunda ise pozitif yüklü Te_{Bi} tarafından oluşturulduğu öne sürölmüştür (Miller vd. 1965).

Termoelektrik malzemelerde katkılama üretim prosesi sırasında uygulanan sıcaklık ve/veya üretim sonrasında uygulanan ısıl işlem sıcaklığı ile kontrol edilebilmektedir. Proses sıcaklığının arttırılması kusurların azalmasına yol açabilmekte, örnek olarak proses sıcaklığı ile kusurlardan kaynaklı majör kariyer taşıyıcıları oluşturabilmekte, ısıl

işlem prosesi ile birlikte majör kariyer taşıyıcıları iyileşmekte ve malzemenin kariyer konsantrasyonu azaltılabilmektedir (Kulsi vd. 2019).

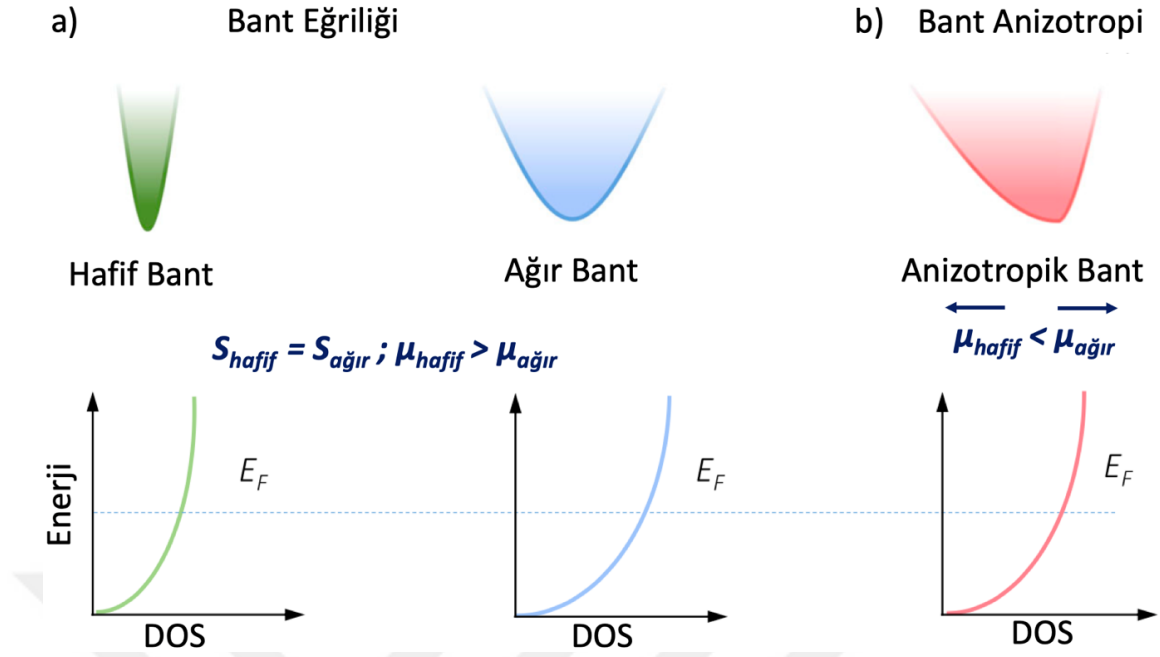
Alaşımlama ise iki veya daha fazla element ya da alaşımın yeni malzemeye katkılanması olarak tanımlanabilir. Dışsal katkılama ile benzerlik gösteren alaşımlama, örnek olarak Bi_2Te_3 malzemesine katkılanan Sb ile oluşturulmuş üçlü alaşım olan BiSbTe verilebilir. Alaşımlama ve katkılama arasındaki ana fark eklenen malzemenin miktarı olmakta, katkılama tipik olarak yüzdece alaşımlamadan daha az olmaktadır. (ppm veya % biriminde). Alaşımlama ile birlikte kariyer konsantrasyonu değişebilmekte ve güç faktörü optimizasyonunda yeni saçılma merkezleri oluşturabilmesinden ötürü daha etkili olduğu bilinmektedir. Alaşımlama ile saçılma merkezlerinin artırılmasına ek olarak malzemenin kütlesinde ve bağlanma türünde de değişiklikler gözlenebilmektedir (Zhu vd. 2016).

1.4.2 Bant mühendisliği

Sabit taşıyıcı konsantrasyonu altında, bant mühendisliği yolu ile termoelektrik performansı optimize etmek mümkündür. Denklem 1.2’de verilen Seebeck katsayısı sadece kariyer konsantrasyonunun bir fonksiyonu değildir. Durum yoğunluğu (DOS) etkin kütlesi ile orantılı olarak değişmekte, DOS etkin kütlesinin artması ile Seebeck katsayısıda artış göstermektedir. DOS etkin kütle $m^* = Nv^{2/3} m_b^*$ ile verilmekte, burada Nv bant vadi dejenerasyonu (“valley degeneracy”) ifade etmekte ve m_b^* ise band etkin kütlesini vermektedir (Pei 2011, Yang 2018). Nv ve m_b^* ‘nin artması ile DOS etkin kütlede artacağından Seebeck katsayısını optimize etmede önemli rol oynamaktadır. Diğer taraftan, Nv ’yi modifiye etmeden elektronik band yapıların düzleştirilerek (“flattening”) m_b^* ‘de meydana getirilecek artış mobilitede azalmaya neden olmaktadır. Durum yoğunluğu dağılımına ek olarak, elektronik bantlardaki bükülme m_b^* ile ters orantılı olarak değiştiğinden dolayı μ ‘yü optimize etmekte kullanılmaktadır. Şekil 1.3 a’da verildiği gibi hafif bantlar daha yüksek mobiliteye, ağır bantlar ile daha düşük mobiliteye sahiptir. Durum yoğunluklarında değişim bantların eğriliğinden bağımsız olduğundan Seebeck katsayısında değişim olmadan güç faktörünü optimize etmede bant eğriliği etkili bir yöntemdir (Fu vd. 2015). Elektronik bantların farklı yönlerde

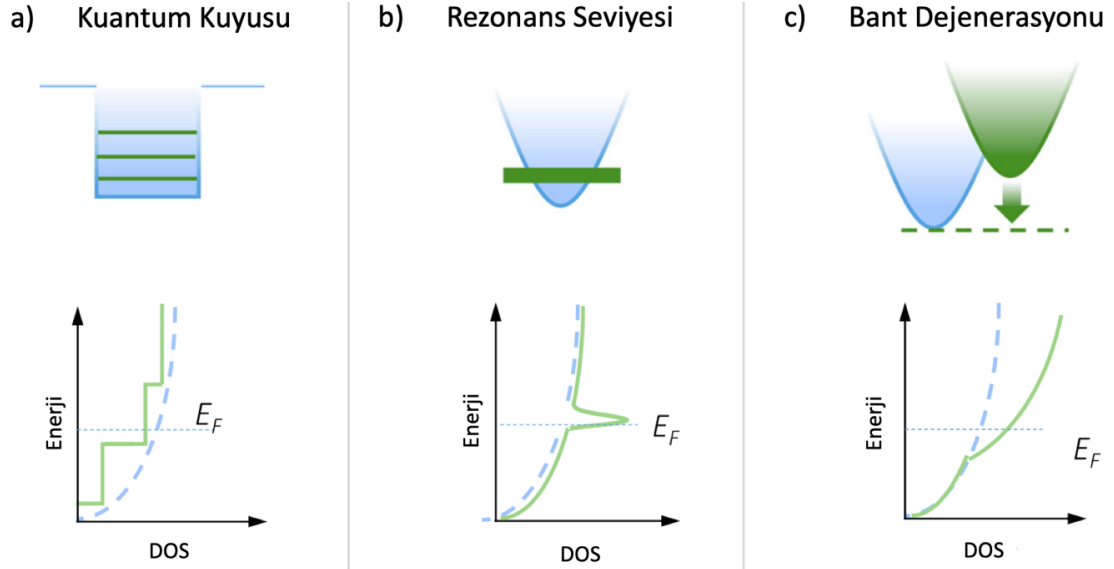
anizotropik özellik göstermesi ile bant etkin kütlesi ve buna bağlı olarak mobilite, bant yönelimine bağlı olarak Şekil 1.3 b'de verildiği gibi değişiklik göstermektedir. Burada, anizotropik yönelime sahip bant, farklı yönlerde dağılımı farklı olmasından ötürü, keskin dağılıma sahip olduğunda μ değeri daha yüksek olmaktadır (Bilc vd. 2015, Parker vd. 2013). Düşük boyutlu malzemeler ve tek kristal yapılar için bant anizotropisi, kristal yönelimi ile benzer davranış gösterebilir. Anizotropik tek kristal ya da 2-boyutlu malzemeler için kristal yönelimine bağlı olarak mobilite değişmektedir. Polikristal yapıda olan termoelektrik malzemeler için ise tane boyutlarının rastgele dağılmasından ötürü yönelime bağlı mobiliteden bahsedilememekte ve istatistiksel olarak taşıyım özelliklerinin ortalaması anlamlı olmaktadır. Yönelime bağlı mobilite elde etmek için ise tane boyutlarının belirli yönde büyütülmesi sağlanmalıdır. SnSe tek kristal yapılar için μ yaklaşık $250 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak 300K sıcaklıkta ortorombik birim hücrenin b- ekseninde raporlanmış (Zhao vd. 2014), ve bu değer SnSe polikristal yapısından aynı kariyer konsantrasyonu altında yaklaşık 5 kat büyük olmaktadır (Chen vd. 2014).

Deformasyon potansiyel teorisine göre taşıyıcıların, polar olmayan fononlar (akustik veya optik) tarafından yüksek sıcaklıkta dominant saçılma merkezi olarak davranmasından dolayı mobilite ile $\mu \propto 1/m_b^{5/2}$ bağıntısı vardır (Pei 2011, Yang 2018). Drude modeline göre, sabit kariyer konsantrasyonu altında bant etkin kütlesi, elektriksel iletkenlik ile ters orantılı olarak değişmekte, bant etkin kütesinin artması ile elektriksel iletkenlik azalmaktadır. Böylece, yüksek Seebeck katsayısı elde edilebilmesine karşın güç faktöründe dramatik değişiklikler elde edilememesi, bant etkin kütleyi sıcaklık ya da doplama ile optimize ederek yüksek termoelektrik özellik elde etmeyi zorlaştırmaktadır (Zhu 2017).



Şekil 1.3 Bant yapılarının Seebeck ve mobiliteye olan etkisi. Fermi seviyesinin eşit olduğu varsayılmıştır. a) Farklı eğriliğe sahip bant yapıları b) Anizotropik bant yapısı (Li vd. 2021)

Termoelektrik malzemelerde bant mühendisliğinin temel amaçlarından biri Fermi seviyesi yakınlardaki durum yoğunluğunu arttıtararak Seebeck katsayısında iyileştirme yapmaktır. Şekil 1.4'te çeşitli bant mühendisliği yaklaşımları verilmiştir. Elektronların iki boyutta sınırlandırılması ile bazı enerji seviyelerindeki durum yoğunluklarındaki ani değişimin termoelektrik özellikleri arttıracığı Hicks ve Dresselhaus tarafından teorik olarak öne sürülmüş (Dresselhaus vd. 2007, Hicks vd. 1993) ve Nb:SrTiO₃/SrTiO₃ ve TiO₂/SrTiO₃ süper yapılarda Seebeck katsayısı bulk yapılara nazaran 5 kat büyük elde edilmiştir (Zhang vd. 2018, Ohta vd 2007). Düşük boyutlara inme ile termoelektrik özelliklerin geliştirilmesi, kuantum kuyu süperhücre yapıları, nanotel, nanoyapılar üzerine araştırmaları yoğunlaştırmıştır. Ancak, büyük ölçekli sentezlemede düşük boyutlu sistemler için varolan zorluklardan dolayı bant mühendisliği strateji temelde rezonans seviyesi ve bant dejenerasyonu olmak üzere nanoyapılandırılmış külçe ve çok katmanlı yapılarda güç faktörünü optimize etmekte uygulanmaya başlanmıştır (Hicks vd. 1993, Heremans vd. 2002).



Şekil 1.4 Farklı bant mühendisliği stratejilerinin bant yapıları ve durum yoğunlukları için şematik gösterimi a) Kuantum kuyusu b) Rezonans seviyesi c) Bant dejenerasyonu (Li vd. 2021)

Bazı yüksek simetrlili termoelektrik malzemeler vadi dejenerasyonuna, Brillouin bölgesindeki gama noktasındaki bant ekstremlerinin değişimi ile kendiliğinden sahip olabilir. Alaşımlama metoduna benzer şekilde enerji bant pozisyonları ayarlanabilir ve hafif ile ağır bant enerjileri arasındaki fark azaltılabilir. Bu etki bant çakışması olarak adlandırılıp band vadi dejenerasyonunu arttırmaktadır (Çiçek vd. 2021).

Yukarıda verilen metotlara ek olarak, rezonans enerji seviyesinin eklenmesi Seebeck katsayısını arttırdığı raporlanmıştır (Hong 2018, Heremans 2012). Rezonans seviyesi, safsızlık seviyesi gibi genellikle doplama ile indüklenir. Safsızlık seviyesi yaygın olarak yarıiletken malzemenin bant aralığı bölgesine yerleşmesine karışık rezonans seviyesi iletken veya valans banta katkılamanın cinsine göre yerleşebilir. Böylece, DOS etkin kütlelerinde artış gösterebilir (Heremans 2008, Zhang 2012, Zhang 2013).

1.4.3 Enerji filtreleme

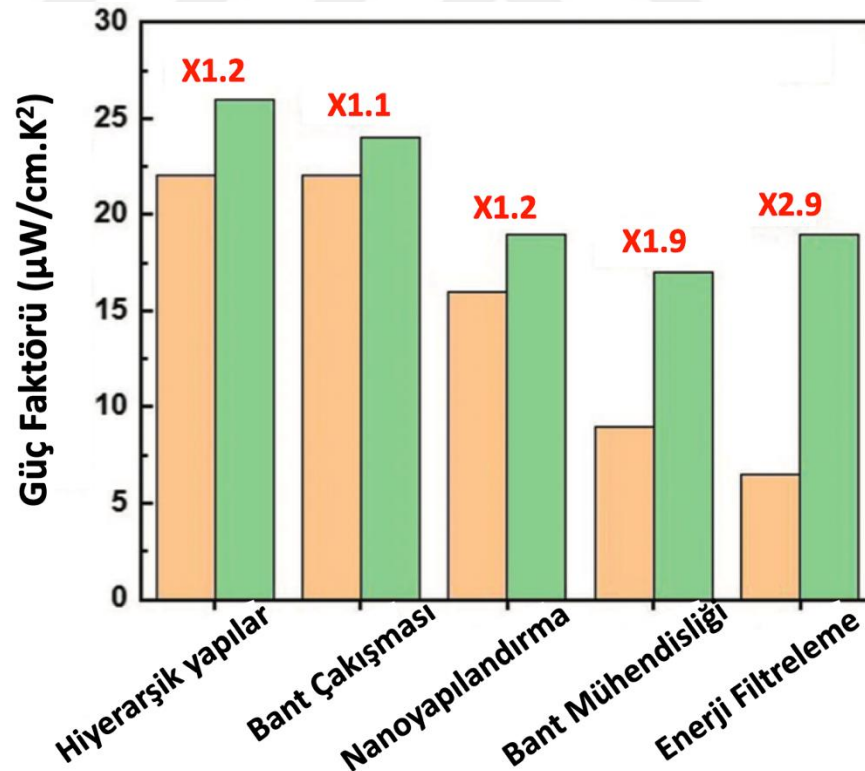
Yeni malzeme geliştirmek ve var olan malzemelerin termoelektrik özelliklerinin geliştirilmesi termoelektrik araştırma alanının temelini oluşturmaktadır. Bunlar içerisinde çok fazlı malzemeler, elektronik taşınım özelliklerinin yüzey üzerinde fonon saçılması ile

değiştirilmesine olanak vermektedir (Zhou 2017, Gayner 2016). Bulk alaşımlar içerisindeki heteroyapılar, nanokompozite malzemeler, nanokatılamanın malzeme içerisindeki dağılımı literatürde incelenmiştir. Genel olarak metal-yarıiletken kontak noktalarındaki enerji bantlarında meydana gelen bükülme, arayüzey potansiyelinin pozitif olması ile Schottky kontak ve negatif olması ile Ohmik kontak oluşturmaktadır (Faleev 2008, Makongo 2011). Bu bükülme ile Seebeck katsayısında dramatik değişiklikler beklenmemekte ancak elektronların mobilitelerini etkilemesi beklenmektedir. Süperyapılara gidildiğinde ara yüzeyde meydana gelen fonon saçılmaları kariyer iletimini etkileyebilmektedir. Böylece, metal-yarıiletken çok katlı yapılarda ara yüzeyde birbirlerine yakın iş fonksiyonuna sahip metal ve yarıiletken malzemeler birleştirilir ise sonuçta oluşan tünel bariyeri, düşük enerjili elektronların iletimi filtreleyerek, yüksek enerjili elektronların geçişine izin verebilir. Böylece, Seebeck katsayısında artış beklenmekte nedeni ise Fermi düzeyi yakınlarındaki ortalama elektron enerjisinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Enerji filtreleme etkisi olarak adlandırılan bu durum yarıiletken içerisine metal katkılanması ile gözlenmiştir (Zide 2006, Zhou 2017).

Enerji filtreleme etkisi teorik olarak termoelektrik özellikleri arttırdığı öngörülmekte ancak deneysel sonuçlar enerji filtreleme etkisinin her malzeme üzerinde aynı şekilde ortaya çıkmadığını ve belirli malzeme özelliklerinin kombinasyonunun önemli olduğunu göstermektedir. Temel çalışmalar, nano yapıların karakteristik boyutunun elektronların ortalama serbest yoluna benzer olduğunda Seebeck katsayısının artırılmasının mümkün olduğunu öne sürmektedir (Liu vd. 2018). Parabolik bant yapısı gösteren Si için sabit bir elektron serbest yolu mümkün olsa da karmaşık yapıya sahip diğer malzemeler için geniş bir elektron serbest yol spektrumu bulunmaktadır. Aynı bağlamda, taşıyıcı yüklerin enerji filtreleme etkisini maksimize etmek için potansiyel engeller arasındaki boşluk, taşıyıcıların ortalama serbest yolundan daha küçük olmalıdır. Böylece, homojen tane boyutuna sahip nano yapılar ve ayrılmış ikincil fazlara sahip malzemeler tercih edilmektedir. Benzer tartışma ince film yapıları içinde geçerli olup, çok katmanlı yapılarda oldukça ince bariyer ve bariyer yüksekliklerinin rastgele dağılması güç faktörünü azaltmakta, ancak kalın bariyer ve bariyer aralıklarındaki genişliklerin rastgele dağılması ise elektron filtreleme etkisi ile güç faktörünü arttırabilmektedir (Thesberg vd. 2015). Çok katmanlı yapıların ara yüzeylerinde gerçekleşen bant bükülmelerini azaltmak

için birbirlerine yakın iş fonksiyonuna sahip metaller seçilmekte ve böylece bant bükülmelerinin mobiliteye olan etkisi azaltılmaktadır (Narducci vd. 2017).

Termoelektrik özelliklerin artırılması için çeşitli yöntemlerin karşılaştırılması Şekil 1.5 'de verilmiştir. Hiyerarşik yapılar, taşıyıcıların saçılmasının malzemelerin tane boyutları ile ilişkisini incelemekte ve saf malzemelere nazaran güç faktörünü 1.2 kat arttırmaya izin vermektedir. Bant çakışması, nanoyapılandırma ve bant mühendisliği yaklaşımları ile güç faktörünü sırasıyla 1.1, 1.2, 1.9 kat arttırmak mümkün olmaktadır. Şekil 1.5 'de verilen yöntemler literatürde çalışılmış belirli malzemeleri dikkate alarak oluşturulmuştur. (Pei vd. 2011, Biswas vd. 2012, Zhou vd. 2008, Heremans vd. 2008, Liu vd.2013). Genellikle termoelektrik özellikleri geliştirmede tek bir yöntem dikkate alınmamakta birden fazla yöntemin bir sonucu olarak yüksek güç faktörü elde edilebilmektedir.



Şekil 1.5 Termoelektrik etkiyi arttırmak için kullanılan çeşitli yöntemlerin güç faktörü üzerine etkisinin karşılaştırılması (Gayner vd. 2020)

Turuncu çubuk ile gösterilen malzemelerin yöntemler uygulanmadan önceki ölçülen PF değerlerini ve yeşil çubuk ile gösterilen yöntemlerin PF üzerine etkisini artış katsayısını içerecek şekilde göstermektedir.

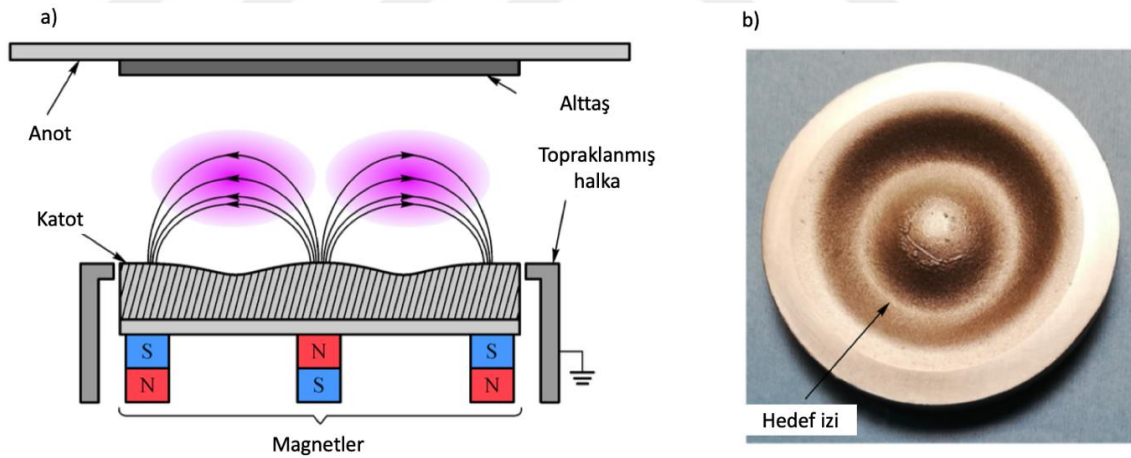
2. YÖNTEM

Çalışmanın bu kısmında deneysel olarak ince film üretim ve karakterizasyon yöntemleri ve termoelektrik özelliklerin hesaplanması için kullanılan metotlar tanıtılacaktır. İnce film üretim yöntemi olarak magnetron sıçratma yöntemi kullanılmıştır. İnce filmlerin termoelektrik özellikleri, elektriksel direnç ve Seebeck katsayısı ölçüm sistemi ile ölçülmüş ve yapısal ve yüzey karakterizasyonları sırası ile X-ışınları kırınım ve taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Termoelektrik özelliklerin hesaplanması için önce yapısal ve elektronik özellikler yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile hesaplanmış ve buradan alınan girdiler (inputlar) ile termoelektrik özellikler Boltzmann taşıyım teorisi ile hesaplanmıştır.

2.1 Magnetron Sıçratma Yöntemi ile İnce Filmlerin Büyütülmesi

Sıçratma yöntemi ince filmleri istenilen alttaş üzerinde büyütmek için kullanılan plazma destekli biriktirme yöntemini ifade etmektedir. Elektriksel olarak iyonize edilmiş plazma gazı kullanan fiziksel buharlaştırma metodu genel olarak fiziksel yöntemler ile hedef malzemesinden ayrıştırılan malzemelerin alttaş üzerinde yoğunlaştırılmasını ifade etmektedir. Sıçratma yönteminin en basit formu olan dc diyot saçtırma yöntemi yalnızca iletken hedef malzemelerin (metallerin) kaplama yapmasına olanak tanınmasından, düşük kaplama hızı, yüksek kırılma gerilimi ve yüksek çalışma gaz basıncı gibi özelliklerinden ötürü zaman içerisinde evrilmiş ve magnetron sıçratma yöntemi geliştirilmiştir. Bu teknolojiye, bir hedef kaynak ve kaplanması istenen alttaş genellikle argon soygaz içeren bir vakum odasına yerleştirilir. Hedef ve alttaş arasına uygulanan gerilim altında akkor deşarjı ("glow discharge") oluşturulur ve argon gazı iyonlaşır. Gerilim ise iletken hedef malzeme için doğrudan akım DC ile, iletken olmayan oksit ya da yalıtkan malzemeler için ise radyo frekansı RF ile sağlanabilmektedir (Rossnagel vd. 1990). Pozitif yüklü iyonlar, negatif yüklü hedef yüzeyine doğru hızlandırılır ve mekanik olarak momentum taşıyan yükler hedef malzemeye çarpıştırılır. Bu çarpışma sonucu yeterli enerjiye sahip olan hedef atomları yüzeyden serbest kalır ve vakum odası boyunca hareket ederek alttaşa çarpma ve depolama işlemi gerçekleştirir.

Magnetron saçırma yönteminde negatif yüklü hedefin arkasına kalıcı mıknatıslar yerleştirilmiştir ve Şekil 2.1 (a)'da gösterilmiştir. Manyetik ve elektrik alan elektronların yakalanması için gerekli olup hedef malzeme etrafında tuzaklanması için önemlidir. Böylece, iyonizasyon yalnızca katot hedef malzeme bölgesinde gerçekleştirilmiş olup, plazma yoğunluğu ise dc diyot saçırma yöntemine nazaran arttırılmıştır. Elektronların manyetik ve elektrik alan altında tuzaklanıp hedef bölgesi etrafında lokalleşmesi ile gaz iyonizasyonunun arttırılması sağlanmış, böylece plazma yoğunluğu ile plazmanın oluşumunun sağlandığı çalışma basıncı geniş bir aralığa yayılmıştır. Elektronlar Lorentz kuvvetleri nedeni ile helisel bir yörünge izlerken, iyonlar elektronlara nazaran daha yüksek kütleli olduklarından jiroskopik yarıçapı, hedefin ve odanın karakteristik boyutuyla karşılaştırıldığında büyüktür ve böylece iyonlar manyetik alana duyarlı değildir. Hedef malzemeden koparılan atomlar nedeni ile hedef malzeme üzerinde hedef izi ("racetrack") meydana gelmekte ve homojen bir manyetik alan altında gerçekleştirildiği takdirde Şekil 2.1 (b)'de gösterildiği gibi, bu iz merkezden eşit mesafeli ve daire şeklide olmaktadır (Sanzone vd. 2021).



Şekil 2.1 a) Planar magnetronun kesit gösterimi b) 2-inç boyutunda bir alüminyum hedef malzemesinin yüzeyinde magnetron saçırma prosesinden kaynaklı aşınma (Gudmundsson vd. 2020)

Manyetik alan sayesinde, argon atomları ile hapsolan elektronlar arasında daha fazla çarpışma gerçekleştirilir ve iyonlaşma miktarı artmaktadır. Sonuç olarak, daha düşük gerilim ve düşük basınç altında kaplama yapılması ile yüksek saflıkta filmlerin biriktirilmesine olanak sağlar. Plazmanın yerleşmesi ile hedefi etkileyen iyon

miktarının artması, yüksek kaplama hızı sağlamak ve aynı zamanda daha az elektronun alttaş üzerine çarpması ile anot tabakasının ısınmasını azaltmaktadır.

Magnetron saçtırma yöntemi ile ince film kaplama sürecinin, filmlerin yapısal, elektronik ve termoelektrik özelliklerinin üzerinde etkisi çok büyüktür. Başlıca önemli olan kaplama parametreleri; kaplama basıncı, saçtırma gücü, alttaş sıcaklığı, hedef ve alttaş arasındaki uzaklık verilebilir. İstenilen özellikte film üretimi için bu parametrelerin optimize edilmesi gerekmektedir.

Çizelge 2.1 Kaplama parametrelerinin ince film özelliklerine olan etkisi

Kaplama Parametresi	Etki
Gerilim / Güç	Kaplama hızı, film adhezyonu
Basınç & hedef alttaş uzaklığı	Plazma stabilizasyonu, film adhezyonu, kaplama hızı, safsızlık, kristal yapı
Sıcaklık	Film adhezyonu, stres, homojenlik, kristal yapı

Film kalitesini etkileyen parametreler çizelge 2.1'de kısaca özetlenmiştir. Gerilim & güç değerinin artması katoda çarpan iyonların enerjisini arttıracığından hedeften daha fazla atom kopartılmasına ve daha yüksek enerjili atomların alttaş üzerine yönlendirilmesine yol açar. Böylece kaplama hızı artar ve film adhezyonu artmış olur. Tipik olarak katot gerilimi 300-700 V arasında değişmekte ve buna bağlı olarak oluşan deşarj akımı 4-60 mA cm⁻² aralığında oluşmakta, güç yoğunluğu ise W cm⁻² biriminde verilmektedir (Parsons vd. 1991). Güç değerleri plazma ile alttaşın etkileşmesi için önemli olup iyonların hedefe çarpması ile oluşturduğu ısı nedeni ile sınırlıdır. Hedefe uygulanan gücün tamamının plazmaya aktarıldığı düşünülse bile sistemdeki topraklanmanın düzgün yapılmaması ve anotun vakum kazanı ile direnç bağlantısının düzgün olmamasından kaynaklı plazmaya kalkan görevi görmesi dolayısı ile düşük enerjili plazma enerjisi tarafından alttaş üzerinde film birikebilmektedir (Belkind vd. 1998). Güç ile kaplama hızı arasında doğru orantı bulunmakta ancak yüksek güç yüksek enerjili iyon olduğundan, iyonların mekanik olarak alttaşa çarpması nedeni ile ince filmlerde pürüzlülüğü arttırabilmekte ve yapısal kusur oluşturabilmektedir. Kaplama basıncı atomların ortalama serbest yolunu etkilediğinden, yüksek basınç altında 1 cm altında, düşük basınç altında ise

10-15 cm aralığında genelde verilmektedir (Gudmundsson vd. 2020). Böylece düşük basınç altında atomlar daha az saçılacağından kaplama hızı artmakta yüksek basınç altında ise atomlar plazma ortamı içerisinde ısısal etkiye ('thermalized') maruz kalmaktadır (Rossnagel vd. 2003). Isısal etki altındaki atomlar kristal yapı üzerinde önemli etkiye sahip olmakta ve düşük enerjili atomlar ince film üzerinde nanokristal yapılar ve/veya amorf yapılar oluşturabilmektedir. Alttaş sıcaklığı ile yüzeydeki atom enerjisinin artması sağlanabilmekte ve bu ise difüzyonu arttırabilmektedir. Sıcaklık optimizasyonu ile daha iyi adhezyona, düşük iç strese ve iyi homojenliğe ulaşılabilir. Sıcaklık parametresi alaşım formunda ince film kaplaması istenirken, malzemedeki her bir elementin ve ara fazların buharlaşma sıcaklığına dikkat edilerek seçilmelidir. Ayrıca, hedef malzemenin polikristal bir alaşım olduğu düşünülür ise kaplama hızı malzemenin içerisindeki kristal yönelimine bağlı olarak da değişebilmektedir.

Termoelektrik ince filmler Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü Manyetik Malzemeler Araştırma laboratuvarımızda bulunan Vaksis Midas PVD sistemi ile magnetron sıçratma tekniği kullanılarak üretilmiştir. Her bir kaplama öncesi sisteminin taban basıncı 1×10^{-7} mTorr ve altına gelmesi beklenmiş ve alttaş sıcaklığı olarak 250 °C uygulanmıştır. DC magnetronlar kullanılarak Cr tohum tabakası ve alaşım hedef olan $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ termoelektrik malzemesi termal olarak oksitlenmiş p-tipi silikon alttaşlara büyütülmüştür. Argon akış hızı 40 sccm olarak verilmiş ve attaş dönme hızı olarak 10 rpm uygulanmıştır. Farklı güç ve basınçta büyütülen ince filmlerin kalınlıkları atomik kuvvet mikroskobu ile ölçülmüştür. Optimize edilen basınç ve güç değerinde kalınlığa bağlı ince filmler üretilmiştir.

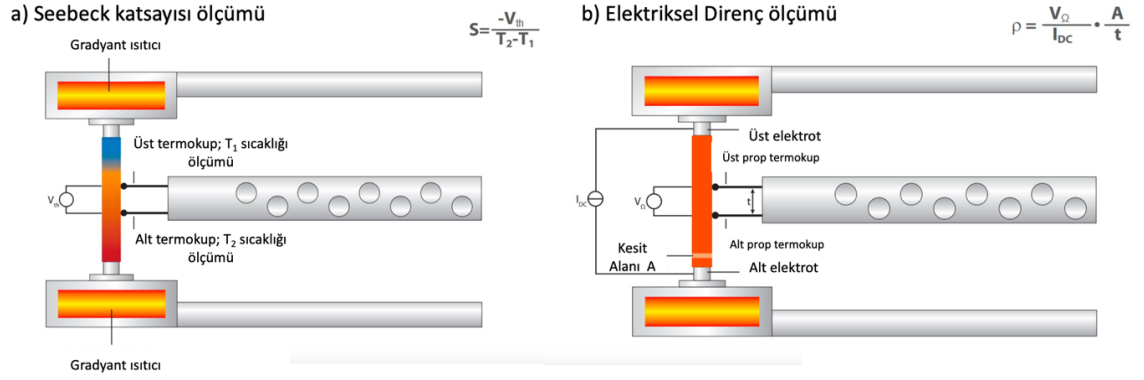
2.2 Termoelektrik Özelliklerin Ölçümü

Seebeck katsayısı ve elektriksel direnç Linseis LSR-3 sistemi ile helyum atmosferi altında eş zamanlı olarak farklı sıcaklıklar altında ölçülmüştür. Sistemde krayojenik sıcaklık ünitesi bulunmadığı için ölçümler oda sıcaklığından başlayarak istenilen üst sıcaklığa kadar alınmaktadır. Şekil 2.2'de verilen sistemde uzunluk olarak 6 mm'den 23 mm'e kadar ince filmler karakterize edilebilmektedir. Seramik tutucular ince filmleri dik olarak

pozisyonda tutmak ve içerisinde bulunan platinyum tabanlı dirençler ile merkezde tutulan ince filmleri homojen olarak ısıtmak için kullanılmaktadır. Üst ve alt elektrot olarak adlandırılan bu seramik parçalarda, oksidasyon direnci yüksek olduğu için Pt dirençler tercih edilmiştir. Malzeme üzerindeki ısının radyal şekilde dağıldığı dikkate alındığında, ısının dengede olması için molibden tabanlı kafes kullanılmış ve içeride fırın oluşturulmuş, ince filmleri ve seramik tutucular bu fırın içerisine hapsedilmiştir. Fırın içerisinde sıcaklık 1000 K değerlerine çıkabilmektedir.

Linseis LSR-3 sistemi Şekil 2.2 a'da gösterildiği gibi Seebeck katsayısını örnek boyunca oluşturulan bir sıcaklık gradyanı altında indüklenen termo-gerilimi ölçerek gerçekleştirir. Burada, sıcaklık gradyanı ΔT ve indüklenen termo-gerilim V_{th} , örneğin iki noktasına yerleştirilmiş Pt-Rh tabanlı S-tipi termokuplar kullanılarak ölçülmektedir. Göreli Seebeck katsayısı S , indüklenen termo-gerilimin sıcaklık gradyanına oranı ile belirlenmektedir. Bilinen mutlak Seebeck katsayısı değerine sahip referans termokup kullanarak, ölçülen Seebeck katsayısından referans Seebeck katsayısı değeri çıkartılarak örneğin göreli S değeri ölçülebilmektedir.

Elektriksel iletkenliği, σ , ölçmek için Şekil 2.2 b'de gösterilen örnek üzerinde üst ve alt elektrotlar arasına akım uygulanmakta ve ısı çiftler (termokuplar) arasında bir gerilim farkına neden olmaktadır. Ölçümün Seebeck katsayısından kaynaklanan termo-gerilim indüklenmesini engellemek için termal denge altında gerçekleştirilmesi ve buna uygun olarak uygulanan akımın ayarlanması gerekmektedir. Uygulanan akımın, direnç ölçümü için yeterli bir sinyal sağlaması diğer taraftan ise Peltier soğutma ve Joule ısınması tarafından ısı çiftler (termokuplar) arasında oluşan sıcaklık gradyanını sifıra yakın tutmasını sağlamak için ayarlanması gerekmektedir. Elektriksel iletkenlik elde edilen direnç ölçümlerinden yola çıkarak örnek alanı ve ısı çiftler (termokuplar) arasındaki örnek uzunluğu belirlenerek hesaplanmaktadır.



Şekil 2.2 Linseis LSR sisteminin şematik gösterimi a) Seebeck katsayısı ölçümü b) elektriksel direnç ölçümü (Wilkins 2020)

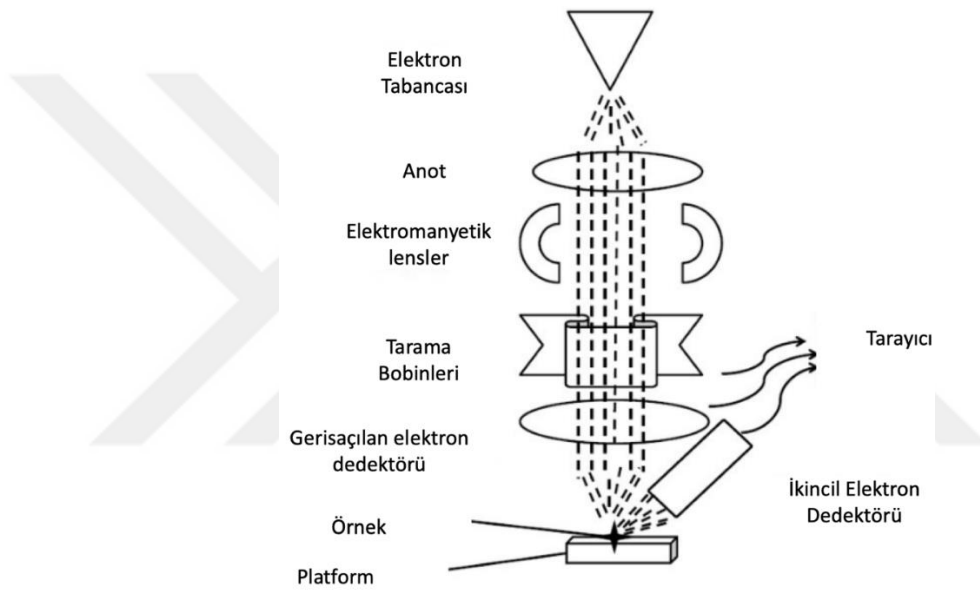
Termoelektrik ölçüm alınmadan önce yüksek sıcaklık termoelektrik sistemlerde kalibrasyon için kullanılan Constantan (Cu %55- Ni 45%) ; 300 K'de 40 μ V/K Seebeck katsayısı ve yüksek elektriksel iletkenlik gösteren metal alaşım ile sistemin elektriksel direnç ve Seebeck katsayısı kalibrasyonu yapılmıştır (Bentley 1998) .

2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümü

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), incelenecek örneği odaklanmış bir elektron demeti yardımı ile dikdörtgen bir alanını tarayarak ("raster scan") görüntüler oluşturur. Elektron demeti örnek ile etkileştiğinde ısı, düşük enerjili ikincil elektronlar, yüksek enerjili geri saçılan elektronlar, ışık yayılımı, X-ışını yayılımı gibi çeşitli formlara dönüşerek enerjisini kaybeder. Örnekten yayılan bu sinyaller, yüzeyin morfolojisi ve kompozisyonu gibi özelliklere dair bilgi taşır ve dedekte edilen sinyallerin yoğunluğuna bağlı olarak haritalama yapar.

SEM çalışma prensibi Şekil 2.3 'de verilmiştir. Burada, elektron tabancasında bulunan tungsten filament ısıtılarak elektron kaynağı olarak kullanılır. Anot üzerine uygulanan pozitif yük ile elektronlar demet halinde hızlandırılıp, yoğunlaştırıcı lensler yardımı ile paralel demet haline getirilip örnek üzerinde projeksiyon lensler yardımı ile ince odaklanır. Elektron optik sisteminin içerisinde tarama bobinlerinin ve manyetik lenslerin içerisinden elektron demeti geçmektedir. Tarama bobinleri içerisine uygulanan gerilim değiştirilerek manyetik lensten paralel haline getirilen elektron demeti yatay ve dikey

olarak saptırılır, örneğin üzerinde dikdörtgen bir alanda tarama yapılması sağlanmaktadır. Örnek üzerine çarptırılan elektron demeti ile ikincil elektron demeti oluşmakta ve yüzey görüntüsü bu elektronların fotodedektör ile çoğaltılarak tarama sinyali konumu ile bağlantısı sağlanarak oluşturulmaktadır. Diğer bir etkileşme ise malzemenin atomlarının iç yörüngesinde bir elektron kopması dolayısı ile oluşturulan, elektronların bir üst yörüngeye geçmesi ile ortama yaydığı X-ışını oluşturmaktadır. Enerji dağılımlı X-ışını (EDX) spektroskopisi sayesinde dedekte edilen X-ışını sinyalleri malzemeyi oluşturan elementlerin dağılımını vermektedir.



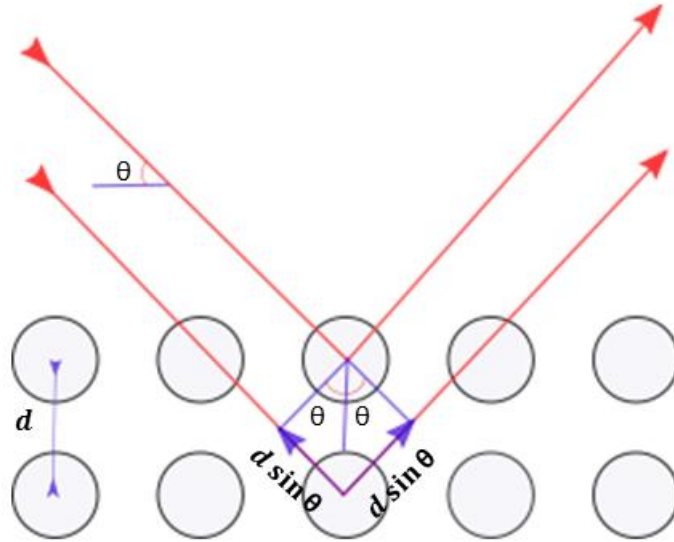
Şekil 2.3 Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi

SEM ölçümünde temel olarak iletken bir malzeme için gerilim, akım ve çalışma mesafesi ayarlanmalıdır. Gerilim elektron demetinin malzeme içerisinde nüfus derinliğini değiştirmekte ve yüksek gerilim altında elektronların enerjisi artmakta, sonuçta çözünürlüğü arttırmaktadır. Akım ise birim alana düşen elektron sayısı ile orantılı olmakta ve dedektör tarafından alınan sinyal miktarının yeterli olması halinde yani kontrast uygun olana kadar yüksek çözünürlük için düşük tutulması tercih edilmektedir. Çalışma mesafesi ise odak derinliğini değiştirmekte ve odağın bozulmadığı düşük mesafelerde yüksek çözünürlük için istenilmektedir (Goldstein vd. 2017). İnce filmlerin yüzey ve kompozisyon analizi Ulusal Nanoteknoloji Enstitüsünde bulunan Quanta 200 FEG, SEM mikroskobunda ESEM modunda gerçekleştirilmiştir.

2.4 X-Işınları Kırınım Yöntemi

X-ışını toz kırınımı, kristal yapı analizlerinde kullanılan bir yöntemdir. Alman fizikçi Von Laue yaptığı deneylerle, x-ışınlarının kristaller tarafından kırınımına uğradığını ortaya koymuştur. İngiliz fizikçi W. L. Bragg tarafından da kristalde meydana gelen kırınım olayı açıklanmıştır. Malzemeye gönderilen x-ışının dalga boyu malzemedeki atomlar arası uzaklık ile aynı mertebede olduğu zaman, x-ışını malzemenin düzlemlerinde yer alan atomlar tarafından kırınımına uğramaktadır. Buna göre, paralel örgü düzlemlerinin arasındaki uzaklık 'd', gelen ve yansıyan ışının düzlemle yaptığı açı ' θ ' ise, komşu iki düzlemden saçılan ışınlar arasında yol farkı oluşur. Yapıcı bir girişimin olabilmesi için, bu ardışık iki düzlemden saçılan ışınların arasındaki yol farkının, dalga boyunun (λ) tam katı olması gerekmektedir. Buradan, Bragg Yasası $2d \sin\theta = n\lambda$ şeklinde yazılabilir.

İnce filmlerin kırınım desenleri için Cu $K_{\alpha 1,2}$ hedefli Rigaku Smart Lab model X-ışını kırınım metresi kullanılmış olup kırınım deseni $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ aralığında ve $\nabla 2\theta = 0.02^\circ$ derecelik adım ile ölçülmüştür. Elde edilen kırınım desenleri, Williamson-Hall eşitliği kullanılarak ince filmlerin mikro-zorlanma ("microstrain") ve kristallit boyutları hesaplanmıştır. Kırınım desenleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesinde bulunan X-ışını kırınım metresi ile kullanılarak alınmıştır.



Şekil 2.4 X-ışınları kırınımının kristal düzlemlerinden saçılması

2.5 Termoelektrik Parametrelerin Hesaplanması

Bu çalışmada ab-initio yöntemleri ile termoelektrik özellikler hesaplanmıştır. Hesaplar iki temel metodolojiye ayrılmıştır :

1) Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesapları ile minimum enerji yapıları ve taban durum elektronik özellikleri hesaplanmıştır.

2) Yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesaplarından elde edilen veriler kullanılarak, Boltzmann taşıma teorisi uygulanması ile termoelektrik özelliklerin hesaplanması sağlanmıştır.

2.6 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel teorisi (DFT), Hohenberg ve Kohn tarafından 1964'te (Hohenberg vd. 1964) ve Kohn ve Sham tarafından 1965'te geliştirilmiştir (Kohn vd. 1965). Buna göre herhangi bir sistemin elektron yoğunluğu, sisteminin bütün taban durum özelliklerini belirleyebilmektedir. Kohn ve Sham, bir dizi kendinden tutarlı ("self-consistent") tek elektron denklemini kullanarak sistemin enerjisini minimuma indiren bir elektron yoğunluğunu belirlemek için kullanılır. Kohn-Sham denklemi, hayali verilen bir sistemde etkileşmeyen parçacıkların oluşturduğu yoğunluğun etkileşen parçacıklar ile aynı olduğu bir Schödinger denklemini ifade eder:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

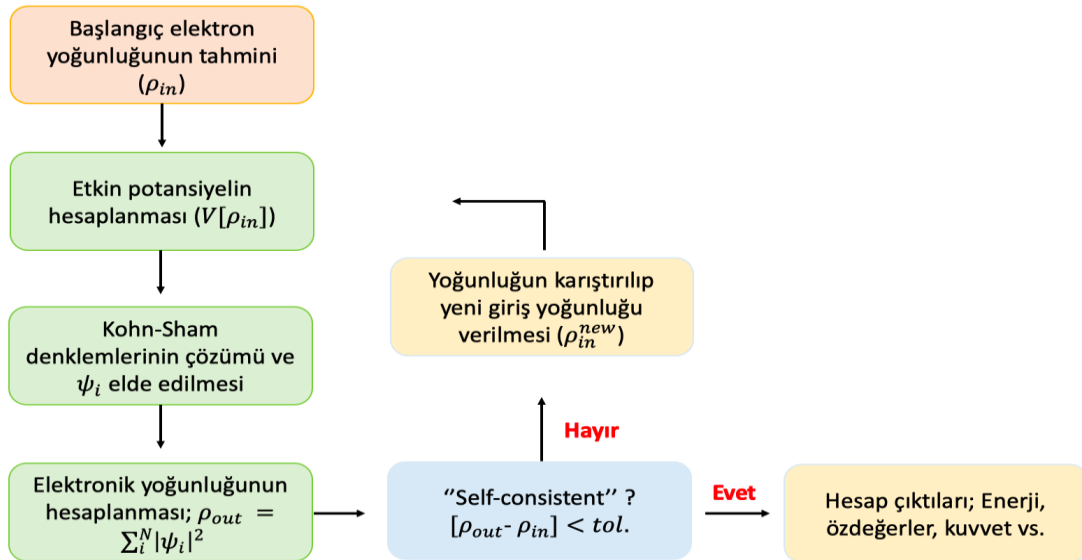
Eşitlik 2.1'de verilen ilk terim kinetik enerji operatörünü, ikinci terim ise etkileşmeyen parçacıkların hareket ettiği etkin dış potansiyel olan Kohn-Sham potansiyelini ifade eder. Herhangi bir i parçacığının enerjisi ε_i ile verilmekte ve dalga fonksiyonu $\psi_i(\mathbf{r})$ ile gösterilmektedir. Eşitlik 2.2'de etkin potansiyelin tam formu verilmiştir:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (2.2)$$

Burada ilk terim dış potansiyel, ikinci terim ise elektron-elektron Coulomb etkileşimi ifade eden Hartree terimini vermektedir. Son terim ise değiş-tokuş ("exchange correlation") potansiyeli ifade etmektedir. Elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ ile verilip denklem 2.3 ile gösterilmektedir:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3)$$

Pauli dışarılama ilkesine göre aynı anda iki fermiyon aynı durumu işgal edemez ve aralarında itme kuvveti vardır, bu ise paralel spin durumunda olan parçacıkların arasında değiş-tokuş etkileşmesine yol açmaktadır. Zıt spin durumuna sahip parçacıklar arasında ise Coulomb etkileşmesi dominant olmaktadır. Böylece, karşılıklı etkileşimler altında uzayda bir parçacığın belirli bir konumda bulunma olasılığı diğer parçacıklarının durumlarına bağlıdır. Böylece, değiş-tokuş potansiyel $\rho(\mathbf{r})$ 'ye bağlı olmakta ve yoğunluk ise dalga fonksiyonuna bağlı olmakta ve bu da etkin potansiyele bağlı olarak verilmektedir. Böylece, denklemlerin "self-consistent" biçimde çözülmesi gerekmektedir, bunun için ise elektron yoğunluğuna ilişkin başlangıç tahmini gerekmektedir. Başlangıç noktası olarak, Kohn-Sham denklemlerini çözmek için değiş-tokuş potansiyelinin yaklaşık olarak belirlenmesi lazımdır. Şekil 2.5'te ilgili denklem çözümlerinin akış şeması verilmiştir.



Şekil 2.5 Kohn-Sham denkleminin çözümü için "self-consistent" döngünün şematik gösterimi

Değiş-tokuş etkileşmesi için temelde iki tip yaklaşım yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk olarak, uzaydaki tek bir noktada yoğunluğu temel alan ve uzayın diğer bölgesinde aynı olduğu varsayımı ile değiş-tokuş enerji yoğunluğunu hesaplayan yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) yer alır. LDA yaklaşımı sistem homojen ise doğru sonuçlar verir. Diğeri ise, genelleştirilmiş gradyan (GGA) yaklaşımıdır. GGA yaklaşımında, her bir hacim elemanının katkısını o eleman içerisindeki elektron yoğunluğunun büyüklüğüne ve gradyanına dayanarak çözümler. Perdew, Burke ve Ernzerhof, günümüzde sıkça kullanılan, deneysel sonuçlara uyum sağlayan ve doğru fiziksel etkileşmeler içeren bu yaklaşımı genelleştirip GGA-PBE yaklaşımını yoğunluk fonksiyoneli teorisine uyarlamışlardır (Perdew vd. 1996).

Kohn-Sham denklemi çözümleri ile elde edilen özdeğerler, kesikli elektron enerji seviyeleri vermekte ve Brillouin bölgesinde pozisyonlarını belirten k-noktalarına bağlı olarak elde edilebilmektedir. k-noktalarına karşılık gelen özdeğerlerin değişimi ile malzemenin bant yapısı belirlenebilmektedir. Malzemelerin 3-boyutlu Brillouin bölgesinde elde edilen bant yapıları ile bant enerji değerlerinin momentum uzayında değişimi; malzemelerin bant aralığı, elektronik hareketliliği gibi malzemenin temel elektronik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Yük taşıyıcıların bant dağılımına bakarak yerleşip yerleşmediği, bantların enerji düzeyindeki projeksiyonu ile elde edilen durum yoğunlukları ile elektriksel iletkenliğe olan katkıları her bir atomik orbitaller cinsinden hesaplanabilmektedir. Yerleşmiş düz bant yapıları, yerleşmemiş dağılmış bantlardan birim enerji başına daha fazla durum üretmektedir. Termoelektrik özellikler bakımından Seebeck katsayısı makroskopik olarak sıcaklık gradyanı altında indüklenen gerilimin bir ölçüsü olarak verilmiştir (Fu vd. 2015). Ancak, aslında Seebeck katsayısı Fermi enerjisi yakınlarında durum yoğunluğu değişiminin orantısıdır. Böylece, yerleşmiş bant yapıları daha yüksek Seebeck katsayısına sahip olmaktadır.

Bu çalışmada BiSbTe₃ malzemesi bulk kristal yapıdan başlayarak tek katmanlı yapıya kadar birincil hesap yöntemi ile taban durum yapısal ve elektronik özellikleri hesaplanmıştır. VASP kodu ile gerçekleştirilen hesaplarda PBE-GGA yaklaşımı ile değiş-tokuş fonksiyoneli uygulanmış (Kresse vd. 1993, 1994, 1996), hesaplar spin-orbit etkileşmesi (SOC) katılarak yenilenmiştir (Steiner vd. 2016). Enerji kesilim değeri olarak

350 eV kullanılmış, projektör artırılmış dalga (PAW) potansiyeli kullanılmıştır (Blöchl vd. 1994, Kresse vd. 1999). İki elektronik adım arasındaki enerji farklı 10^{-6} eV'den az olacak şekilde yapısal durulma hesaplanmıştır. Atomlar arasında uygulanan maksimum Hellmann-Feynman kuvveti her bir atom başına 10^{-5} eV/Å olana kadar yapısal durulma hesapları devam etmiştir. Katmanlı yapılara geçildiğinde harici etkileşimleri önlemek için birbirini takip eden katmanlar arasına 30 Å vakum değeri eklenmiştir. Kristal yapı VESTA programı aracılığı ile görselleştirilmiştir (Momma vd. 2011).

2.7 Taşınım Parametrelerinin Hesaplanması

Katmanlı ve bulk yapıdaki BiSbTe₃ malzemesinin elektriksel iletkenliği ve Seebeck katsayısı BoltzTrap2 modül programı ile yarıklasik Boltzmann taşınım denklemlerinin çözülmesi ile hesaplanmıştır (Madsen vd. 2006). Boltzmann taşınım teorisi, elektronik taşınım sabitlerini aşağıdaki bağıntı ile verir;

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eTV\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(E)(E - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, E)}{\partial E} \right] dE \quad 2.4$$

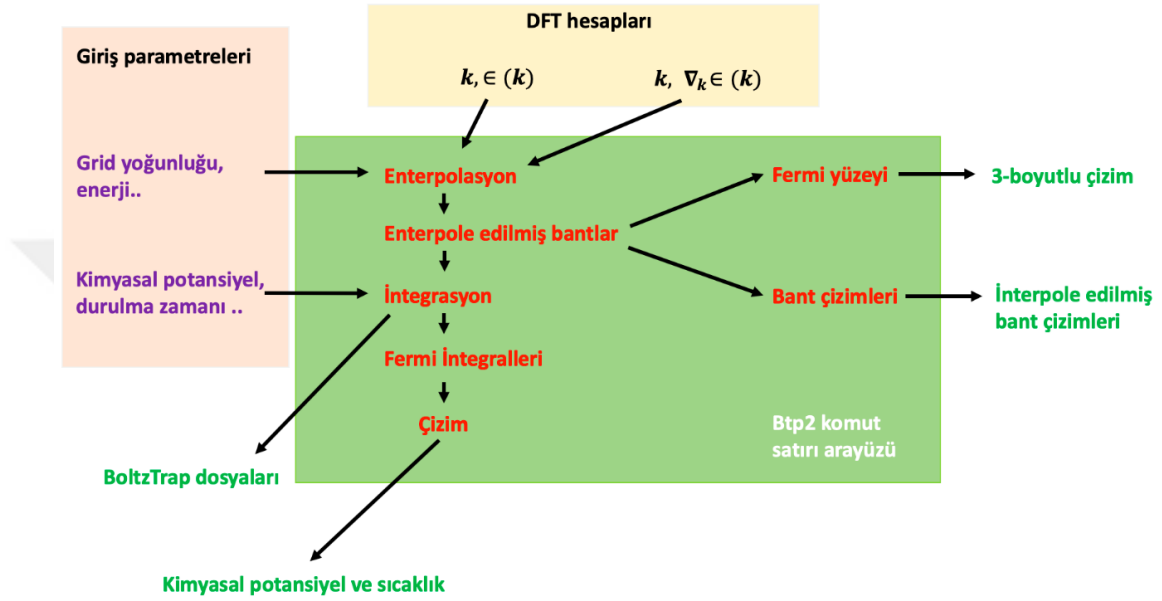
$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{V} \int \sigma_{\alpha\beta}(E) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, E)}{\partial E} \right] dE \quad 2.5$$

Burada α ve β tensörel indisler olup; E , T , V ve μ sırası ile elektron band enerjisini, sıcaklığı, birim hücre hacmini ve kimyasal potansiyeli vermektedir; f_{μ} ise Fermi dağılım fonksiyonunu göstermektedir. $\sigma_{\alpha\beta}(E)$ parametresi iletkenlik tensörünü vermekte ve bant yapılarından hesaplanmaktadır.

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \tau(i, k) v_{\alpha}(i, k) v_{\beta}(i, k) \delta[E - E(i, k)] \quad 2.6$$

Burada N hesaplarda kullanılmak k-noktası sayısını, i bant indeksini, $\tau(i, k)$ durulma zamanını, $v_{\alpha}(i, k)$ ise α bileşeninin bant hızını, $E(i, k)$ is i'inci banta ait k-noktasındaki enerji durumunu vermektedir.

BoltzTrap2 programı yarı klasik Boltzman taşıma denklemlerini nümerik olarak hesaplayıp, iletim katsayılarını vermektedir. Programa yoğunluk fonksiyoneli teoremiyle (DFT) hesaplanmış bant enerjileri, ve k uzayına bağlı dağılımları verilmekte, böylece program Fourier enterpolasyonu yaparak istenilen taşınım katsayılarını hesaplamaktadır (Madsen vd. 2018). Programın iş akışı şematik olarak Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 BoltzTrap2 programının iş akışı şeması

Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, DFT hesaplarından elde edilen bant enerjilerinin ters uzayda momentuma bağlı değişimi ve bu enerjilerin türevleri programa giriş parametresi olarak verilmektedir. Program btp2 komut satırı ile çağrılmakta ve bu komut satırı içerisine enterpolasyonun hassasiyeti için gerekli grid yoğunluk parametreleri ve hangi enerji aralığında enterpolasyonun yapılması istendiği girilebilmektedir. Bu parametrelere bağlı hesaplanan bantlar Json dosya formatında program tarafından verilmektedir. Program ara değeri bulunan (enterpolasyon edilen) bantları nümerik olarak kimyasal potansiyele bağlı olarak çözmektedir. Böylece çıkış olarak BoltzTrap dosyalarını vermektedir. Devamında ise isteğe bağlı olarak kimyasal potansiyele bağlı olarak iletim katsayısının değişimi ya da sıcaklığa bağlı olarak çizilebilmektedir.

Sabit durulma zamanı yaklaşımı altında BTE denklemleri çözülmüş, input olarak Kohm-Sham özdeğerlerinin ve Fourierer enterpolasyonunun doğruluğunu arttırmak için katmanlı

yapıların elektronik özellikleri için k-noktası (60x60x1) ve bulk yapı için ise (20x20x20) olarak hesaplarda kullanılmıştır. Karşılaştırma yapmak için tek katmanlı yapının taşıyım özellikleri SOC etkileşmesini içerecek şekilde hesaplanmıştır. Hesaplarda anizotropik termoelektrik parametreler dikkate alınmamış ve taşıyıcı yoğunluğu ile sıcaklığa bağlı olarak Seebeck katsayısı S , elektriksel iletkenlik σ / τ hesaplanmıştır. Burada, τ durulma zamanını vermekte ve 1×10^{-14} olarak hesaplarda kullanılmıştır.



3. BULGULAR VE YORUMLAR

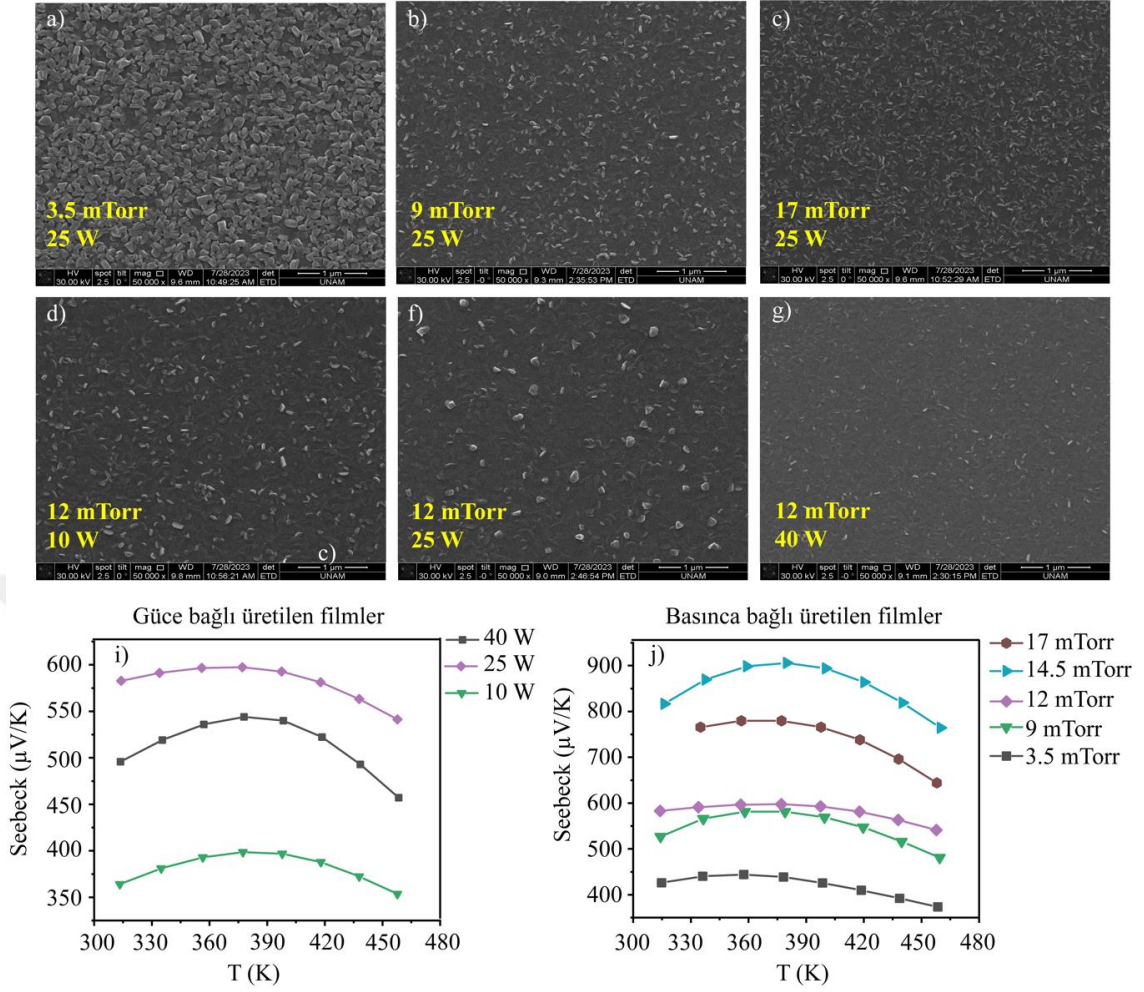
Çalışmanın bu bölümünde kalınlığa bağlı üretilen ince filmlerin deneysel ölçüm sonuçları ilk kısımda tartışılacaktır. İkinci kısımda ise daha düşük boyutların taşınım parametreleri belirlemek için teorik hesaplar ile elde edilen termoelektrik özellikler tartışılacaktır.

3.1 p-tipi BiSbTe İnce Filmlerin Termoelektrik Özellikleri

İnce filmler magnetron sputter yöntemi ile $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ hedef target kullanılarak büyütülmüştür. Bu kısımda kaplama proses parametreleri ile elde edilen filmlerin yüzey özelliklerine ve Seebeck katsayısına olan etkisi verilecektir. Boyuta bağlı, yani farklı kalınlıklarda üretilen filmlerin yüzey ve elektronik özellikleri belirtilecektir. Elde edilen optimize parametreler ile Cr tohum tabakasına üzerine büyütülen örneklerin kalınlığa bağlı yapısal, yüzey ve taşınım parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimi tartışılacaktır. Deneysel çalışmalardaki temel amaç optimize edilen büyütme parametreleri ve Cr tohum tabakasının etkisi ile yüksek güç faktörü elde edilen filmler üretmektir.

3.2 İnce Filmlerin Üretilmesi : Güç ve Basınç Optimizasyonu

Hedekten koparılan atomların plazma içerisinde kinetik enerji ve momentum değişmesi filmlerin yapısal, elektronik özelliklerini değiştirebilmektedir (Goncalves vd. 2010, Jung vd. 2004, Munoz-Royo vd. 2013). Alttaş üzerine biriktirilen atomların alttaşa uygulanan sıcaklığa bağlı olarak, taşıdıkları enerji ve momentum ile birlikte yüzey difüzyonu ile termodinamik olarak minimum enerji konfigürasyonuna gelmesi, magnetron saçtırma parametrelerinin filmlerin yapısal, morfolojik ve elektronik özelliklere olan etkisini önemli kılmaktadır. Bu nedenle ilk aşamada saçtırma parametreleri optimize edilmiştir.

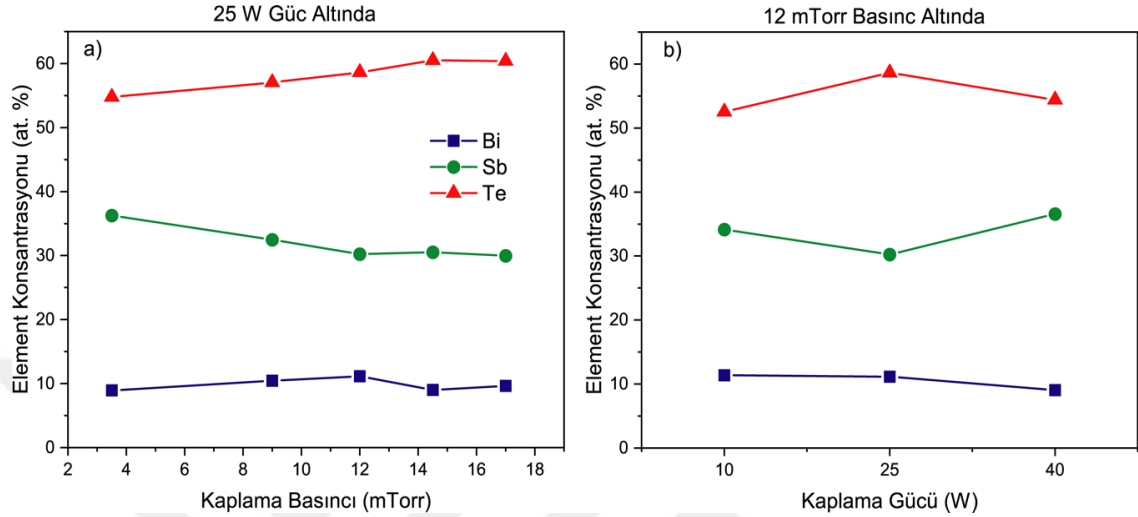


Şekil 3.1 Güç ve Basınç parametrelerine bağlı filmlerin yüzey morfoloji ve Seebeck katsayısının sıcaklığa bağlı ölçümü

Şekil 3.1'de farklı güç ve basınç altında üretilen filmlerin yüzey görüntüsü ve Seebeck katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi verilmektedir. Güç optimizasyonu için öncelikli sabit basınç altında farklı güçlerde üretim yapılmış ve burada uygulanan kaplama basıncı 12 mTorr olarak seçilmiştir. Şekil 3.1 'den anlaşılabacağı üzerine Seebeck katsayısı 25 W güç altında üretilen filmlerde maksimum değere sahip olmaktadır. Basınca bağlı üretim için ise 25 W güç değeri sabit seçilmiş ve farklı kaplama basınçlarında üretim gerçekleştirilmiştir. Basınca bağlı Seebeck katsayısının değişimi Şekil 3.1 j'de verilmiş olup 14.5 mTorr basınca sahip filmlerde maksimum değere ulaşmıştır.

Yüzey SEM görüntülerinden anlaşılabacağı üzerine sabit güç altında kaplama basıncının artması ile tane boyutlarında küçülme ve sıklaşma gözlenmiştir. Sabit basınç altında farklı güçlerde gerçekleştirilen kaplamalarda ise tane boyutları ile sistematik bir değişim

gözlenmemiştir. Üretilen ince filmlerin elementel kompozisyon dağılımı EDX ile ölçülmüştür. Şekil 3.2'de basınca ve güce bağlı olarak üretilen filmlerin elementel kompozisyon dağılımı verilmektedir.



Şekil 3.2 Kaplama proses parametrelerine bağlı olarak elementel kompozisyon dağılımı
a) sabit güç ve farklı basınç altında b) sabit basınç ve farklı güç altında

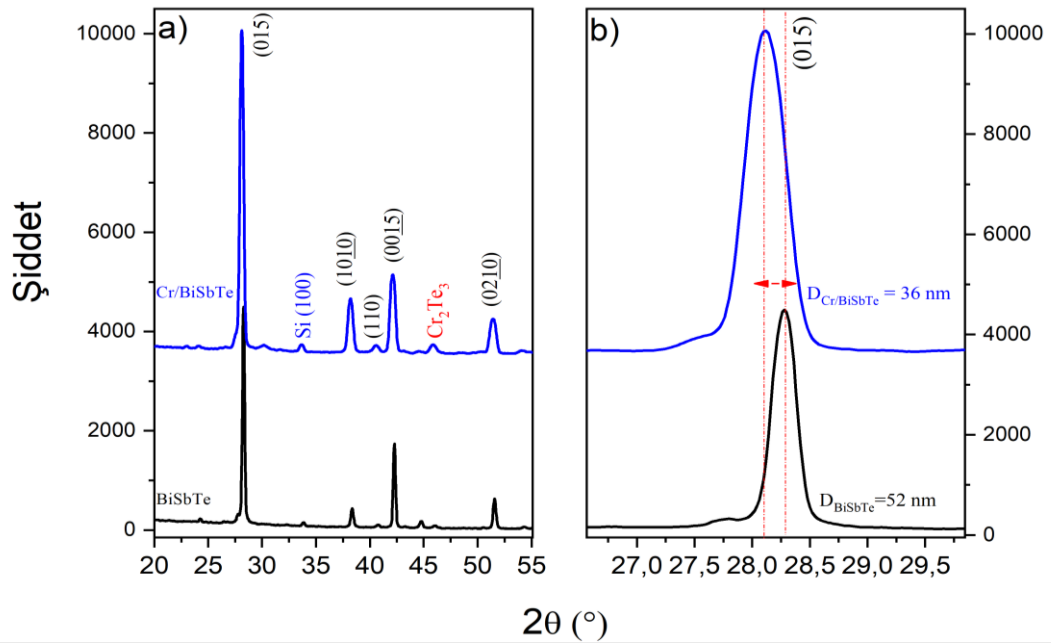
Optimize üretim parametresi olarak 25 W ve 14.5 mTorr seçilmiş ve üretilen filmlerin kompozisyonu $\text{Bi}_{9.0}\text{Sb}_{30.5}\text{Te}_{60.5}$ olarak ölçülmüş ve filmler farklı kalınlıklarda Cr yapışıcı tabaka üzerine büyütülmesi gerçekleştirilmiştir.

3.3 Cr Tohum Tabakasının p-tipi BiSbTe İnce Filmlere Etkisi

Cr ara tabakasının ince filmlerin mikro yapısal ve taşınım özelliklerine etkisini incelemek için bir önceki bölümde optimize edilen ince film üretim parametreleri kullanılarak BiSbTe ince filmleri $2\mu\text{m}$ kalınlığında ve Cr tabakası 50nm kalınlığında olacak şekilde Si/SiO₂ (500nm) alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Cr ara tabaka içeren film *Cr/BiSbTe* ve Cr ara tabaka içermeyen film ise *BiSbTe* olarak indislenmiştir.

X-ışınları kırınım desenleri XRD şekil 3.3'de verilmiştir. Burada verilen pikler $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ alaşımına ait JPDS 49-1713 dosyasına göre indislenmiştir. Yüzey üzerinde X-ışınları malzeme üzerine belirli açıda gönderilmiş ve böylece nüfuz etme derinliği

kontrol edilerek kırınım gerçekleşmiş ve sonuç olarak alttaştan piklere gelen katkı indirgenmiştir, Şekil 3.3 'da görüldüğü üzere Si (100) piki düşük şiddete sahiptir. XRD desenine bağlı olarak iki filmde R-3m simetrisine sahip olduğu ve kristallenmenin Cr-50nm tohum tabakası üzerine büyüdüğü görülmektedir. Kristallenmenin daha iyi incelenmesi için referans yoğunluk oranı metodu (Prevéy 2000) kullanılmış ve kristallenme *BiSbTe* film için %92 ve *Cr/BiSbTe* film için %88 bulunmuştur. Cr tohum tabakası üzerine büyütülen ince filmdeki kristallenmenin azalması malzeme içerisine kristal olmayan faz oranlarının arttığını göstermektedir. Birim hücre parametreleri kristallenmenin değişimini anlamak için karşılaştırıldığında, *BiSbTe* için 28.8 Å ve Cr film için 29.1 Å olarak alındığında, Cr tohum tabakası üzerine büyütülen örneklerin hücre yapısının uyumsuzluğundan *BiSbTe* büyümesini engellediği düşünülmektedir. Küçük miktarda Cr_2Te_3 pikinin dedekte edilmesi ise Te atomlarının Cr tabakasına difüz ettiğini göstermektedir (Ishibe vd. 2018).



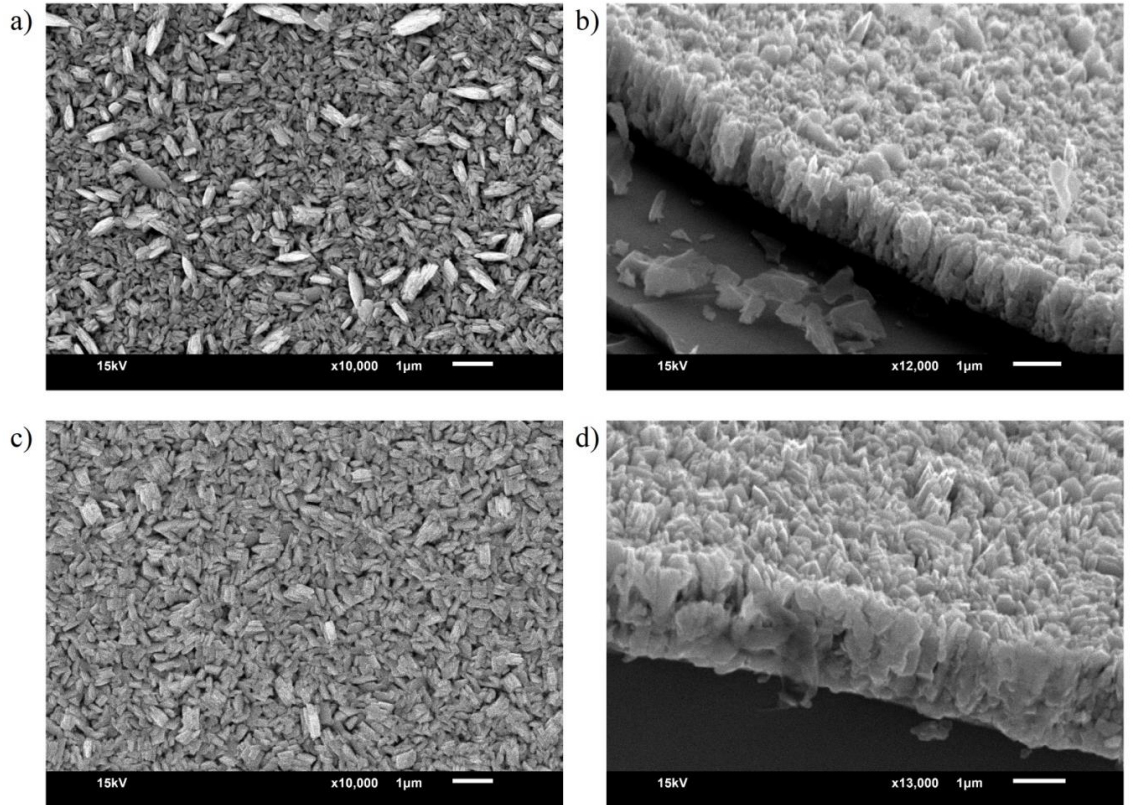
Şekil 3.3 *BiSbTe* ince filmlerin XRD desenleri a) $2\theta = 20^\circ - 55^\circ$, b) $2\theta = 26^\circ - 30^\circ$

Zorlanma ve kristallit boyutları Williamson-Hall eşitliği kullanılarak XRD datasından hesaplanmıştır. Bu analiz yöntemi ile dedekte edilen pike zorlanma katkısı kristal domain boyutundan ayırt edilebilmektedir. Ortalama tane boyutu ("grain size"), *Cr/BiSbTe* ve *BiSbTe* ince filmler için sırası ile 36 nm ve 52 nm olarak hesaplanmıştır. Zorlanma

Cr/BiSbTe için 3.8×10^{-4} ve *BiSbTe* film için 2.84×10^{-4} olarak bulunmuştur. Zorlanma değerlerindeki fark XRD datasında bulunan (015) pik pozisyonları inceleyerek anlaşılabilir. Cr tohum tabakası ile bu pik düşük açığa genişleyerek kaymış, bu ise düşük kristallenme, düşük tane boyutu ve yüksek zorlanmayı, genel olarak birim hücrenin genişlemesini ifade etmektedir. Hücre zorlanması ile kafes kusurları arasında bağlantı olmakta ve kristallit boyutunun azalması ile kafes kusurları artmaktadır (Junlabhut vd. 2020). Pik şiddetinde (015) Cr tabakası kullanılarak büyütülen filmlerde artış gözlenmiştir ve bu kristallenmenin (015) düzleminde tercih edildiğini ifade etmektedir. Lotgering metodu tercih edilen yönelimleri hesaplamada kullanılmış ve F ile verilen değerler arasında maksimum olan 1.0 kristalin mükemmel şekilde ilgili düzlemde büyüdüğü, 0 ise yöneliminin olmadığını göstermektedir (Furushima vd. 2010). F değerleri (015), (1010), (110), (205) yansımaları için hesaplanmıştır. *BiSbTe* film için (015) yönelimin F değeri 0.24 ve bu değer *Cr/BiSbTe* için 0.32'ye çıkmaktadır. (110) yönelimi dikkate alındığında F değeri Cr tohum tabakası ile 0.1'den aşağıya neredeyse 0 değerine ulaşmaktadır. Diğer iki düzlemde (205) ve (1010) düzleminde filmler yönelim göstermemektedir. Bu sonuçlara bağlı olarak Cr tohum tabakası film yönelimini değiştirmiş ve tanelerin (015) yöneliminde domine olarak büyümesini sağlamıştır. Kristal yönelimlerinin termoelektrik özelliklere etkisi literatürde bilinmekte olup, *BiSbTe* sisteminde (015) kısmi yöneliminin katmanlar arası sınır saçılmalarını indüklediği ve yük taşıyıcılarının ara sınır bölmelerinden saçılarak ilerlemesi nedeni ile elektriksel iletkenliği düşürdüğü ve benzer özellikteki filmlerden daha düşük elektriksel iletkenliğinin nedeni olarak düşünülmektedir (Zhu vd. 2014, Chang vd. 2013, Vora vd. 2020, Hippert vd. 2020, Cao vd. 2015). Kristal yönelimi ayrıca yapısal kusurları örnek olarak ansite kusurları etkilediği bilinmekte ve (015) yönelimi bu kusur sayısını arttırmaktadır. Bu saçılma merkezleri dolayısı ile elektriksel iletkenliğin *BiSbTe* raporlanan filmlerden daha düşük olmasını açıklamaktadır (Jeon vd. 2011, Zhu vd. 2014, Kim vd. 2018, Lee vd. 2010, Wei vd. 2017, Kim vd. 2018). Benzer şekilde, Cr tohum tabakasının (015) yöneliminde yüksek tane büyümesine neden olduğu için, *Cr/BiSbTe* filmi *BiSbTe* filminden daha yüksek elektriksel iletkenliğe, taşıyıcıların daha düşük saçılma merkezine maruz kalmasından dolayı ulaşmaktadır. *BiSbTe* filminin raporlanan filmlerden daha yüksek Seebeck katsayısına sahip olması ise (015) yönelimine bağlı olarak saçılma merkezlerinin artması ile açıklanabilir. Bilindiği üzere, taşıyıcıların ortalama serbest yolunun azalması ve/veya

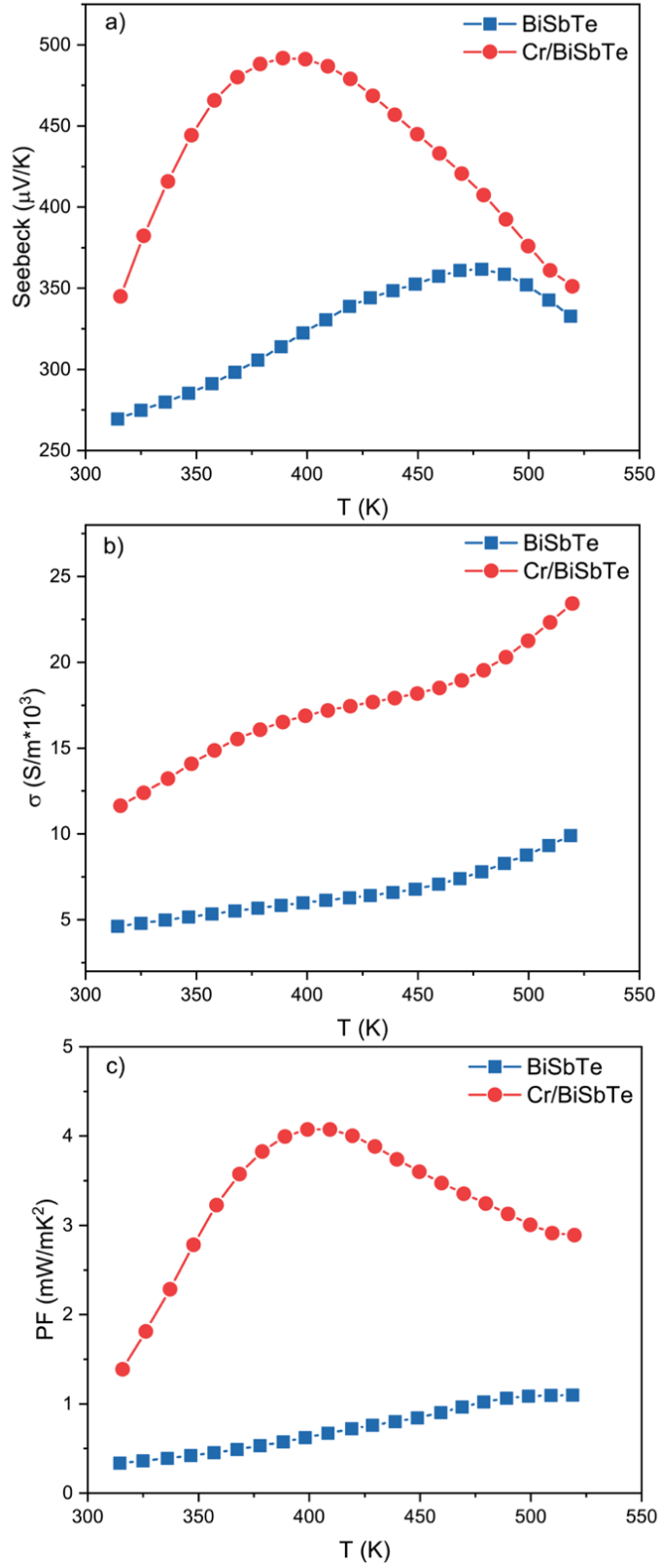
taşıyıcı saçılma merkezlerinin artması ile Seebeck katsayısı artış göstermektedir (Zhu vd. 2016).

Yüzey morfolojisi ve filmlerin yanal görüntüleri Şekil 3.4'te verilmiştir. Bütün filmler "chaff" benzeri tane yapısına sahiptir (Kusugaya vd. 2015). XRD desenlerinden anlaşılacağı gibi, Cr tohum tabakası tane büyümeleri etkilemiş ve *Cr/BiSbTe* filmi düşük tane sınırına sahip olarak görüntülenmiştir. Buna karşılık, Cr tohum tabakası ile filmin parçacık büyüklüğü dağılımları artmış ve tane yoğunluğu ile daha düz bir yüzey düşük pürüzlülük ile elde edilmiştir. Kesit alanı görüntülerinden filmlerin sütun şeklinde büyüdükleri anlaşılmaktadır. Tane yapısı XRD kırınımında olduğu gibi (015) yöneliminin tane büyümesinde baskın olduğunu göstermektedir (Shen vd. 2018). Düşük tane boyutlarına Cr tohum tabakası üstüne üretilen filmlerin sahip olması filmlerin büyüme kinetikleri ile ilişkilidir.



Şekil 3.4 BiSbTe filmlerinin SEM görüntüsü a) *BiSbTe* filminin yüzey görüntüsü b) *BiSbTe* filmin yanal görüntüsünü b) *Cr/BiSbTe* filminin yüzey görüntüsü d) *Cr/BiSbTe* filminin yanal görüntüsü

BiSbTe ve *Cr/BiSbTe* filmlerin düzlem içi ölçülen termoelektrik taşınım parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 3.5'te verilmiştir. Elektriksel iletkenlik Cr tohum tabakası ile oda sıcaklığında neredeyse üç kat artmıştır. Kristal yapı yönelimlerinin elektriksel iletkenliğe etkisi XRD paragrafında tartışılmıştır. Bi-Sb-Te filmleri literatürde (000 l) düzleminde, en düşük enerjili (en geniş ve en düşük yoğunluklu) düzlem, büyütüldükleri taktirde taşıyıcılar saçılmaya az uğramakta ve elektriksel iletkenlikleri diğer düzlemlere nazaran daha yüksek olmaktadır (Liu vd. 2015). Yukarıda XRD kısmında tartışılan Lotgerin faktörüne bağlı olarak *BiSbTe* ve *Cr/BiSbTe* filmlerin, elektriksel iletkenlik değerleri (015) düzleminde büyüdükleri için benzer filmlerden daha az olmaktadır. Kendi içlerinde karşılaştırma yapılır ise Cr tohum tabakası ile (015) düzleminde büyütülen tane sınırları dolayısı ile tane sınırları içerisinde taşıyıcıların daha az saçılmasına sebep vermekte ve *Cr/BiSbTe* filminin elektriksel iletkenliği *BiSbTe* filminden daha yüksek olmaktadır (Mu vd. 2017).



Şekil 3.5 Filmlerin sıcaklığa bağlı elektriksel termoelektrik parametreleri a) Seebeck katsayısı b) elektriksel iletkenlik c) güç faktörü

Taşıyıcı (carrier) konsantrasyonu n ve mobilite μ elektriksel iletkenliğin anlaşılması için her iki filmde ölçülmüştür. Taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilite Cr tohum tabakası üzerine büyütülen filmde artış göstermiştir. *BiSbTe* filmin n ve μ değeri sırası ile $1.25 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ ve $21.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. *Cr/BiSbTe* filmde ise n ve μ değeri sırası ile $2.14 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ ve $23.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Kristal yöneliminin *Cr/BiSbTe* filmde daha yüksek olması, *BiSbTe* filminin daha düşük μ değerine sahip olması ile ilişkilidir. *BiSbTe* taşıyıcıların rastgele yönelmiş kristallerden saçılmaları ile mobilite Cr tohum tabakası üzerine büyütülen filmde düşük çıkmıştır. Hem taşıyıcı konsantrasyonun hem de mobilitenin *Cr/BiSbTe* filmde artış göstermesi, Cr tohum tabakasının Sb_{Te} ve Bi_{Te} antisite kusurları arttırdığını, böylece Bi-Sb-Te sistemlerinde gözlenen etkiye benzer şekilde taşıyıcı konsantrasyonunda artış sağladığı düşünülmektedir (Liu vd. 2015, Gayner vd. 2020, Cermak vd. 2018, Ahmad vd. 2017, Li vd. 2020, Wan vd. 2018). Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi her iki film için yarıiletken davranışı göstermiş ve $\sigma = ne\mu$ bağıntısından *Cr/BiSbTe* filmin daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu yüksek n ve μ değerinden olayı ulaştığı görülmektedir.

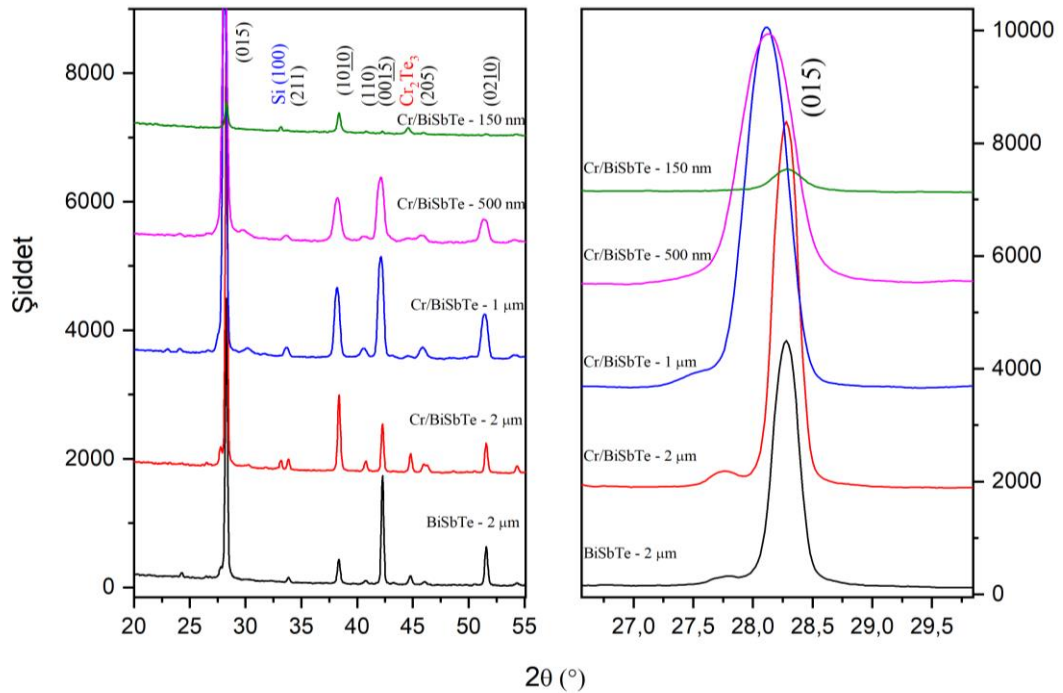
Seebeck katsayısının değişimi elektriksel iletkenlik ile benzer davranış göstermekte ve Cr tohum tabakası ile şekil 3.5a' da görüleceği üzerine artış gözlenmektedir. Elektriksel iletkenliğin ve Seebeck katsayısının eş zamanlı Cr tohum tabakası ile artış göstermesi, enerji filtreleme etkisi ile açıklanabilir. Metalik Cr tabakası ile p-tipi *BiSbTe* tabakası arasında meydana gelen arayüzey potansiyelinin düşük enerjili azınlık taşıyıcılar bant eğilmesi tarafından iletmesine neden olmakta ve iletme katkıda bulunmasını engellemektedir (Shakouri vd. 1998, Li vd. 2016, Pakdel vd. 2018, Takashiri vd. 2016). Sonuç olarak Cr tohum tabakası ile hem elektriksel iletkenlik hem de Seebeck katsayısı artış göstermiş ve yüksek güç faktörüne yol açmıştır.

Cr tohum tabakası üzerine büyütülen filmlerin Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik değerleri yükselmiş ve yüksek güç faktörüne sebebiyet vermiştir. Ayrıca, güç faktörünün maksimum olduğu yer termoelektrik malzemelerin çalışma sıcaklıklarını belirlediğinden uygulamalar açısından önemli olarak PF değerini Cr tabakası ile daha düşük sıcaklıklara indirmek mümkün olmuştur. Tez çalışmasının devamında kalınlığa bağlı Cr tabakası

üzerine büyütülen örneklerin elektriksel taşınım parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimi verilecektir.

3.4 Bi_{0.9}Sb_{30.5}Te_{60.5} Filmlerinin Termoelektrik Özelliklerinin Boyuta Bağlı Değişimi

Yüksek güç faktörü elde etmek için Cr üzerine büyütülen farklı kalınlıktaki örneklerin XRD desenleri şekil 3.6'te verilmiştir. Şekil 3.6 b)'de görüldüğü üzere düşük boyutlara doğru inildikçe ana pik olan (015) pikinde düşük açılara genişleyerek kayma gözlenmektedir. Bu ise kalınlık azaldıkça ince filmlerde indüklenen mikrozorlanmanın arttığı ve birim hücrenin genişlemeye çalıştığını göstermektedir.

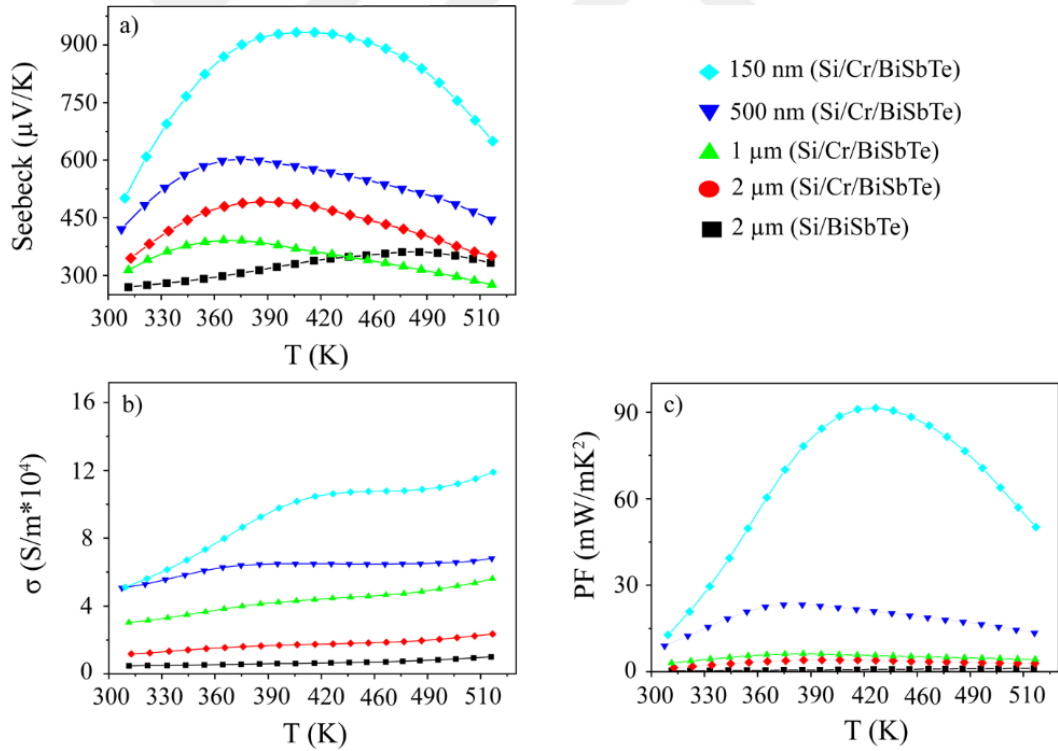


Şekil 3.6 Farklı kalınlıktaki filmlerin XRD desenleri a) $2\theta = 20^\circ - 55^\circ$, b) $2\theta = 26^\circ - 30^\circ$

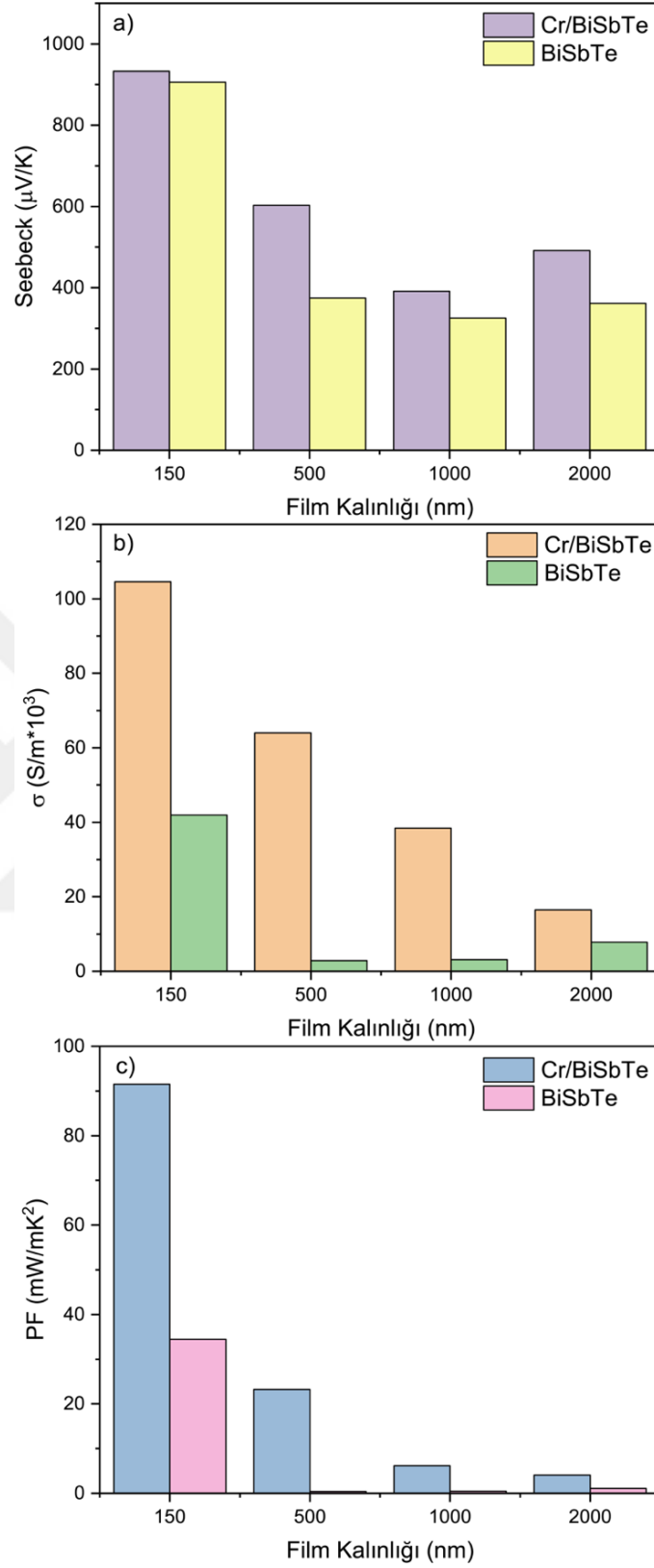
Şekil 3.6a'da filmlerin kalınlığı azaldıkça XRD piklerin şiddetlerinde değişme gözlenmekte bu ise kristal yönelimlerinin kalınlığa bağlı değiştiğini göstermektedir. Ana yönelim olan (015) düzlemine ek olarak 1 μm kalınlığa inildiğinde (0015) düzleminin yönelimi artmış olduğu gözlenmektedir. Kristal yöneliminin 1 μm kalınlığa inildiğinde ek düzlemlere parçalı olarak yönelmesi tane boyutlarının yönelimlerini de

değiştireceğinden ek saçılma merkezleri oluşturabilmektedir. Ek olarak düzlemlerin (0015) yönelimi 150 nm film için geçerli olmayıp, ana yönelme olan (015) pikine ek olarak (1010) düzleminde de tane boyutlarının yöneldiği XRD datalarından anlaşılmaktadır. Benzer tartışma Sb_2Te_3 termal buharlaştırma ile üretilen filmlerde gözlenmiş ve tane boyutlarının yönelimleri kalınlığa bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir (Shen vd. 2018).

Kalınlığa bağlı olarak ince filmlerin Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenliği ve güç faktörlerinin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 3.7'de verilmiştir. Elektriksel iletkenliğin kalınlık azaldıkça artış gösterdiği görülmektedir. En dramatik artış 150 nm film için gözlenmiş olup, buna Şekil 3.7 a'da görüldüğü üzere Seebeck katsayısı da eşlik etmektedir. Güç faktörü düşük boyutlu sistemlere indikçe artış göstermiş ve maksimum değerine 150 nm filmde ulaşmıştır.



Şekil 3.7 Kalınlığa bağlı ince filmlerin termoelektrik özellikleri a) Seebeck katsayısı b) elektriksel iletkenlik c) güç faktörü'nün sıcaklığa bağlı değişimleri.



Şekil 3.8 Kalınlığa bağlı taşınım parametrelerinin değişimi a) Maksimum Seebeck katsayısının değişimi b) Elektriksel iletkenliğin değişimi c) Güç faktörünün değişimi

Şekil 3.8'de Cr tohum tabakası üzerine büyütülen örneklerin (Cr/BiSbTe) taşınım parametrelerinin kalınlığa bağlı değişimi karşılaştırma yapılabilmesi açısından ara tabakasız örnekler (BiSbTe) ile birlikte verilmiştir. Ara tabakasız filmler için elektriksel iletkenlik kalınlık azaldıkça azalmış ve 150 nm filmlerde bu trend davranışın sağlanmadığı Şekil 3.8 b'de gözlenmiştir. Benzer davranış Cr tohum tabakası (Cr/BiSbTe) ince filmlerinde de gözlenmiştir. Ortama tane boyutlarının ve kristallenmenin ince filmlerin kalınlığı arttıkça artış göstermekte ve buna bağlı olarak tane boyutlarının sınırlarındaki iletim taşıyıcıların saçılmaları azalmaktadır (Das vd. 1988). 150 nm ince film kalınlığında üretilen filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri 2 μ m kalınlıktaki filmler ile karşılaştırıldığında yaklaşık 4 kat bir artış göstermiştir. Yüzey saçılmalarının düşük boyutlara inildiğinde artış göstermesi beklenmekte ancak tane yönelimlerinin ve safsızlık saçılmaların elektriksel iletkenlik değerlerinde daha dramatik etki ettiği gösterilmiştir (Josell vd. 2009). Cr tohum tabakası üzerine büyütülen filmlerin elektriksel iletkenlik değerlerindeki kalınlığa bağlı değişim benzer trend göstermiş ancak BiSbTe ile karşılaştırıldığında 150 nm 'de 2.5 kat artış gözlenmiştir. 2 μ m BiSbTe filmin elektriksel iletkenlik değeri ile karşılaştırıldığında ise 150 nm Cr/BiSbTe filmi yaklaşık 10 kat artış göstermiştir. Cr tohum tabakası ile BiSbTe ince film arayüzündeki heterokatman arasındaki bant kenarlarındaki süreksizlikler, büyüme koşulları ve buna bağlı olarak örgü uyumsuzlukları ile indüklenen iç alanın taşınım özelliklerini geliştirdiği gösterilmiştir (Shakouri vd. 1998). Seebeck katsayısının kalınlığa bağlı değişim ve tohum tabakasının etkisi ise Şekil 3.8'a da verilmiştir. Kalınlık azaldıkça Seebeck katsayısında Cr/BiSbTe ve BiSbTe filmler için artış gözlenmiştir. 1 μ m kalınlığındaki filmlerde parçalı kristal yönelimin değişmesi ve (1010) yönelimin artması nedeni ile trend davranışında farklılık gözlenmiştir (Mu vd. 2018). Cr tohum tabaka üzerine büyütülen ince filmlerin Seebeck katsayısı BiSbTe filmlerden daha yüksek olmakta ve 150 nm kalınlığa inildiğinde Seebeck katsayısı en yüksek değere ulaştığı gözlenmiştir.

Cr tohum tabakası üzerine büyütülen ince filmlerin termoelektrik taşınım parametrelerine etkisi kalınlığa bağlı olarak incelenmiştir. Elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısı kalınlık azaldıkça artış göstermekte ve 150 nm kritik kalınlık değerinde maksimum değerine ulaşmaktadır. Şekil 3.8 c'de güç faktörünün kalınlığa bağlı değişimi Cr/BiSbTe ve BiSbTe filmler için verilmiştir. Taşınım parametrelerindeki kritik kalınlık olan 150

nm'de gözlenen artış, PF değerini yükseltmiş ve Cr tohum tabakası üzerine büyütülen filmlerde PF değerinde yaklaşık 3 kat artış gözlenmiştir. Çizelge 3.1'de Cr tohum tabakası üzerine büyütülen filmlerin maksimum Seebeck katsayısı ve maksimum güç faktörü değerleri ulaştığı sıcaklıklar ile verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kalınlığa bağlı üretilen filmlerin ulaştığı maksimum Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

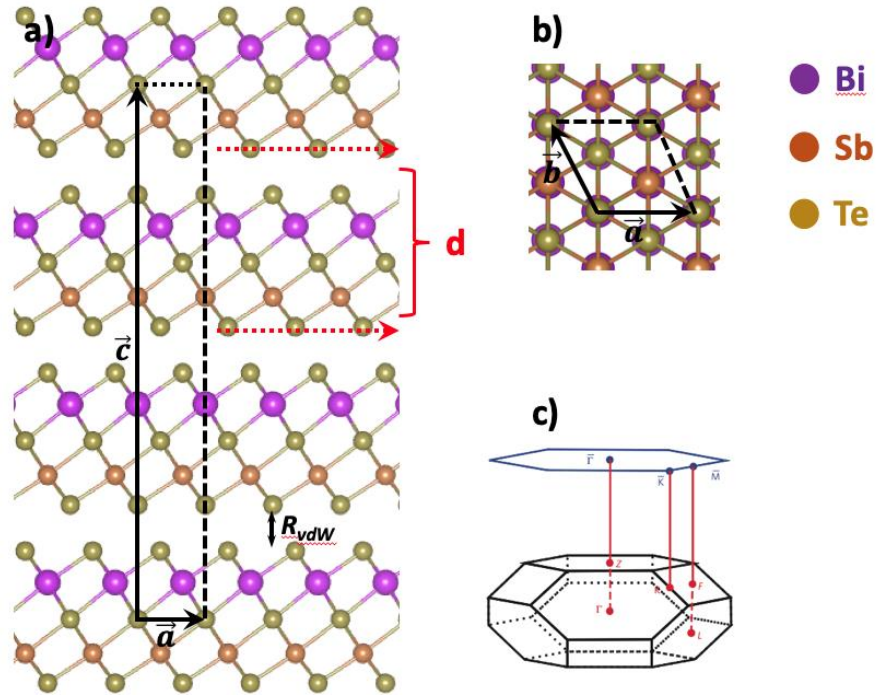
Film Kalınlığı	Sıcaklık (K)	Seebeck Katsayısı ($\mu\text{V/K}$)	Sıcaklık (K)	Güç Faktörü (mW/mK^2)
150 nm	420	933	430	91.5
500 nm	377	602	367	22.5
1 μm	368	391	388	6.2
2 μm	389	491	399	4.07

3.5 Düşük Boyutlu Yapılar

Isı enerjisini dönüştürülen termoelektrik cihazlarda polikristal ince film tabanlı van der Waals etkileşimlerinin dominant olduğu katmanlı yapılar çoğunlukla kullanılmaktadır. Atomik olarak ince (<1 nm) grafen ve benzeri 2D malzemeler esnek ve bükülmeye karşı sahip oldukları mukavemet vb. mekanik özelliklerinden dolayı giyilebilir teknolojilerde kullanılması öngörülmektedir (Juntunen vd. 2018, Cho vd. 2016). Polikristal tabanlı ince filmlerin domain sınırlarının termoelektrik özellikleri sınırladığı ve tek kristal ince film yapılarından daha düşük performansa sahip olmaları beklenmektedir (Kanahashi vd. 2020, Kang vd. 2021). Bu çalışmada ise tek kristal tabanlı katmanlı BiSbTe_3 yapısı dikkate alınmış, katman boyutunun bulk yapıdan başlayarak ve tek katmana doğru azaltılarak termoelektrik özellikleri DFT ve Boltzmann taşıyım denklemleri vasıtası ile hesaplanmıştır.

3.6 BiSbTe₃ Sisteminin Yapısal ve Elektronik Özellikleri

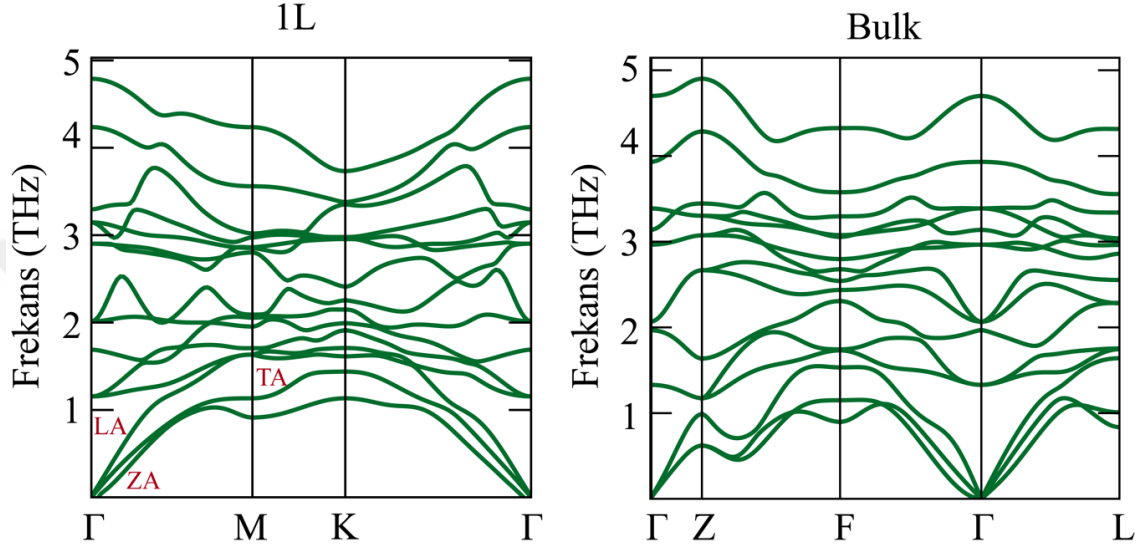
BiSbTe₃ bulk yapısı, c eksenine boyunca 5 atom kalınlığında dizilmiş "quintuple katman (QL)" olarak bilinen tabakaların oluşturduğu rombohedral kristal yapıya sahiptir. R-3m uzay grubuna (grup numarası 160) ait olan kristal yapıda a ve b birim hücre parametresi eşit ve aralarında 120°'lik açıya sahiptir (Şekil 1). Her bir QL yapısı, d ile gösterilen kalınlık boyunca Te1-Bi-Te2-Sb-Te1 atom dizilimine sahiptir. QL yapısında kimyasal bağın güçlü ve farklı QL yapıları birbirlerine bağlayan van der Waals tipi etkileşimler zayıftır. Bu nedenle, BiSbTe₃ filmlerin Bi₂Te₃ yapılarına benzer şekilde mekanik olarak ekfoliyelenebileceği ya da atomik olarak büyüyebileceği anlaşılmaktadır. Tek katmana doğru inebilecek bu yöntemler ile bir ya da birden fazla QL kalınlığına karşılık gelecek düşük boyutlu sistemler büyütülebilir.



Şekil 3.7 BiSbTe₃ bulk yapının şematik gösterimi a) ac düzlemi b) ba düzlemi c) 2-boyutlu ve 3-boyutlu hegzagonal Brillouin bölgesi

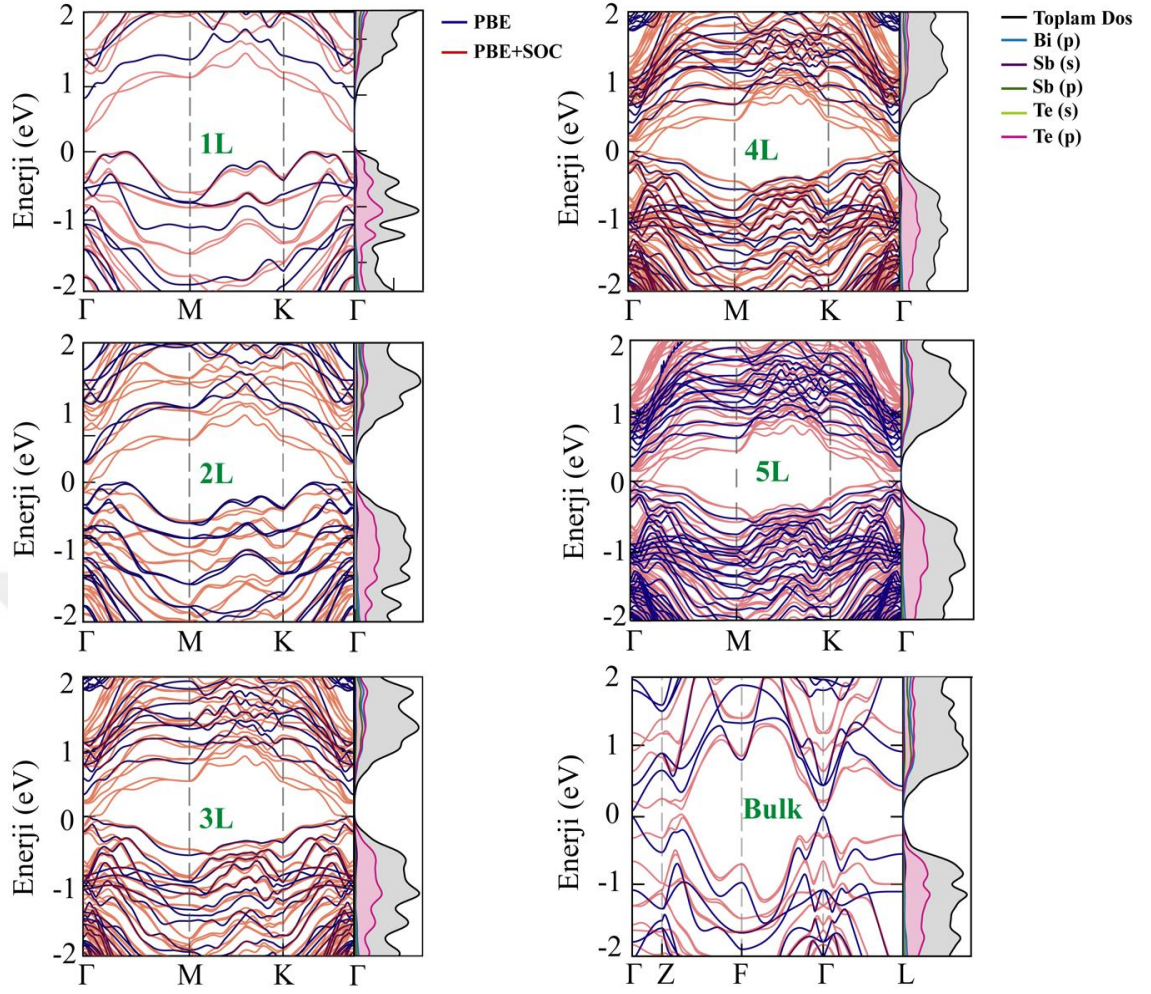
Bulk BiSbTe₃ sisteminin örgü parametreleri; $a = b = 4.38 \text{ Å}$ ve $c = 30.08 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan örgü parametresi deneysel Rietveld arıtımı ile XRD datalarından elde edilmiş Bi₂Te₃ sistemi ($a = b = 4.38 \text{ Å}$, $c = 30.50 \text{ Å}$) ile uyumludur.

(Atuchin vd. 2012). Tek katmana doğru gidildiğinde örgü parametresi $a = b = 4.36 \text{ \AA}$ olarak optimize edilmiş ve katmanlar arasındaki mesafeyi ifade eden d ise $7.48 \text{ \AA}$ olarak hesaplarda kullanılmıştır. Böylece her bir katman belirtilen d mesafesine göre büyütülmüş, optimize edildikten sonra termoelektrik özellikleri veren taşınım parametreleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.8 Tek katmanlı 1L ve Bulk BiSbTe₃ sisteminin fonon bant yapıları

Birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarında hesaplanan fonon dağılımlarının Tek katmanlı 1L ve Bulk yapı için şematik gösterimi Şekil 3.8'de verilmiştir. Her iki hesap için negatif fonon dağılımı gözlenmemiştir, bu ise BiSbTe₃ sisteminin Bulk ve 1L yapıda kararlı olduğu anlamına gelmektedir. 1L yapısı için fonon dağılımlarından düzlem içi enine dalga olan akustik TA ve boyuna dalga olan LA eğrileri Γ yakınlarda lineer davranış göstermekte ve düzlem doğrultusuna dik fleksural ZA eğrisi quadratik davranış göstermektedir. Bu ise 2-boyutlu malzemeler için karakteristiktir (Carrete vd. 2016). Maksimum fonon frekansı Bulk ve 1L sistemleri için yakın değerde olup, 1L için Γ noktasında 4.82 THz , bulk yapı için ise K noktasında 4.93 THz olarak hesaplanmıştır. Fonon frekanslarının değişimi içerdiği elementlerin atom kütleleri ile doğrudan ilişkilidir. Diğer sistemler ile karşılaştırıldığında Bi₂Te₂S tek katmanlı yapı için maksimum fonon frekansı 6.49 THz , Bi₂Te₂Se için 4.53 THz ve Bi₂Te₃ için ise 4.23 THz olarak rapor edilmiştir (Rashid vd. 2019).



Şekil 3.9 Katman sayısına bağlı olarak, bulk sistemine kadar hesaplanmış elektronik bant yapıları ve durum yoğunlukları. (PBE ve PBE+SOC eklenerek çözülmüş bant yapıları sırası ile mavi ve kırmızı eğriler olarak şematik gösterilmiştir)

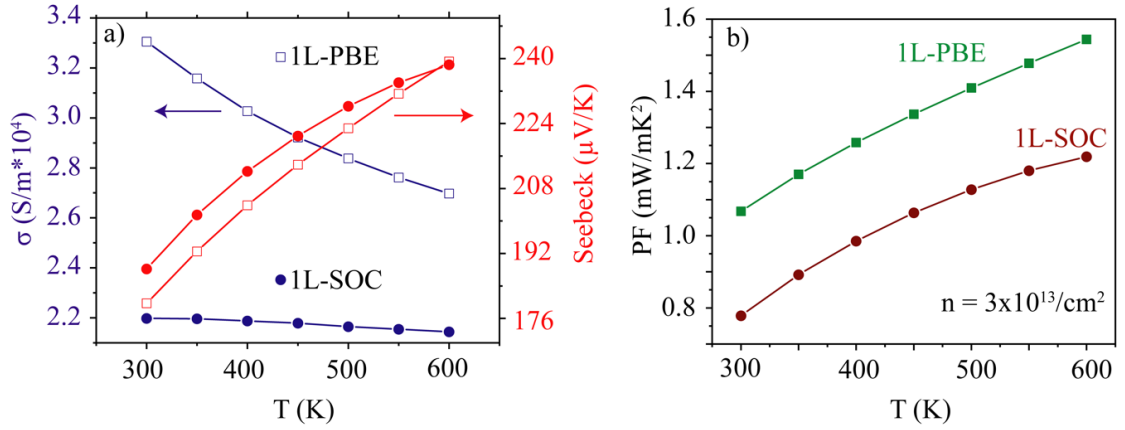
Elektronik bant yapıların katman boyutlarına göre bulk limitinde şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir. Bant aralığı bulk yapıdan başlayarak tek katmana doğru gidildiğinde azalma göstermektedir. Benzer etki Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 yapılar içinde gözlenmiştir (Sharma vd. 2016, Sung vd. 2014, Xu vd. 2022). Bant aralığının katman kalınlığı ile azalmasını kuantum sıkışıklığı etkisi ile açıklanabilir ("quantum confinement"). Bilindiği üzere, yarıiletken bir malzemenin bant özellikleri fiziksel boyutunun elektronların de Broglie dalgaboyuna yakın ya da küçük olduğu durumda enerji seviyelerinde kesikli durumlarının değişmesi ile açıklanabilir (Ploog vd. 1983). Durum yoğunlukları (DOS) değişimi incelediğinde katman boyutuna bağlı olarak benzer özellik göstermektedir. Fermi enerjisi

yakınlarında valans bant katkısı dominant olarak Te-p atomlarından gelmekte, iletken bant yakınlarında ise Bi-p ve Sb-s katkısı gözlenmektedir.

Bant aralıkları PBE hesaplarında 1L, 2L, 3L katmanlı yapılar için in-direk geçiş göstermiş ve sırası ile 0.765 eV, 0.386 eV, 0.313 eV olarak bulunmuştur. 4L, 5L ve Bulk yapıya doğru gidildiğinde bant aralık direk geçiş özelliği kazanmış ve bant aralıkları sırası ile 0.254 eV, 0.213 eV, 0.085 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bant aralıkları diğer raporlanan sonuçlar ve deneysel gözlenen datalar ile uyumludur. Bi₂Se₃ ve Bi₂Te₃ için sırası ile 0.32 eV ve 0.08 eV olarak hesaplanmıştır (Yazyev vd. 2010). Deneysel olarak ise Bi₂Te₃ 0.165 eV olarak ölçülmüştür (Chen vd. 2009). Spin-orbit etkileşimleri hesaplara katıldığında Bulk sisteminin elektronik bant yapısından Γ topolojik yüzey özelliğini belirten Dirak konisi gösterdiği görülmektedir (Wang vd. 2011). PBE-SOC altında 1L sistemi dışında diğer hesaplar metalik özellik göstermiştir. Bir sonraki bölümde hesaplanan termoelektrik taşıyım parametrelerinin sonuçları tartışılacaktır.

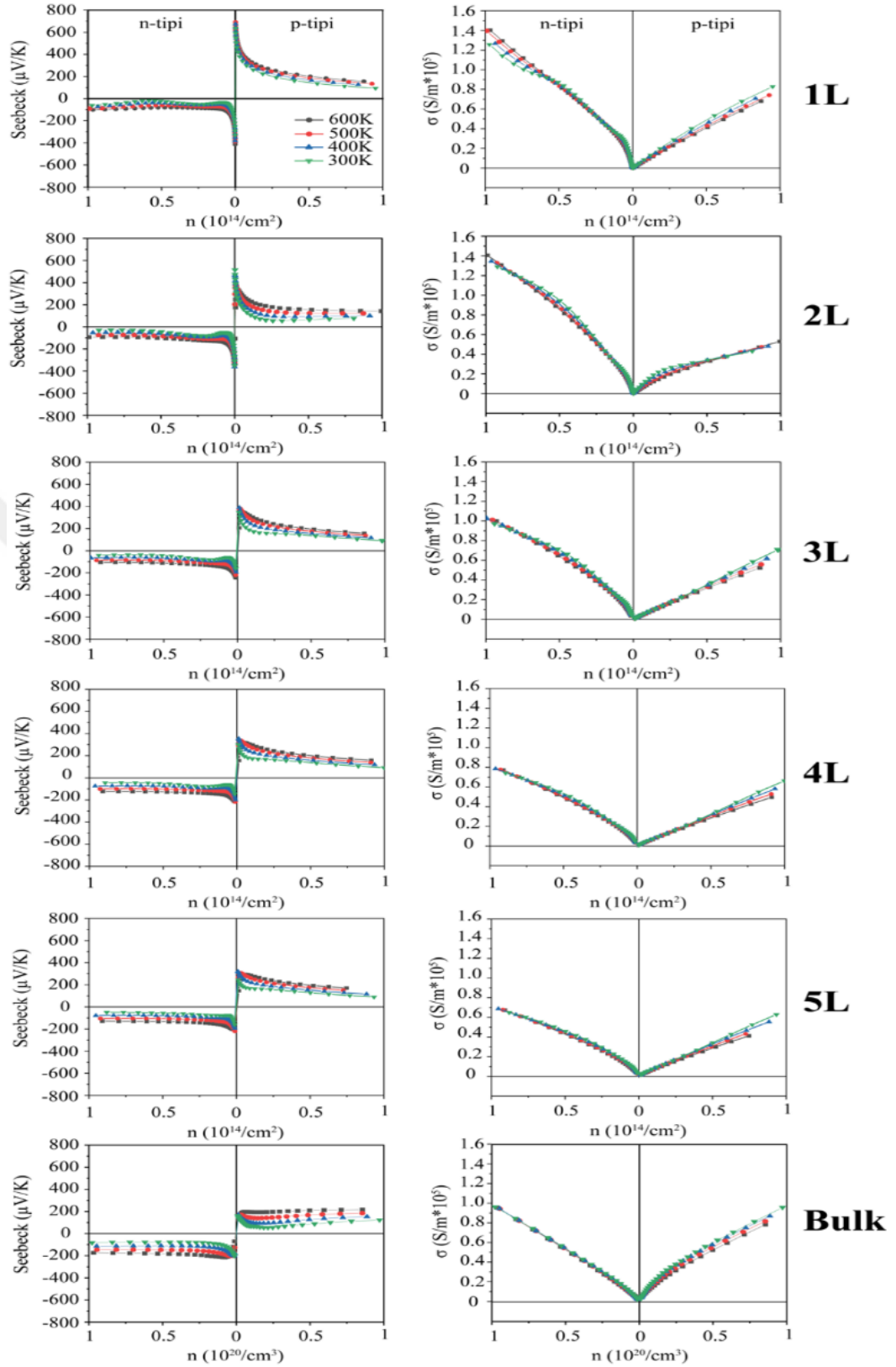
3.7 BiSbTe₃ Sisteminin Taşıyım Parametrelerinin Boyuta Bağlı Değişimi

Taşıyım parametreleri 1L yapılar için PBE ve spin orbit etkileşimi eklenmiş PBE-SOC altında elektriksel taşıyım parametreleri hesaplanmış ve sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 3.10'da verilmiştir. Elektriksel iletkenliğin hesaplarında durulma zamanı 1×10^{-14} s olarak alınmıştır (Diznab vd. 2019). 2-boyutlu malzemeler için bilinen optimum taşıyıcı konsantrasyonunda $n=3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ve p-tipi katkılamada hesaplar gerçekleştirilmiş ve güç faktörü değerleri hesaplanmıştır (Mak vd. 2019). Seebeck katsayısında 1L-PBE ve 1L-SOC hesaplarında dramatik bir farklılık gözlenmemiş ancak SOC eklenmesi ile elektriksel iletkenlikte azalma bulunmuştur. Elektriksel iletkenliğin etkin kütle ile ters orantılı olduğu bilinmektedir. Böylece, p-tipi katkılama ile maksimum valans bant yakınlarındaki bant yapısının daha yassı olması ve buna bağlı olarak hole taşıyıcıların etkin kütlelerinin 1L-PBE bant yapısında daha düşük olması ile açıklanabilir. 1L-SOC için deşik etkin kütlesi 0.495 m_0 ve 1L-PBE için ise 0.413 m_0 olarak hesaplanmıştır. 1L-PBE güç faktörü açısından Şekil 3.10 b'de gösterildiği gibi daha yüksek değere sahip olarak bulunmuştur.



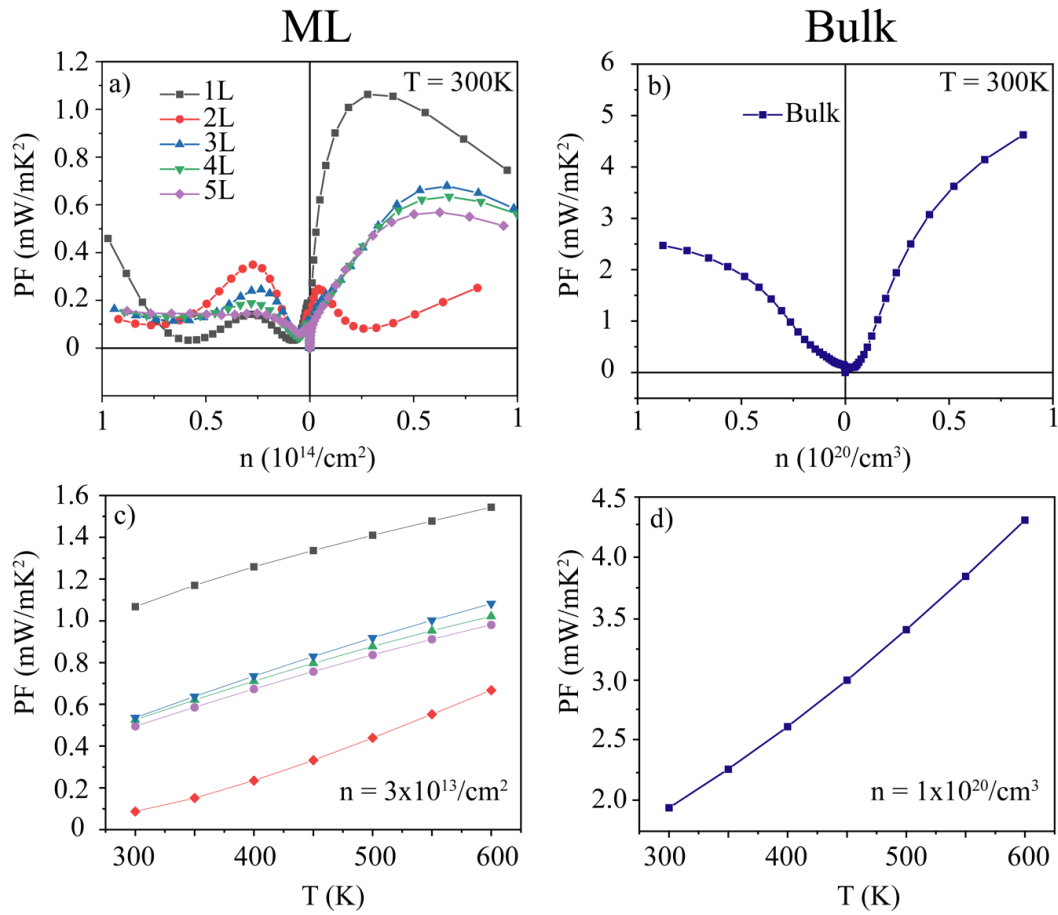
Şekil 3.10 1L tek katmanlı yapı için PBE ve PBE-SOC eklenmiş bant yapılarından elde edilen taşınım parametreleri a) Elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi b) Güç faktörü PF'nin sıcaklığa bağlı değişimi.

Elektriksel iletkenliğin ve Seebeck katsayısının taşıyıcı yoğunluğuna bağlı olarak farklı sıcaklıklarda hesaplanmış değerleri Şekil 3.11'de katman kalınlıklarına bağlı olarak ayrı şekilde gösterilmiştir. Elektriksel iletkenlik $\sigma = ne\mu$ bağıntısından beklenildiği gibi taşıyıcı yoğunluğu ile doğru orantılı değişmektedir. Sıcaklık artışı ile 300 K'den 600 K'e doğru çıkıldıkça elektriksel iletkenlik değer olarak azalmakta, değişim dramatik olmamaktadır. Katman kalınlığının 1L'dan bulk yapıya doğru artış göstermesi ile, n-tipi taşıyıcıların elektriksel iletkenliği azalmakta ve p-tipi taşıyıcıların elektriksel iletkenliğinde dramatik değişim gözlenmemektedir. Seebeck katsayısındaki değişim $S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh} m_d^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$ bağıntısı ile verilmekte burada taşıyıcı yoğunluğunun artışı ile Seebeck katsayısında azalış beklenmektedir. Katman kalınlığından bağımsız taşıyıcı yoğunluğunun artması ile Seebeck katsayısı azalmakta, bulk yapı için ise asimetrik davranış göstermektedir. En yüksek Seebeck katsayısı p-tipi taşıyıcıların katkılanması ile elde edilmiş olup katman kalınlığı arttıkça azalış göstermektedir.



Şekil 3.11 Katman kalınlıklarına bağlı olarak n- ve p-tip kariyer konstantrasyonu altında elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısının değışimi

Seebeck katsayısı değerlerini literatürde raporlanan tek katmanlı benzer yapılar ile karşılaştırıldığında; $\sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ kariyer konsantrasyonu altında p-tipi alaşımlar için $\sim 403.38 \mu\text{VK}^{-1}$ ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$), $\sim 437.01 \mu\text{VK}^{-1}$ (BiAs_2Te_3), $\sim 424.42 \mu\text{VK}^{-1}$ ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$), $\sim 415.75 \mu\text{VK}^{-1}$ (BiPTe_3), $\sim 426.58 \mu\text{VK}^{-1}$ (BiSbTe_3) olarak raporlanmıştır (Li vd. 2023). Aynı p-tipi taşıyıcı yoğunluğunda hesaplanan Seebeck katsayısı; $464.75 \mu\text{VK}^{-1}$ (1L), $306.47 \mu\text{VK}^{-1}$ (2L), $346.98 \mu\text{VK}^{-1}$ (3L), $300.22 \mu\text{VK}^{-1}$ (4L), $242.76 \mu\text{VK}^{-1}$ (5L) olarak hesaplanmıştır. Bulk için ise $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ taşıyıcı yoğunluğu altında Seebeck katsayısı $66.97 \mu\text{VK}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.12 Boyuta bağlı güç faktörü değerinin değişimi

a) 300 K'de farklı katmanların güç faktörünün taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı değişimi b) 300 K'de bulk yapı için güç faktörünün taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı değişimi c) Sabit taşıyıcı yoğunluğunda sıcaklığa bağlı PF değerinin farklı katmanlarda değişimi d) Sabit taşıyıcı yoğunluğunda bulk sistemin PF değerinin sıcaklığa bağlı değişimi

Taşıyıcı konsantrasyonlarının taşınım parametrelere etkisini inceledikten sonra, güç faktörü değerleri hesaplanmış ve şekil 3.12'de verilmiştir. n- ve p-tipi katkılama ile PF değerinin farklı katman kalınlıklarında ve sıcaklığa bağlı değişimi şekil 3.12 a ve b'de gösterilmiştir. BiSbTe₃ sisteminin p-tipi katkılama ile elde PF değerinin kalınlıktan bağımsız olarak n-tipi katkılamadan yüksek olduğu bulunmuştur. PF değerinin taşıyıcı konsantrasyonu artışı ile belirli bir eşik değerine kadar artıp, daha sonra kariyer konsantrasyonu ile azalma gösterdiği gözlenmiştir. 300 K'de katman kalınlığı azaltılarak PF değerinde artış gözlenmekte, en yüksek PF 1L'da elde edilmiştir. Sabit taşıyıcı konsantrasyonu altında hesaplanan PF değerlerinde ise, tabaka kalınlığı azaldıkça PF değerinde artış gözlenmekte tek katman kalınlıklarında 1L-3L-5L kendi aralarında trend göstermektedir. 2L-4L kalınlığındaki PF değerleri katman kalınlığı azaldıkça azalmakta ve bu azalış tek haneli katman kalınlığına sahip tabakalar ile karşılaştırıldığında daha dramatik olmaktadır. Bu nedenle 3L tabakalı filmin güç faktörü 4L tabakalı filmde yüksek, 4L tabakalı filmin PF değeri ise 5L filmde çok kısa bir fark ile yüksek gözlenmektedir (Şekil 3.12 c). Bulk sistem ile karşılaştırıldığında ise en yüksek elde edilen PF değeri yaklaşık 1.4 mW/mK² olmasına karşılık, bulk sistemde bu değer tepe noktasına ulaşmadığı gözlenirse bile yaklaşık 4 kat fazla olarak bulunmuştur.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında deneysel ve teorik olarak p-tipi $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$ yarıiletken malzemenin boyuta bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Magnetron saçtırma tekniği ile filmlerin üretim parametreleri belirlenmiş ve alttaş olarak termal oksit p-tipi silikon seçilmiştir. Alttaş sıcaklığı uygun kristallenmeyi sağlamak için 523 K olarak belirlenmiştir. Üretim parametreleri ise 25 W ve 14.5 mTorr basınç olarak optimize edilmiştir. En yüksek termoelektrik özellikleri belirtilen üretim parametresinde ve $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{30.5}\text{Te}_{60.5}$ olan filmler gerçekleştirmiştir. Filmlerin yapışıcılık ve kristallenme yönelimleri ile termoelektrik özelliklerini geliştirmek için Cr tabakası seçilmiş ve filmler farklı kalınlıklarda 50 nm Cr tohum tabakası üzerine büyütülmüştür. Cr tohum tabakası ile karşılaştırma yapılması için aynı kalınlıkta film büyütülmüş; yapısal, yüzeysel ve taşınım parametrelerinin ölçümü gerçekleştirilmiştir. Cr tohum tabakası ile kristal yöneliminin (015) düzleminde miktarı artmış F değeri 0.24'den 0.32'ye çıkmıştır. Buna ek olarak ortalama tane boyutu artmış 0.36 nm'den 0.52 nm'ye yükselmiştir. Cr tohum tabakası filmler üzerindeki mikrozorlanma değerini de arttırmış ve 2.84×10^{-4} 'den 3.8×10^{-4} değerine yükselmiştir. Filmlerin Cr tohum tabakası ile yapısal özelliklerinden gelen bu değişiklikler termoelektrik özelliklere etki etmiş ve PF ile Seebeck katsayısı Cr tohum tabakası ile artış göstermiştir. Tezin devamında ise farklı kalınlıklarda Cr tohum tabakası üzerine filmler optimize parametreler ile büyütülmüş ve boyuta bağlı taşınım parametreleri ölçülmüştür. En yüksek PF değeri kalınlık azaldıkça elde edilmiş ve 2 μm film için 4.07 mW/mK^2 değerinden 150 nm film için 91.5 mW/mK^2 değerine yükselmiştir. Tezin ikinci kısmında teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve tek kristal BiSbTe_3 malzemesi bulk yapıdan başlayarak tek katmanlı yapıya kadar elektronik ve taşınım özellikleri hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda her bir katman için hesaplar gerçekleştirilmiş ve kariyer konsantrasyonu ile taşınım parametrelerinin değişimi hesaplanmıştır. Tek katman için maksimum PF değeri p-tipi katkılamalar için gözlenlenmiş ve 300 K'de 1.05 mW/mK^2 olarak $2.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ kariyer konsantrasyonu altında elde edilmiştir. Elde edilen PF değeri katman kalınlıkları arttıkça azalmıştır.

Çizelge 4.1 Çeşitli p-tipi BiSbTe filmlerin Seebeck katsayı ve güç faktörü değerleri

Film Kompozisyonu	Seebeck Katsayısı ($\mu\text{V/K}$)	Güç Faktörü (mW/mK^2)	Kaynak
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	250	0.035	Zhu vd. 2014 Takashiri vd. 2014
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	219	3.8	Liao vd. 2011
$\text{Bi}_{0.7}\text{Sb}_{1.3}\text{Te}_3$	164	0.014	Schumacher vd. 2012
$\text{Bi}_{0.1}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_3$	135	0.01	Mzerd vd. 1995
$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ML	130	8.5	Venkatasubramanian vd. 2001
150 nm Cr/BiSbTe	933	91.5	*
500 nm Cr/BiSbTe	602	22.5	*
1 μm Cr/BiSbTe	391	6.2	*
2 μm Cr/BiSbTe	491	4.07	*

Magnetron saçtırma endüstriyel olarak uygulanan ve seri üretime kolaylıkla entegre edilecek ince film üretim yönteminin başında yer alır. Cr metali genellikle mikrofabrikasyon teknolojisinde silikon alttaş üzerine uygulanan ince bir kaplama olup, yapışıcı özelliği sayesinde üzerine kaplanacak Au benzeri kimyasal olarak reaktif olmayan metallerin yüzeye yapışıcılığını arttırmak için kullanılmaktadır. Benzer şekilde bu çalışma ile Bi tabanlı p-tipi yarıiletken malzemelerin yapışıcılığı ile termoelektrik özelliklerini arttırdığı gözlenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında üretilen filmlerde elde edilen en yüksek güç faktörü 150 nm kalınlıkta film için elde edilmiştir. Kaplamada harcanan malzeme miktarının daha kalın filmlere göre az olmasından dolayı maliyet düşürücü etkiye sahip olması, esnek elektronik ve mikrobatarya uygulamaları gibi enerji hasatlama teknolojilerinde 150 nm filmin yüksek kullanabileceğini göstermiştir.

Teorik hesaplar ile tek kristal formunda dikkate alınan BiSbTe₃ sisteminin sistematik olarak bulk yapıdan başlayarak farklı katman kalınlıklarında hesaplanmış, katman kalınlığı ile güç faktörü değerlerinin azaldığı bulunmuştur. Tek katmana inildiğinde ise güç

faktöründe artış hesaplanmış ancak bulk yapıdan yine de daha az olduğu görülmüştür. Böylece tek kristal formunda moleküler demet epitaksi (MBE) vb. sistemler ile üretilebilecek BiSbTe malzemelerin düşük boyutlarda termoelektrik özellikleri, endüstriyel olarak magnetron saçtırma sistemi ile büyütülecek filmlere nazaran daha az olması beklenmektedir. Polikristal formunda büyütülen filmler ile termoelektrik özelliklere tanecik boyutu, tanecik sınırlarının dağılımı, uygulanacak tohum tabakası ve harici zorlanma gibi faktörlerin yüksek termoelektrik verim elde etmek için seçilecek yöntemler olduğu sonucu çıkarılmaktadır. Bu yöntemler ile elektronik bant yapılarında meydana gelecek değişiklik; durum yoğunluklarının değişimi, mobilite ve etkin kütleyle olan sonuçları, safsızlık bantların fermi düzeyi yakınlarında oluşumu, antisite kusurların yine elektronik bantlara olan etkisi gibi termoelektrik özellikleri değiştiren parametrelerin teorik hesaplar ile detaylı çalışılması, deneysel yöntemlerin sonuçlarının anlaşılması için önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, A., & Han, S. (2021). Fabrication, micro-structure characteristics and transport properties of co-evaporated thin films of Bi₂Te₃ on AlN coated stainless steel foils. *Scientific Reports*, 11(1), 4041.
- Atuchin, V. V., Gavrilova, T. A., Kokh, K. A., Kuratieva, N. V., Pervukhina, N. V., & Surovtsev, N. V. (2012). Structural and vibrational properties of PVT grown Bi₂Te₃ microcrystals. *Solid state communications*, 152(13), 1119-1122.
- Belkind, A., & Jansen, F. (1998). Anode effects in magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 99(1-2), 52-59.
- Bell, L. E. (2008). Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 321(5895), 1457-1461.
- Bell, L. E., LaGrandeur, J., & Crane, D. T. (2011). Progress report on vehicular waste heat recovery using a cylindrical thermoelectric generator.
- Bentley, R. E. (Ed.). (1998). *Handbook of temperature measurement Vol. 3: the theory and practice of thermoelectric thermometry* (Vol. 3). Springer Science & Business Media.
- Bilc, D. I., Hautier, G., Waroquiers, D., Rignanese, G. M., & Ghosez, P. (2015). Low-dimensional transport and large thermoelectric power factors in bulk semiconductors by band engineering of highly directional electronic states. *Physical review letters*, 114(13), 136601.
- Biswas, K., He, J., Blum, I. D., Wu, C. I., Hogan, T. P., Seidman, D. N., ... & Kanatzidis, M. G. (2012). High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 489(7416), 414-418.
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953.
- Bux, S. K., Fleurial, J. P., & Kaner, R. B. (2010). Nanostructured materials for thermoelectric applications. *Chemical Communications*, 46(44), 8311-8324.
- C. B. Satterthwaite and R. W. Ure. Electrical and Thermal Properties of Bi₂Te₃. *Physical Review*, 108(5):1164–1170, dec 1957.
- Cao, L., Deng, Y., Gao, H., Wang, Y., Chen, X., & Zhu, Z. (2015). Towards high refrigeration capability: The controllable structure of hierarchical Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ flakes on a metal electrode. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(10), 6809-6818.
- Carrete, J., Li, W., Lindsay, L., Broido, D. A., Gallego, L. J., & Mingo, N. (2016). Physically founded phonon dispersions of few-layer materials and the case of borophene. *Materials Research Letters*, 4(4), 204-211.
- Chang, H. C., Chen, C. H., & Kuo, Y. K. (2013). Great enhancements in the thermoelectric power factor of BiSbTe nanostructured films with well-ordered interfaces. *Nanoscale*, 5(15), 7017-7025.

- Chen, C. L., Wang, H., Chen, Y. Y., Day, T., & Snyder, G. J. (2014). Thermoelectric properties of p-type polycrystalline SnSe doped with Ag. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(29), 11171-11176.
- Chen, Y. L., Analytis, J. G., Chu, J. H., Liu, Z. K., Mo, S. K., Qi, X. L., ... & Shen, Z. X. (2009). Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi₂Te₃. *science*, 325(5937), 178-181.
- Cho, C., Wallace, K. L., Tzeng, P., Hsu, J. H., Yu, C., & Grunlan, J. C. (2016). Outstanding low temperature thermoelectric power factor from completely organic thin films enabled by multidimensional conjugated nanomaterials. *Advanced Energy Materials*, 6(7), 1502168.
- Cicek, M. M., Saritas, S., Yildirim, O., & Emre, B. (2020). Effect of the low constituent boron on martensitic transformation, magnetic, and magnetocaloric properties of Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ Heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 845, 155493.
- Crane, D., LaGrandeur, J., Jovovic, V., Ranalli, M., Adldinger, M., Poliquin, E., ... & Maranville, C. (2013). TEG on-vehicle performance and model validation and what it means for further TEG development. *Journal of electronic materials*, 42, 1582-1591.
- Çiçek, M. M., Demirtas, M., & Durgun, E. (2021). Tuning thermoelectric efficiency of monolayer indium nitride by mechanical strain. *Journal of Applied Physics*, 129(23).
- Das, V. D., & Soundararajan, N. (1988). Size and temperature effects on the thermoelectric power and electrical resistivity of bismuth telluride thin films. *Physical Review B*, 37(9), 4552.
- Date, A., Date, A., Dixon, C., & Akbarzadeh, A. (2014). Theoretical and experimental study on heat pipe cooled thermoelectric generators with water heating using concentrated solar thermal energy. *Solar energy*, 105, 656-668.
- Diznab, M. R., Maleki, I., Vaez Allaei, S. M., Xia, Y., & Naghavi, S. S. (2019). Achieving an ultrahigh power factor in Sb₂Te₂Se monolayers via valence band convergence. *ACS applied materials & interfaces*, 11(50), 46688-46695.
- Dresselhaus, M. S., Chen, G., Tang, M. Y., Yang, R. G., Lee, H., Wang, D. Z., ... & Gogna, P. (2007). New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Advanced materials*, 19(8), 1043-1053.
- Faleev, S. V., & Léonard, F. (2008). Theory of enhancement of thermoelectric properties of materials with nanoinclusions. *Physical Review B*, 77(21), 214304.
- Fontaras, G., Zacharof, N. G., & Ciuffo, B. (2017). Fuel consumption and CO₂ emissions from passenger cars in Europe—Laboratory versus real-world emissions. *Progress in energy and combustion Science*, 60, 97-131.
- Forman, C., Muritala, I. K., Pardemann, R., & Meyer, B. (2016). Estimating the global waste heat potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1568-1579.
- Fu, C., Bai, S., Liu, Y., Tang, Y., Chen, L., Zhao, X., & Zhu, T. (2015). Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials. *Nature communications*, 6(1), 8144.

- Fu, C., Zhu, T., Liu, Y., Xie, H., & Zhao, X. (2015). Band engineering of high performance p-type FeNbSb based half-Heusler thermoelectric materials for figure of merit $zT > 1$. *Energy & Environmental Science*, 8(1), 216-220.
- Furushima, R., Tanaka, S., Kato, Z., & Uematsu, K. (2010). Orientation distribution–Lotgering factor relationship in a polycrystalline material—as an example of bismuth titanate prepared by a magnetic field. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 118(1382), 921-926.
- Gayner, C., & Amouyal, Y. (2020). Energy filtering of charge carriers: current trends, challenges, and prospects for thermoelectric materials. *Advanced Functional Materials*, 30(18), 1901789
- Gayner, C., & Kar, K. K. (2016). Recent advances in thermoelectric materials. *Progress in Materials Science*, 83, 330-382.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer
- Goncalves, L. M., Couto, C., Alpuim, P., Rolo, A. G., Völklein, F., & Correia, J. H. (2010). Optimization of thermoelectric properties on Bi₂Te₃ thin films deposited by thermal co-evaporation. *Thin Solid Films*, 518(10), 2816-2821.
- Gudmundsson, J. T. (2020). Physics and technology of magnetron sputtering discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 29(11), 113001.
- Gudmundsson, J. T., & Lundin, D. (2020). Introduction to magnetron sputtering. In *High power impulse magnetron sputtering* (pp. 1-48). Elsevier.
- Hao, F., Qiu, P., Tang, Y., Bai, S., Xing, T., Chu, H. S., ... & Chen, L. (2016). High efficiency Bi₂Te₃-based materials and devices for thermoelectric power generation between 100 and 300 C. *Energy & Environmental Science*, 9(10), 3120-3127.
- Haras, M., & Skotnicki, T. (2018). Thermoelectricity for IoT—A review. *Nano Energy*, 54, 461-476.
- Heremans, J. P., Jovovic, V., Toberer, E. S., Saramat, A., Kurosaki, K., Charoenphakdee, A., ... & Snyder, G. J. (2008). Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*, 321(5888), 554-557.
- Heremans, J. P., Thrush, C. M., Morelli, D. T., & Wu, M. C. (2002). Thermoelectric power of bismuth nanocomposites. *Physical review letters*, 88(21), 216801.
- Heremans, J. P., Wiendlocha, B., & Chamoire, A. M. (2012). Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors. *Energy & Environmental Science*, 5(2), 5510-5530.
- Hicks, L. D., & Dresselhaus, M. S. (1993). Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, 47(19), 12727.
- Hippert, F., Kowalczyk, P., Bernier, N., Sabbione, C., Zucchi, X., Térébénec, D., ... & Noé, P. (2020). Growth mechanism of highly oriented layered Sb₂Te₃ thin films on various materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53(15), 154003.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.

- Hong, M., Chen, Z. G., Yang, L., Zou, Y. C., Dargusch, M. S., Wang, H., & Zou, J. (2018). Realizing zT of 2.3 in $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{In}_y\text{Te}$ via reducing the phase-transition temperature and introducing resonant energy doping. *Advanced materials*, 30(11), 1705942.
- Ishibe, T., Tomeda, A., Watanabe, K., Kamakura, Y., Mori, N., Naruse, N., ... & Nakamura, Y. (2018). Methodology of thermoelectric power factor enhancement by controlling nanowire interface. *ACS applied materials & interfaces*, 10(43), 37709-37716.
- J. Kim, J.H. Lim, N.V. Myung, Composition- and crystallinity-dependent thermoelectric properties of ternary $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_y$ films, *Appl. Surf. Sci.* 429 (2018)
- Jeon, S. J., Oh, M., Jeon, H., Hyun, S., & Lee, H. J. (2011). Effects of post-annealing on thermoelectric properties of bismuth–tellurium thin films deposited by co-sputtering. *Microelectronic engineering*, 88(5), 541-544.
- Jeon, S. J., Oh, M., Jeon, H., Hyun, S., & Lee, H. J. (2011). Effects of post-annealing on thermoelectric properties of bismuth–tellurium thin films deposited by co-sputtering. *Microelectronic engineering*, 88(5), 541-544.
- Josell, D., Brongersma, S. H., & Tókei, Z. (2009). Size-dependent resistivity in nanoscale interconnects. *Annual Review of Materials Research*, 39, 231-254.
- Jung, Y. S., Lee, D. W., & Jeon, D. Y. (2004). Influence of dc magnetron sputtering parameters on surface morphology of indium tin oxide thin films. *Applied surface science*, 221(1-4), 136-142.
- Junlabhut, P., Nuthongkum, P., Sakulkalavek, A., Harnwunggmoung, A., Limsuwan, P., & Sakdanuphab, R. (2020). Enhancing the thermoelectric properties of sputtered Sb_2Te_3 thick films via post-annealing treatment. *Surface and Coatings Technology*, 387, 125510.
- Juntunen, T., Jussila, H., Ruoho, M., Liu, S., Hu, G., Albrow-Owen, T., ... & Tittonen, I. (2018). Inkjet printed large-area flexible few-layer graphene thermoelectrics. *Advanced Functional Materials*, 28(22), 1800480.
- Kanahashi, K., Pu, J., & Takenobu, T. (2020). 2D materials for large-area flexible thermoelectric devices. *Advanced Energy Materials*, 10(11), 1902842.
- Kang, M., Chai, H. J., Jeong, H. B., Park, C., Jung, I. Y., Park, E., Çiçek, M.M. ... & Kang, K. (2021). Low-temperature and high-quality growth of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ layered semiconductors via cracking metal–organic chemical vapor deposition. *ACS nano*, 15(5), 8715-8723
- Kim, K., Kim, G., Lee, H., Lee, K. H., & Lee, W. (2018). Band engineering and tuning thermoelectric transport properties of p-type $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$ by Pb doping for low-temperature power generation. *Scripta Materialia*, 145, 41-44.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Kresse, G., & 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.

- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16), 11169.
- Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical review B*, 47(1), 558.
- Kresse, G., & Hafner, J. (1994). Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 49(20), 14251.
- Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, 59(3), 1758.
- Kusagaya, K., & Takashiri, M. (2015). Investigation of the effects of compressive and tensile strain on n-type bismuth telluride and p-type antimony telluride nanocrystalline thin films for use in flexible thermoelectric generators. *Journal of Alloys and Compounds*, 653, 480-485.
- L. Wilkens, Diploma thesis, Dresden University of Technology, 2020.
- Lee, H. J., Park, H. S., Han, S., & Kim, J. Y. (2012). Thermoelectric properties of n-type Bi–Te thin films with deposition conditions using RF magnetron co-sputtering. *Thermochimica acta*, 542, 57-61.
- Lee, J. K., Park, S. D., Kim, B. S., Oh, M. W., Cho, S. H., Min, B. K., ... & Kim, M. H. (2010). Control of thermoelectric properties through the addition of Ag in the Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ alloy. *Electronic Materials Letters*, 6, 201-207.
- Lee, J. K., Park, S. D., Kim, B. S., Oh, M. W., Cho, S. H., Min, B. K., ... & Kim, M. H. (2010). Control of thermoelectric properties through the addition of Ag in the Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ alloy. *Electronic Materials Letters*, 6, 201-207.
- Li, A., Hu, C., He, B., Yao, M., Fu, C., Wang, Y., ... & Zhu, T. (2021). Demonstration of valley anisotropy utilized to enhance the thermoelectric power factor. *Nature Communications*, 12(1), 5408.
- Li, J. F., Liu, W. S., Zhao, L. D., & Zhou, M. (2010). High-performance nanostructured thermoelectric materials. *NPG Asia Materials*, 2(4), 152-158.
- Li, T., Pu, J., Yu, T., Hu, Z., & Shao, X. (2023). Substituted (P, As, Sb, S and Se) of two dimensional Bi₂Te₃ monolayer under stress at high temperature: achieving high thermoelectric performance. *New Journal of Chemistry*.
- Li, Y., Dou, Y., Qin, X., Zhang, J., Xin, H., Li, D., ... & Li, C. (2016). Enhanced thermoelectric figure of merit in p-type β -Zn₄Sb₃/Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ nanocomposites. *RSC Advances*, 6(15), 12243-12248.
- Liao, C. N., Su, X. W., Liou, K. M., & Chu, H. S. (2011). Electrical and thermal transport properties of electrically stressed Bi–Sb–Te nanocrystalline thin films. *Thin Solid Films*, 519(13), 4394-4399.
- Liu, T. H., Zhou, J., Li, M., Ding, Z., Song, Q., Liao, B., ... & Chen, G. (2018). Electron mean-free-path filtering in Dirac material for improved thermoelectric performance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(5), 879-884.

- Liu, Y., Sahoo, P., Makongo, J. P., Zhou, X., Kim, S. J., Chi, H., ... & Poudeu, P. F. (2013). Large enhancements of thermopower and carrier mobility in quantum dot engineered bulk semiconductors. *Journal of the American Chemical Society*, 135(20), 7486-7495.
- Loupis, M., Papanikolaou, N., & Prousalidis, J. (2013, June). Fuel consumption reduction in marine power systems through thermoelectric energy recovery. In *Proceedings of the 2nd International MARINELIVE Conference on All Electric Ship, Athens, Greece* (pp. 3-5).
- Madsen, G. K., & Singh, D. J. (2006). BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1), 67-71.
- Madsen, G. K., Carrete, J., & Verstraete, M. J. (2018). BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients. *Computer Physics Communications*, 231, 140-145.
- Mak, K. F., Lui, C. H., Shan, J., & Heinz, T. F. (2009). Observation of an electric-field-induced band gap in bilayer graphene by infrared spectroscopy. *Physical review letters*, 102(25), 256405.
- Makongo, J. P., Misra, D. K., Zhou, X., Pant, A., Shabetai, M. R., Su, X., ... & Poudeu, P. F. (2011). Simultaneous large enhancements in thermopower and electrical conductivity of bulk nanostructured half-Heusler alloys. *Journal of the American Chemical Society*, 133(46), 18843-18852.
- Miller, G. R., & Li, C. Y. (1965). Evidence for the existence of antistructure defects in bismuth telluride by density measurements. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 26(1), 173-177.
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6), 1272-1276.
- Mu, X., Zhou, H., He, D., Zhao, W., Wei, P., Zhu, W., ... & Zhang, Q. (2017). Enhanced electrical properties of stoichiometric Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ film with high-crystallinity via layer-by-layer in-situ Growth. *Nano Energy*, 33, 55-64.
- Muñoz-Rojo, M., Caballero-Calero, O., & Martín-González, M. (2013). Electrical contact resistances of thermoelectric thin films measured by Kelvin probe microscopy. *Applied Physics Letters*, 103(18).
- Murmu, P. P., Chong, S. V., Storey, J., Rubanov, S., & Kennedy, J. (2019). Secondary phase induced electrical conductivity and improvement in thermoelectric power factor of zinc antimonide films. *Materials Today Energy*, 13, 249-255.
- Mzerd, A., Tcheliabou, F., Sackda, A., & Boyer, A. (1995). Improvement of thermal sensors based on Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ and Bi_{0.1}Sb_{1.9}Te₃. *Sensors and Actuators A: Physical*, 47(1-3), 387-390.
- Nandihalli, N., Liu, C. J., & Mori, T. (2020). Polymer based thermoelectric nanocomposite materials and devices: Fabrication and characteristics. *Nano Energy*, 78, 105186.
- Narducci, D. (2019). Thermoelectric harvesters and the internet of things: technological and economic drivers. *Journal of Physics: Energy*, 1(2), 024001.

- Narducci, D. (2019). Thermoelectric harvesters and the internet of things: technological and economic drivers. *Journal of Physics: Energy*, 1(2), 024001.
- Ohta, H., Kim, S., Mune, Y., Mizoguchi, T., Nomura, K., Ohta, S., ... & Koumoto, K. (2007). Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃. *Nature materials*, 6(2), 129-134.
- Pakdel, A., Guo, Q., Nicolosi, V., & Mori, T. (2018). Enhanced thermoelectric performance of Bi-Sb-Te/Sb₂O₃ nanocomposites by energy filtering effect. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(43), 21341-21349.
- Parker, D., Chen, X., & Singh, D. J. (2013). High three-dimensional thermoelectric performance from low-dimensional bands. *Physical review letters*, 110(14), 146601.
- Parsons, R., Vossen, J. L., & Kern, W. (1991). Sputter deposition processes. *Thin film processes II*, 2, 177.
- Pei, Y. L., & Liu, Y. (2012). Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe, and PbS. *Journal of Alloys and Compounds*, 514, 40-44.
- Pei, Y., Shi, X., LaLonde, A., Wang, H., Chen, L., & Snyder, G. J. (2011). Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 473(7345), 66-69.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865
- Petsagkourakis, I., Tybrandt, K., Crispin, X., Ohkubo, I., Satoh, N., & Mori, T. (2018). Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation. *Science and technology of advanced materials*, 19(1), 836-862.
- Ploog, K., & Döhler, G. H. (1983). Compositional and doping superlattices in III-V semiconductors. *Advances in Physics*, 32(3), 285-359.
- Prado-Gonjal, J., Phillips, M., Vaqueiro, P., Min, G., & Powell, A. V. (2018). Skutterudite thermoelectric modules with high volume-power-density: scalability and reproducibility. *ACS Applied Energy Materials*, 1(11), 6609-6618.
- Prevéy, P. S. (2000). X-ray diffraction characterization of crystallinity and phase composition in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal of thermal spray technology*, 9, 369-376.
- Ranalli, M., Adldinger, M., Kossakovski, D., & Womann, M. (2013). Thermoelectric Generators From Aerospace to Automotive. *ATZ worldwide*, 115(9), 60-65.
- Rashid, Z., Nissimagoudar, A. S., & Li, W. (2019). Phonon transport and thermoelectric properties of semiconducting Bi₂Te₂X (X= S, Se, Te) monolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(10), 5679-5688.
- Rosnagel, S. M. (2003). Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(5), S74-S87.

- Rossnagel, S. M., Cuomo, J. J., & Westwood, W. D. (1990). Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition, and surface interactions. (*No Title*).
- Rowe, D., & Bhandari, C. (1995). Optimization of carrier concentration. *CRC Handbook of Thermoelectrics*.
- Sanzone, G., Yin, J., & Sun, H. (2021). Scaling up of cluster beam deposition technology for catalysis application. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 1-20.
- Sasaki, Y., & Takashiri, M. (2016). Effects of Cr interlayer thickness on adhesive, structural, and thermoelectric properties of antimony telluride thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 619, 195-201.
- Scherrer, H., & Scherrer, S. (2006). Thermoelectric properties of bismuth antimony telluride solid solutions. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, 27-12.
- Schumacher, C., Reinsberg, K. G., Akinsinde, L., Zastrow, S., Heiderich, S., Toellner, W., ... & Bachmann, J. (2012). Optimization of Electrodeposited p-Doped Sb₂Te₃ Thermoelectric Films by Millisecond Potentiostatic Pulses. *Advanced Energy Materials*, 2(3), 345-352.
- Shakouri, A., LaBounty, C., Abraham, P., Piprek, J., & Bowers, J. E. (1998). Enhanced thermionic emission cooling in high barrier superlattice heterostructures. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 545, 449.
- Shakouri, A., LaBounty, C., Abraham, P., Piprek, J., & Bowers, J. E. (1998). Enhanced thermionic emission cooling in high barrier superlattice heterostructures. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 545, 449.
- Sharma, S., & Schwingenschlögl, U. (2016). Thermoelectric response in single quintuple layer Bi₂Te₃. *ACS Energy Letters*, 1(4), 875-879.
- Shen, H., Lee, S., Kang, J. G., Eom, T. Y., Lee, H., & Han, S. (2018). Thickness dependence of the electrical and thermoelectric properties of co-evaporated Sb₂Te₃ films. *Applied Surface Science*, 429, 115-120.
- Snyder, G. J., & Toberer, E. S. (2008). Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 7(2), 105-114.
- Steiner, S., Khmelevskyi, S., Marsmann, M., & Kresse, G. (2016). Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered Fe 1– x Co x alloys. *Physical review B*, 93(22), 224425.
- Sung, J. H., Heo, H., Hwang, I., Lim, M., Lee, D., Kang, K., ... & Jo, M. H. (2014). Atomic layer-by-layer thermoelectric conversion in topological insulator bismuth/antimony tellurides. *Nano letters*, 14(7), 4030-4035.
- Takashiri, M., Tanaka, S., Hagino, H., & Miyazaki, K. (2014). Strain and grain size effects on thermal transport in highly-oriented nanocrystalline bismuth antimony telluride thin films. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 76, 376-384.
- Takashiri, M., Tanaka, S., Hagino, H., & Miyazaki, K. (2014). Strain and grain size effects on thermal transport in highly-oriented nanocrystalline bismuth antimony

- telluride thin films. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 76, 376-384.
- Tarancón, A. (2019). Powering the IoT revolution with heat. *Nature Electronics*, 2(7), 270-271.
- Thesberg, M., Pourfath, M., Kosina, H., & Neophytou, N. (2015). The influence of non-idealities on the thermoelectric power factor of nanostructured superlattices. *Journal of Applied Physics*, 118(22).
- Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., & O'quinn, B. (2001). Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 413(6856), 597-602.
- Vora-ud, A., Thaowonkaew, S., Khajonrit, J., Singsoog, K., Muthitamongkol, P., Chananonawathorn, C., ... & Seetawan, T. (2020). Rapid thermal annealing induced the c-axis (00 l) preferred orientation and the p-type thermoelectric properties of Bi-Sb-Te thin films. *Thin Solid Films*, 706, 138094.
- Wang, C., Sun, K., Fu, J., Chen, R., Li, M., Zang, Z., ... & Ouyang, J. (2018). Enhancement of conductivity and thermoelectric property of PEDOT: PSS via acid doping and single post-treatment for flexible power generator. *Advanced Sustainable Systems*, 2(12), 1800085.
- Wang, G., Zhu, X. G., Sun, Y. Y., Li, Y. Y., Zhang, T., Wen, J., ... & Xue, Q. K. (2011). Topological insulator thin films of Bi₂Te₃ with controlled electronic structure. *Advanced Materials*, 23(26), 2929-2932.
- Wei, Z., Wang, C., You, L., Zhao, S., Yang, K., Chen, H., ... & Chen, X. (2017). Significantly enhanced thermoelectric performance of Cu-doped p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ by a hydrothermal synthesis method. *RSC Advances*, 7(65), 41111-41116.
- Xu, B., Xia, Q., Ma, S., Zhang, J., Wang, Y., Li, J., ... & Yi, L. (2022). Enhanced thermoelectric properties of monolayer Sb₂Te₃ by Se-doping. *FlatChem*, 34, 100394
- Yang, L., Chen, Z. G., Dargusch, M. S., & Zou, J. (2018). High performance thermoelectric materials: progress and their applications. *Advanced Energy Materials*, 8(6), 1701797.
- Yang, L., Chen, Z. G., Dargusch, M. S., & Zou, J. (2018). High performance thermoelectric materials: progress and their applications. *Advanced Energy Materials*, 8(6), 1701797.
- Yazyev, O. V., Moore, J. E., & Louie, S. G. (2010). Spin polarization and transport of surface states in the topological insulators Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃ from first principles. *Physical review letters*, 105(26), 266806.
- Zhang, N., Liu, X., Lim, D. B. K., & Gong, H. (2020). A New Highly Conductive Direct Gap p-Type Semiconductor La_{1-x}Y_xCuOS for Dual Applications: Transparent Electronics and Thermoelectricity. *ACS applied materials & interfaces*, 12(5), 6090-6096.

- Zhang, Q., Liao, B., Lan, Y., Lukas, K., Liu, W., Esfarjani, K., ... & Ren, Z. (2013). High thermoelectric performance by resonant dopant indium in nanostructured SnTe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(33), 13261-13266.
- Zhang, Q., Wang, H., Liu, W., Wang, H., Yu, B., Zhang, Q., ... & Ren, Z. (2012). Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by resonant states of aluminium doping in lead selenide. *Energy & Environmental Science*, 5(1), 5246-5251.
- Zhang, Y., Feng, B., Hayashi, H., Chang, C. P., Sheu, Y. M., Tanaka, I., ... & Ohta, H. (2018). Double thermoelectric power factor of a 2D electron system. *Nature communications*, 9(1), 2224.
- Zhao, L. D., Lo, S. H., Zhang, Y., Sun, H., Tan, G., Uher, C., ... & Kanatzidis, M. G. (2014). Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *nature*, 508(7496), 373-377.
- Zhao, W., Liu, Z., Sun, Z., Zhang, Q., Wei, P., Mu, X., ... & Shi, J. (2017). Superparamagnetic enhancement of thermoelectric performance. *Nature*, 549(7671), 247-251.
- Zhong, Y., Zhang, L., Linseis, V., Qin, B., Chen, W., Zhao, L. D., & Zhu, H. (2020). High-quality textured SnSe thin films for self-powered, rapid-response photothermoelectric application. *Nano Energy*, 72, 104742.
- Zhou, M., Li, J. F., & Kita, T. (2008). Nanostructured AgPb m SbTe m+ 2 system bulk materials with enhanced thermoelectric performance. *Journal of the American Chemical Society*, 130(13), 4527-4532.
- Zhou, X., Yan, Y., Lu, X., Zhu, H., Han, X., Chen, G., & Ren, Z. (2018). Routes for high-performance thermoelectric materials. *Materials Today*, 21(9), 974-988.
- Zhu, T., Hu, L., Zhao, X., & He, J. (2016). New insights into intrinsic point defects in V2VI3 thermoelectric materials. *Advanced Science*, 3(7), 1600004
- Zhu, T., Liu, Y., Fu, C., Heremans, J. P., Snyder, J. G., & Zhao, X. (2017). Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials. *Advanced materials*, 29(14), 1605884
- Zhu, W., Deng, Y., Wang, Y., Luo, B., & Cao, L. (2014). Preferential growth transformation of Bi0. 5Sb1. 5Te3 films induced by facile post-annealing process: Enhanced thermoelectric performance with layered structure. *Thin Solid Films*, 556, 270-276.
- Zide, J. M. O., Vashaee, D., Bian, Z. X., Zeng, G., Bowers, J. E., Shakouri, A., & Gossard, A. C. (2006). Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in In 0.53 Ga 0.47 As/ In 0.53 Ga 0.28 Al 0.19 As superlattices. *Physical Review B*, 74(20), 205335.